

УДК: 549.31-027/497.17 Алшар/047.31

Оригинален научен труд  
Original scientific papers

## ИЗОТОПЕН СОСТАВ НА СУЛФУРОТ ВО СУЛФИДИТЕ ОД As-Sb НАОГАЛИШТЕ АЛШАР

Т. Серафимовски\*, Б. Боев\*, Ч. Мудриник\*\*

\* Рударско-геолошки факултет — Штип

\*\* Рударско-геолошки факултет — Белград

## ISOTOPIC COMPOSITION OF THE SULPHUR IN THE SULPHIDES FROM As — Sb DEPOSIT ALSHAR

T. Serafimovski\*, B. Boev\*, Č. Mudrinić\*\*

\*Faculty of Geology and Mining, Štip

\*\*Faculty of Geology and Mining, Belgrade

### АБСТРАКТ

Во трудов се прикажани резултатите од најновите испитувања на изотопниот состав на сулфурот во сулфидните минерали од основните рудни парагенези во As-Sb наоѓалиште Алшар. Испитувањата се извршени на мономинерални проби на антимонит, и тоа од различни генерации, потоа на реалтар, аурипигмент и маркасит.

Резултатите од извршените испитувања недвосмислено укажуваат дека сулфурот во сулфидните минерали од наоѓалиштето Алшар е од ендогено потекло. Опсегот на варијациите на  $bS^{34}$  се движи од граничите од +0.351 до -5.600 за антимонитите, од -1.640 до -3.770 за реалгарите и аурипигментите и -6.840% за маркаситот. Изотопниот состав на сулфурот во дел на антимонитите покажува мошне блиски вредности со метеористите, меѓутоа, во антимонитите од третата генерација и другите сулфидни минерали се забележува одредена фракционирања на сулфурот и неговото осетно избогатување со лесниот изотоп  $S^{34}$ . Ваквите обележја се карактеристични за нискотемпературните хидротермални наоѓалишта, во чија група спаѓа и третираното As-Sb Наоѓалиште Алшар. Сепак, добиените резултати покажуваат дека сулфурот, а веројатно и другите рудни метали во наоѓалиштето, водат од длабоките делови на земјината кора и горната обвивка.

то и почитувањето на изотопите на сулфурот е од посебно значење, бидејќи тие непосредно укажуваат на потеклото на овој елемент, а посредно даваат информации и за потекло на поголем број рудни метали и придржни елементи што учествуваат во градбата на хидротермалните наоѓалишта и наоѓалиштата од другите генетски типови. Имајќи предвид дека S-компонентата претставува еден од главните елементи коишто учествуваат во градбата на сулфидите, сулфатите и сулфосолите на хидротермалните наоѓалишта, испитувањето на изотопниот состав S несомнено може да даде корисни и значајни информации за изворот на рудните метали и нивната еволуција до мстото на нивното депонирање.

Од досегашните испитувања на изотопниот состав на S во поголем број хидротермални наоѓалишта во светот и кај нас, извршени од страна на JENSEN (1959), SAKAI (1968), ДРОВЕНИК (1970), ГРИНЕНКО (1974), ЧУХРОВ (1976), ЈАНКОВИЌ (1978), МУДРИНИК (1978), LONG ET AL. (1989), ANDREW (1989) и др., констатирано е дека во најголем број случаи изотопниот состав на сулфурот ( $\delta S^{34}$ ) е мошне близок до метеоритскиот, и обично со мал интервал на варијација од +6‰ до -4‰, што укажува дека сулфурот води потекло од длабоките хомогенизиранi делови на земјината кора и горната обвивка. Факционацијата на S, кој води потекло од овие подрачја, во различни pH и Eh услови и при високи температури, според Гриненко (1974), не доведува до поголем отклон од 10‰ за  $\delta S^{34}$  во однос на неговите содржини во метеоритите.

Цел на овој труд е преку испитување и проучување на изотопниот состав на S во главните сулфидни минерали од наоѓалиштето да се дојде до податоци за потекло на рудните метали во Алшарското наоѓалиште, што е од големо значење не само за правилното толкување на генезата на наоѓалиштето, туку и за оценката на потенцијалноста на одделните метали во оваа рудоносно подрачје.

