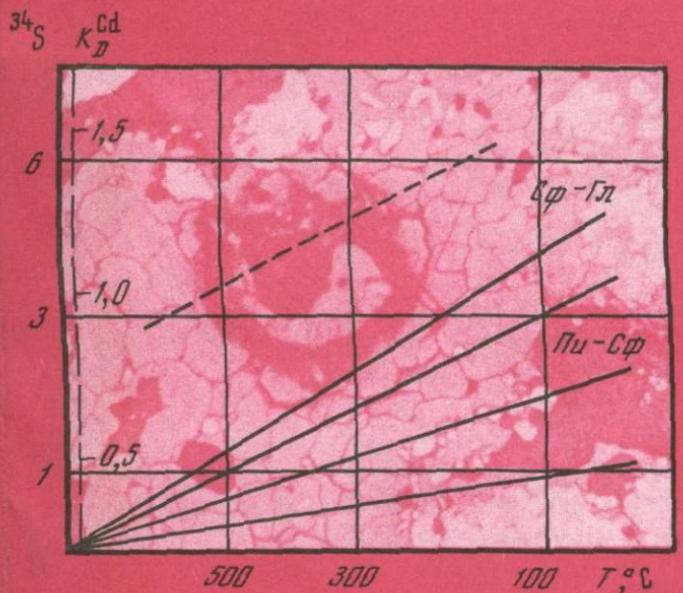


Академия наук
СССР



МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ СУЛЬФИДОВ И ИХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ



Издательство · Наука ·



Академия наук СССР

Институт геологии рудных
месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ СУЛЬФИДОВ И ИХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

3446



Издательство
«Наука»
Москва
1980



В книге излагаются новые данные о методах исследования рудных минералов и их парагенезисов и условиях их образования. Приводятся результаты детального изучения различными методами (атомно-абсорбционный, количественный спектральный, лазерный спектральный, микрорентгеноспектральный, массспектрометрический и др.) распределения микропримесей и изотопов серы в существующих сульфидах (сфалерит, галенит, пирротин, пирит, халькопирит) в свинцово-цинковых и колчеданных месторождениях. Показано использование коэффициентов распределения микропримесей и фракционирования изотопов серы для выяснения температур рудообразования. На примере свинцово-цинковых и золоторудных месторождений рассмотрено значение текстур руд, как показателей условий формирования минеральных парагенезисов.

Ответственный редактор

В.В. ДИСТЛЕР

ПРЕДИСЛОВИЕ

Детальное изучение рудообразующих минералов и текстурных соотношений слагаемых ими минеральных агрегатов является основой для установления парагенетических ассоциаций минералов и выяснения условий их образования в рудных месторождениях.

Впервые это направление в Советском Союзе начал развивать академик А.Г. Бетехтин. Им была опубликована серия статей, посвященных определению понятий и классификации текстур и структур руд, парагенезису рудных минералов и их генерациям и последовательности и условиям их образования. Работы, посвященные проблеме парагенезисов руд, обобщены А.Г. Бетехтиным в коллективной монографии "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях". Лабораторией минерографии ИГЕМ, организованной А.Г. Бетехтиным 40 лет тому назад, были опубликованы коллективные монографии "Текстуры и структуры руд" и "Структурно-текстурные особенности эндогенных руд", в которых пересмотрены принятые ранее критерии возрастных соотношений минералов в рудах, впервые охарактеризованы признаки метакристаллов рудных минералов, дана интерпретация структур и текстур различных типов эндогенных месторождений, позволившая установить последовательность образования минеральных ассоциаций и закономерности их пространственного распределения в месторождениях.

В течение двух последних десятилетий коллектив лаборатории минерографии продолжал в своих исследованиях развивать направления, созданные А.Г. Бетехтиным, применительно к отдельным группам эндогенных сульфидных месторождений цветных металлов — медно-никелевых, колчеданно-полиметаллических, свинцово-цинковых, отчасти золоторудных. Значительное внимание уделялось методическим вопросам — оптическим исследованиям рудообразующих минералов, установлению новых минеральных видов и их детальному изучению, привлечению новых методов к исследованию минерального вещества.