#### ОПШТИ ГЕОЛОШКИ КАРАКТЕРИСТИКИ НА НАОЃАЛИШТЕТО

Алшарското рудно наоѓалиште на Sb, As и Tl е составен дел на Кожуфскиот руден реон, односно тоа е локализирано во периферните делови на оваа крупна металогенетска единица. Оруднувањето во наоѓалиштето Алшар е локализирано претежно вдолж контактот на алтерираните андезити и силифицираните варовници и доломити. Рудните тела се најчесто во форма на рудни столбови, неправилни гнезда и импрегнацији, формирани под дејство на хидротермалните рудоносни

метасоматски процеси. Рудната минерализација е создавана претежно во нискотемпературната ептермална фаза, и тоа на температура под  $200^{\circ}\text{Ц}$ , или во температурен дијапазон помеѓу  $190\text{-}130^{\circ}\text{Ц}$ . На создавањето на оруднувањето во наоѓалиштето Алшар му претходеле интензивни хидротермални алтерации на околните силикатни и карбонатни карпи. Најзастапени измени се силификацијата, доломитизацијата, аргилитизацијата и каолинизацијата.

Минералната асоцијација во наоѓалиштето ја сочинуваат антимонит, пирит, арсенопирит, маркасит, реалгар, аурипигмент, валентинит, сенармонтит и др. Покрај овие минерални видови, посебно минералошко и геохемиско обележје за Алшарското наоѓалиште е присуството на талиум, кој се појавува во неколку свои минерали: лорандит, врбант, регенит, никополит, пирерит, симонит, ребулит и др. Врз база на содржината на талиум, Алшар е единствено наоѓалиште во светот. Иако концентрацијата на Tl во наоѓалиштето е променлива, сепак таа во просек изнесува околу 0.1% Tl, а во оделни делови достигнува и до 0.35 Tl. Покрај талиум, во наоѓалиштето Алшар се утврдени и интересни содржини на злато. (2.5 гр/тон), кое во денешни услови е предмет на пробни истражувања. Сето ова укажува дека наоѓалиштето Алшар има полиметаличен карактер и претставува раритет во поглед на минералната и геохемиската асоцијација.

#### ДОБИЕНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Испитувањето на изотопниот состав на сулфурот во наоѓалиштето Алшар е извршено на главните сулфидни минерали од основните рудни парагенези. Испитувани се мономинерални проби на кристални индивидуи на антимонит, реалгар, аурипигмент и маркасит. Најголем број на проби се формирани од антимонитите, земени од различни рудни тела (жични и метасоматски) и од различни генерации. Посебно внимание при изборот на пробите е посветено на крупно-прачкастите кристални антимонити, кои се создавани вдолж слободните пукнатински простори во услови на релативно мирен режим на кристализација од високо издиференцираните хидротермални раствори.

Испитувањата на изотопниот состав на S во сулфидните минерали од наоѓалиштето Алшар се извршени во лабораториите на институтот ИГЕМ – Москва, а добиените резултати од спроведените испитувања се прикажани на Табела I.

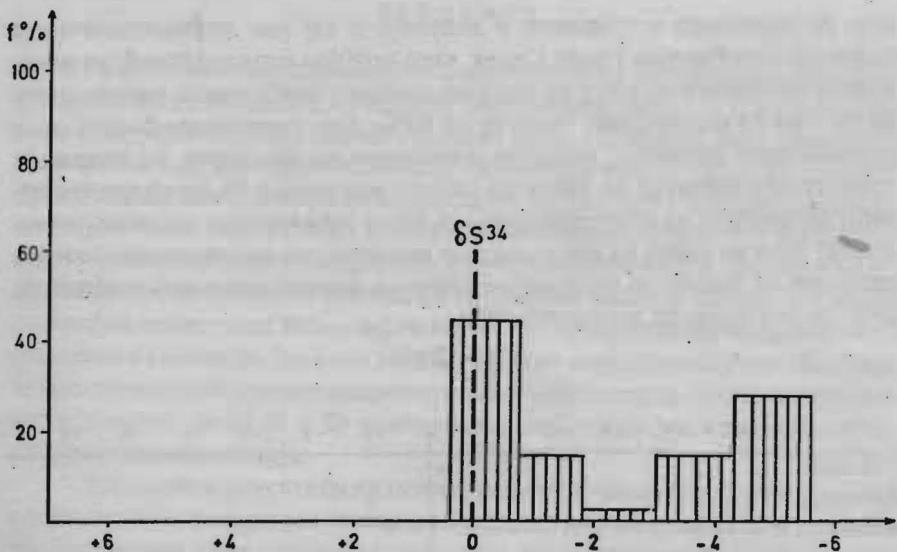
**ТАБЕЛА I Изотопен состав на сулфурот во сулфидните минерали од наоѓалиштето Алшар**

**TABLE I Isotopic composition of sulphur in the sulphide minerals from Alshar deposit**

Ред. број	Проба	Минерал	$\delta S^{34}/\text{‰}$	Варијација $S^{34}/\text{‰}$
1.	14564	antimonit	+0.351	
2.	14565	antimonit	-0.337	
3.	14566	antimonit	-0.419	
4.	14567	antimonit	-4.728	+0.351 do -5.601
5.	14568	antimonit	-5.600	
6	14569	antimonit	-1.750	
7.	14571	antimonit	-5.220	
8.	14576	antimonit	-3.560	
9.	14572	realgar	-1.640	-1.640 do -3.770
10.	14573	realgar	-3.770	-
11.	14574	auripigm.	-3.690	-
12.	14570	markasit	-6.840	

Од приложената табела се гледа дека резултатите од извршените испитувања на изотопниот состав на сулфурот во сулфидните минерали од наоѓалиштето Алшар, јасно укажуваат дека сулфурот во оваа наоѓалиште е од ендогено потекло, а неговите извори како и изворите на другите рудните метали, водат најверојатно потекло од длабоките хомогенизиранi делови на земјината кора на горната обвивка.

Опсегот на варијациите на  $\delta^{34}\text{S}$  во испитуваните сулфидни минерали се движи во границите од +0.351 до -5.600 за антимонитите, од -1.640 до -3.77% за реалгарите и аурипигментите и -6.840% за маркаситот. Иако се евидентни одредени отстапувања во однос на изотопниот состав на S во метеоритите, сепак во ниту еден од испитуваните сулфидни минерали во наоѓалиштето вредноста на  $\delta^{34}\text{S}$  не го поминува опсегот од 10194, што ги означува границите на подрачјето на ендогеното потекло на сулфурот и другите метали. Ова јасно се гледа и од приложениот хистограм на распределбата на сулфурот на сулфидните минерали од наоѓалиштето Алшар (Сл. 1), каде што во над 40% од испитуваните примероци изотопниот состав на S е мошне близок со метеоритскиот, додека кај еден дел од испитуваните минерали постојат и одредени отстапувања коишто се рефлектираат исклучиво во десното негативно поле на хистограмот.



Сл. 1. Хистограм на распределба на  $\delta S^{34}$  во сулфидните минерали од наоѓалиштето

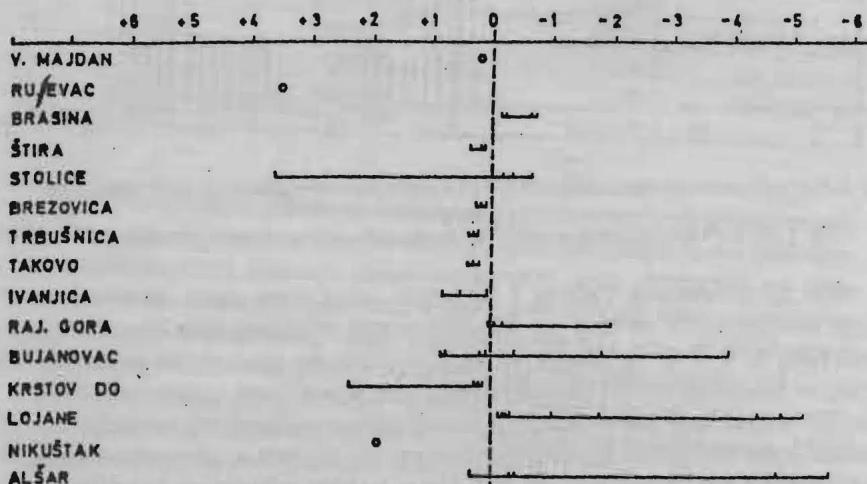
Алшар

Fig. 1. Histogram of distribution of  $\delta S^{34}$  in the sulphide minerals from Alshar deposit