Настоящий сборник составлен в основном сотрудниками лаборатории минерографии при участии сотрудников аналитических лабораторий ИГЕМ АН СССР. Цель сборника — показать на большом фактическом материале возможности новых методов определения условий образования парагенезисов рудных минералов. Для оценки температур образования парагенезисов используются коэффициенты распределения микроэлементов и изотопов серы между существующими сульфидами. Впервые проведено изучение изотопного состава углерода и серы газожидких включений сосуществующих сфалерита и галенита, позволяющее судить о равновесности кристаллизации этих сульфидов. Излагаются результаты применения лазерного микроспектрального, микрорентгеноспектрального и химико-спектрального анализов рудообразующих минералов для изучения их состава в последовательно кристаллизующихся парагенезисах. На основе оригинального материала рассматривается значение текстур руд как показателей формирования минеральных парагенезисов.

А.Д. ГЕНКИН, И.В. БАСАЛАЕВА, М.Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ,
Л.П. НОСИК, О.Н. ЗАОЗЕРИНА, Р.В. КОРТМАН,
В.Д. СИДЕЛЬНИКОВА, Н.В. ТРОНЕВА, Т.Н. ШАДЛУН

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, МАРГАНЦА, СЕЛЕНА
И ИЗОТОПОВ СЕРЫ
В СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ГАЛЕНИТЕ И СФАЛЕРИТЕ
ИЗ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Исследование состава сосуществующих минералов давно применяется для определения физико-химических параметров их формирования. Проведенные в последнее время экспериментальные работы позволяют распространить эти исследования и на сосуществующие рудные минералы. Наиболее широкое развитие получило экспериментальное изучение температурной зависимости распределения микроэлементов [19, 1, 2, 3, 4] и изотопов серы [29, 26, 21, 23, 20] в равновесных парах сульфидных минералов. Использование результатов этого изучения позволяет проводить оценку температурных условий формирования рудообразующих сульфидов.

Объектами исследования в нашей работе стали галенит и сфалерит, являющиеся главными рудообразующими минералами свинцово-цинковых месторождений и широко распространенные в ряде рудных месторождений других типов. Выбор галенита и сфалерита определился экспериментальными данными по распределению кадмия, марганца и селена и изотопов серы в этих двух сокристаллизующихся минералах. Для изучения были взяты галенит-сфалеритовые пары из большого количества отечественных и зарубежных свинцово-цинковых месторождений, существенно различающихся геологическим положением и условиями образования.

Парагенетические ассоциации, соотношения с другими рудными минералами и степень однородности галенита и сфалерита устанавливались путем детального, просмотра полированных штуков и шлифов руд.

Кроме микроскопического, при изучении галенита и сфалерита были использованы еще следующие методы анализа:

- 1) количественный и полукачественный спектральный анализ (аналитик Р.В. Кортман);
 - 2) микрорентгеноспектральный анализ (аналитик Н.В. Тронева);
 - 3) атомно-абсорбционный анализ (аналитик И.В. Басалаева);
 - 4) флуорометрический анализ селена (аналитик В.Д. Сидельникова);
 - 5) изотопный анализ (аналитик Л.П. Носик).
- Отбор монофракций галенита и сфалерита для анализов осуществлялся путем дробления образцов до фракции $-0,5+0,25$ мм с по-

следующим отделением нерудных минералов, а затем разделением галенита и сфалерита электромагнитом и тяжелыми жидкостями. Из полученных концентратов галенит и сфалерит тщательно отбирались вручную под бинокулярной лупой.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИПОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Изучение существующих галенита и сфалерита проводилось на образцах из свинцово-цинковых месторождений – представителей известных генетических типов: скарновых; жильных в алюмосиликатных породах, метасоматических в карбонатных породах и пластовых или стратиформных месторождений спорного генезиса [16]. Такой выбор объектов объяснялся различием условий, в том числе и температур формирования главных рудообразующих минералов этих месторождений. К наиболее высокотемпературным обычно относятся скарновые свинцово-цинковые месторождения, среднетемпературным – жильные и низкотемпературным – месторождения стратиформного типа, залегающие в карбонатных породах.