Од приложената Табела I се гледа исто така, дека изотопниот состав на сулфурот во дел од испитуваните антимонити (проби под реден број 1, 2, 3 и 4), покажува мошне близки вредности во метеоритските. Меѓутоа, во антимонитите од подоцнежните генерации (проба бр. 5, 7 и 8) и другите сулфидни минерали, а особено кај маркаситот, се забележува одредена фракционација кај саулфурот и неговото осетно збогатување со лесниот изотоп  $S^{32}$ . Овие појави веројатно делумно се поврзани за промените на температурниот градиент при создавањето на одделни минерални видови, или тие се последица на миграцијата на хидротермалните раствори од оддалечените извори и средината низ која поминувале овие рудоносни флуиди. Ваквите обележја се карактеристични за нискотемпературните хидротермални наоѓалишта, што може да се види и од дадениот дијаграм на варијација на изотопниот состав на сулфурот во антимонитите од одделните Sb и As-Sb наоѓалишта во Српско-македонската металогенетска провинција (СЛ. 2). Збогатувањето со лесниот изотоп  $S^{32}$  е посебно изразено кај биметаличните (As-Sb) наоѓалишта, и тоа во прв ред Алшар и Лојане. Истото е согледливо и кај некои монометалички (чисто антимонски) наоѓалишта, како

што се Бујановац и Столица, а делумно и кај нас полиметаличките (наоѓалиште Раичева Гора). Сепак, како што тоа илустративно ги покажуваат резултатите, ниту во едно од горните наоѓалишта варијациите на  $\delta S^{34}$  не го поминуват опсегот од 10‰. Ова укажува на фактот дека рудоносните раствори, односно изотопите на сулфурот, го задржале хомогениот карактер во текот на својата миграција од примарните извори од местото на кристализацијата. Исто така ваквите вредности укажуваат дека во текот на движењето и еволуцијата на хидротермалните раствори не дошло до позначајно мешање, асимилација или мобилизација на сулфурот од земјината кора.

$\delta S^{34}$



Сл. 2. Варијација на изотопниот состав на сулфурот на антимонитите од поедините наоѓалишта во СММП (Мудриниќ, 1978)

Fig. 2. Variation of the isotopic composition of sulphur in antimonites from individual deposits in SMMP (Mudrinic, 1978)

Сите овие податоци одат во прилог на констатацијата дека сулфурот, а веројатно и другите рудни метали во наоѓалиштето Алшар, се отекло ендогено потекло, а нивните извори се поврзуваат за длабоките делови на земјината кора и главната обвивка. Ова е во согласност со податоците што ги изнесуваат Јовановиќ и Петковиќ (1974), како и Мудриниќ, дека изборот на Sb, As и другите рудни метали во Српско-македонската металогенетска провинција е најверојатно граничното подрачје горна обвивка – континентална кора.

## ЗАКЛУЧОК

Резултатите од извршените испитувања на изотопниот состав на сулфурот во сулфидните минерали (антимонит, реалгар, аурпигмент и маркасит) од Sb-As наоѓалиште Алшар јасно укажуваат дека сулфурот, а веројатно и другите рудни метали, се од ендогено потекло. Во над 40% од испитуваните примероци изотопниот состав на S е мошне близок со метеоритскиот. Меѓутоа, во дел од антимонитните и другите сулфидни минерали се забележува одредена фракционација на S и негово осетно збогатување со лесниот изотоп  $S^{32}$  кај испитуваните минерали не го поминува опсегот од 10%, кој ги означува границите на подрачјето на ендогеното потекло. Ваквите отстапувања се карактеристично обележуваат за нискотемпературните хидротермални наоѓалишта, што е потврдено врз примерот на As-Sb и Sb наоѓалиште во Српско-македонската метаболгениетска провинција.

Добиените резултати од испитувањата не само што ја потврдуваат изнесената претпоставка за ендогеното потекло на сулфурот и другите рудни метали, туку тие покажуваат дека нивното потекло е поврзано за релативно хомогенизираните извори во длабоките делови на земјината кора и горната обвивка, при што процесите кои што довеле до формирање на одделните сулфидни парагенези веројатно се одиграле во услови на релативно тесен температурен градиент.

## SUMMARY

### ISOTOPIC COMPOSITION OF THE SULPHUR IN THE SULPHIDES FROM AS — SB DEPOSIT ALSHAR

T. Serafimovski\*, B. Boev\*, Č. Mudrinić\*\*

\*Faculty of Geology and Mining, Štip

\*\*Faculty of Geology and Mining, Belgrade

This work deals with the results of the latest investigations of the isotopic composition of sulphur in the sulphide minerals from the basic ore parageneses in As — Sb deposit Alshar. Investigations were made on monomineral assays of antimonite of different generations, then on realgar, auripigmentum and marcasite.

The results of these investigations undoubtedly show that the sulphur in the sulphide minerals from Alshar deposit is of endogene origin.

The span of variations of  $\delta S^{34}$  is within the limits of +0.35 to -5.600 for the antimonites, from -1.640 to -3.770 for the realgars and auripigmentites and -6.840‰ for the marcasite. This isotopic composition of sulphur in part of the antimonites shows very close values with the meteoric ones, but in the antimonites of the third generation and the other sulphide minerals certain fractionation of the sulphur and its significant enrichment in the light isotope  $S^{32}$  can be seen.

Such features are characteristic for low temperature hydrothermal deposits, where the examined As — Sb deposit Alshar belongs to.

Nevertheless, the results obtained show that sulphur, and most probably the rest of the ore metals in the deposit, originate from the deep parts of the Earth's crust and the upper mantle.

#### ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- ANDREW, A., HEINRICH, C., WILKINS, R. and PATTERSON, D. (1989), Sulfur Isotope Systematics of copper ore formation at Mount Isa, Australia. *Econom. Geol.*, Vol. 84, N. 6, pp. 1614-1627.
- БОЕВ, Б. ИВАНОВ, Т., СЕРАФИМОВСКИ, Т., (1991), Оцена на потенцијалноста на Тl-минерали во наоѓалиштето Алшар. Во макропроектот „Употреба на талиумовите минерали како детектор на неутрираното со по потекло од Сонцето, Скопје
- ГРИНЕНКО, А. В., ГРИНЕНКО, Н. Л., (1974), Геохимия изотопов серы. Издательство „Наука”, Москва
- DROVENIK, M., LESKOVŠEK, H., PEZDIĆ, I. (1970), Izotopska sestava žvelpa v sulfidih nekaterih jugoslovenskih rudnišč. Rudarsko-metalurški zbornik, Qubqana
- JENSEN, M. L. (1959), Sulfur isotopes and hydrothermal mineral deposits. *Econom. Geol.* 54, N-3
- LONG, J., EASTOE, C., (1989), Stable isotope studies of sulfates and sulfides in the Mineral Park porphyry Cu-Mo system, Arizona. *Econom. Geol.* Vol. 84, N-3, pp. 650-663
- МУДРИНИЋ, Ч., (1978), Геохемијске карактеристике Sb-As асоцијација у српско-македонској металогенетској провинцији. Докторска дисертација, Београд
- SAKAI, H., (1968), Isotopic properties of sulfur compound in hydrothermal processes. *Geoh. J.* 2, N-1
- СЕРАФИМОВСКИ, Т., (1990), Металогенија на зоната Леше-Халкидик. Докторска дисертација, Штип
- СМИРНОВ, В. И., (1976), Еволюция источников минерального вещества ендогенных рудных месторождений в истории развития земной коры. Изд. „Наука”, Москва
- ТУГАРИНОВ, А., (1976), Изотопы и источники рудного вещества. Во зборникот „Источники рудного вещества ендогенных месторождений“. Изд. „Наука”, Москва
- WHITE, D. E. (1965), Metal contents of some geothermal fluids. V. kn. Kon. prob. postmag. rud., Praha