Скарновые свинцово-цинковые месторождения. Представлены месторождениями СССР (Верхний рудник, Приморский край; Курусайское, Канджольское, Янгиканское, Узбекская ССР и Таджикская ССР) и зарубежными: СФРЮ (Трепча) и CPP (Бая-де Арьеш). Они характеризуются сходными геологическими условиями залегания, однотипными формами рудных тел и минеральным составом. Руды залегают на контакте известняков или мраморов с алюмосиликатными породами: интрузивными (Курусайское, Канджольское, Янгиканское), эфузивными (Верхний рудник, Трепча, Бая-де Арьеш). Рудные тела имеют неправильные, часто столбо-трубо-линзообразные, реже жилообразные формы. Жилообразные рудные тела развиты главным образом в алюмосиликатных породах. Характерной особенностью месторождений является тесная ассоциация сульфидных руд со скарнами. Главными сульфидными минералами месторождений являются сфалерит и галенит, второстепенными – пирротин, пирит, халькопирит, арсенопирит и блеклая руда. В рудах отдельных месторождений отмечаются сульфосоли висмута и серебра. Для большинства месторождений типична поздняя минерализация в пустотах выщелачивания во вмещающих карбонатных породах и скарнах. Последовательность отложения минеральных ассоциаций в целом однотипна. Сульфидному процессу предшествовало скарообразование. Ранние сульфиды – пирит, пирротин и арсенопирит – отлагались, интенсивно замещая скарны. Галенит и сфалерит кристаллизовались одновременно (Верхний рудник, Трепча), по всей вероятности, в равновесных условиях, и представляют единую парагенетическую ассоциацию.

В рудах Курусайского, Канджольского, Янгиканского месторождений и месторождения Бая-де Арьеш галенит и сфалерит отлагались последовательно, о чем свидетельствуют признаки замещения, коррозии, пересечения сфалерита галенитом.

При формировании рассматриваемых месторождений рудный процесс завершался образованием кварцевых и кальцитовых прожилков, друз, скоплений, несущих бедную вкрапленность сульфидов.

Жильные свинцово-цинковые месторождения. В данную группу вошли месторождения, залегающие в интрузивных (Садонское, Згидское - СССР), вулканогенных (Замбаракское, Квайсинское, Шаумянское - СССР, Маджарово - НРБ) и метаморфизованных породах (Шумачевский Дол, Джурково - НРБ). Рудные тела представлены жилами, реже линзами и прожилково-вкрапленными зонами. Жильными минералами в рудах являются кварц, кальцит, сидерит и другие карбонаты, в ряде случаев (Маджарово, Замбаракское) распространены также и барит. Среди сульфидов главными являются пирит, сфалерит и галенит.

В приуроченных к интрузивным породам месторождениях развиты также пирротин, магнетит, а в залегающих в вулканогенных породах - халькопирит, блеклая руда, сульфосоли меди, висмута, свинца, серебра. В рудах Шаумянского месторождения наряду со сфалеритом и галенитом относительно широко развиты tellуриды свинца, висмута, серебра и золота. Жильные месторождения в метаморфизованных породах характеризуются сравнительно простым минеральным составом сульфидных руд, в которых, кроме сфалерита и галенита, в небольших количествах отмечаются арсенопирит, пирит, халькопирит, блеклая руда.

Месторождения имеют сходную последовательность формирования руд. В ранние периоды минералообразования отлагались пирит и арсенопирит, пирротин (Садонское), в последующие - сфалерит и галенит. Медная минерализация либо предшествовала отложению галенита и сфалерита (Шаумянское, Маджарово), либо завершала рудный процесс (Замбаракское). Поздние кварц-кальцитовые, иногда с баритом, образования характерны для всех месторождений. Во всех месторождениях галенит, как правило, замещает сфалерит и развивается по сфалериту в виде прожилков. Большинство авторов считают, что сфалерит и галенит кристаллизовались в одну стадию минерализации и что эти минералы относятся к одной парагенетической ассоциации.

Свинцово-цинковые месторождения в карбонатных породах. Типичные метасоматические месторождения (Благодатское, Кадаинское, Восточное Забайкалье - СССР) и стратиформные месторождения спорного генезиса (Миргалимсайское, Сарданское, рудопроявление Выхма, Центральная Эстония - СССР; Седмочисленцы - НРБ; месторождения Верхней Силезии - ПНР) приурочены к доломитам или доломитизированным известнякам и различаются по форме рудных тел и минеральному составу руд. В месторождениях Восточного Забайкалья рудные тела имеют линзовидные, жилообразные и трубообразные формы, неправильные метасоматические залежи отмечаются на Сарданском месторождении. Для стратиформных месторождений (Седмочисленцы, Верхней Силезии, Миргалимсайское и рудопроявление Выхма) характерны формы пластообразных и линзооб-

разных рудных тел. Главными нерудными минералами являются доломит, кальцит, местами барит (Седмочисленицы, Миргалимсайское), антраксолит (Сарданское), кварц находится в резко подчиненном количестве. Из рудных минералов наиболее распространены сфалерит и галенит, количественные соотношения которых различны.

В месторождениях метасоматического типа сульфиды свинца и цинка присутствуют в рудах примерно в равных количествах. Для этих месторождений типично широкое развитие сульфоантимонидов свинца, пирита и арсенопирита и то, что отсутствуют медьсодержащие минералы. Сарданское месторождение – преимущественно сфалеритовое, Миргалимсай – свинцовое. Месторождение Седмочисленицы отличается от других тем, что в нем развита медная и ртутная минерализация, а в рудах месторождений Верхней Силезии развиты сульфоарсениды свинца. Схема последовательности минералообразования в метасоматических месторождениях близка к таковой в месторождениях жильного и скарнового типа.

Формирование рудных тел начинается с отложения сульфидов железа, затем отлагаются сульфиды цинка и свинца и заканчивается кристаллизацией сульфосолей. В отличие от типичных метасоматических месторождений в стратiformных месторождениях в ранние периоды формировались галенит–сфалеритовые руды, а в последующие – происходило образование медных минералов и сульфосолей свинца и серебра. Хотя, по литературным данным, во всех месторождениях и указывается одновременное образование сфалерита и галенита, нами установлены признаки разновременной кристаллизации этих минералов. В рудах Благодатского месторождения сфалерит и галенит отлагались в разные стадии [8] из различных по составу растворов. На разновозрастное образование этих сульфидов указывают признаки интенсивной коррозии сфалерита галенитом, сопровождающейся переотложением сфалерита и регенерацией его зерен, новообразования на границе зерен или агрегатов сфалерита и галенита. Отмечаются также изменения в составе поздних генераций сульфида цинка (обеднение железом, оловом, медью) и унаследованность галенитом ряда элементов–примесей (медь, олово), характерных для сфалерита.

В рудах других свинцово–цинковых месторождений, залегающих в карбонатных породах, также наблюдаются признаки последовательного отложения сфалерита и галенита. Как правило, галенит сечет, замещает, кородирует сфалерит, нарастает на его агрегаты.

Среди месторождений, руды которых также в достаточных количествах содержат сфалерит и галенит, нами исследованы эти сульфиды из жильных месторождений вольфрама, золота (Холтосонское, Кочбулакское, Дарасунское – СССР) и меди (Вырли Бряг – НРБ). Эти месторождения залегают в различных по составу и возрасту породах и представлены многочисленными кварцевыми жилами, в которых кварц–кальцит–сульфидная минерализация проявилась позже формирования кварцевых жил с вёдущим металлом. Просмотр полированных шлифов руд этих месторождений, представленных галенит-

сфалеритовой ассоциацией, показал, что сфалерит, как правило, отлагался раньше галенита, о чем свидетельствуют признаки замещения сфалерита галенитом, наличие коррозионных границ, прожилков, кайм галенита вокруг сфалерита.

Таким образом, рассмотрение возрастных соотношений существующих сфалерита и галенита в свинцово-цинковых рудах и месторождениях других металлов показало, что в большинстве случаев (независимо от типа месторождений) образование сфалерита предшествовало отложению галенита, на что указывают различные признаки замещения одного минерала другим. Исключение представляют некоторые скарновые и метасоматические месторождения в карбонатных породах, в которых в отличие от других месторождений развиты две одинаковые по составу, но различные по времени выделения галенит-сфалеритовые ассоциации. Именно в ранней галенит-сфалеритовой парагенетической ассоциации соотношения сульфидов свинца и цинка таковы, что можно говорить об одновременной кристаллизации этих минералов.

В процессе микроскопического изучения сфалерит-галенитовой пары наряду с установлением возрастных соотношений этих минералов была выявлена степень однородности сфалерита и галенита и характер распределения в них микровключений. Сфалерит обычно содержит включения различных по составу минералов, которые могут быть представлены двумя типами. Первый тип включений обусловлен микросрастаниями сфалерита с ранними и поздними, а также находящимися с ним в парагенезисе минералами. Эти включения представлены нерудными минералами (кварц, доломит, кальцит, гемденбергит и др.) и различными сульфидами (пирит, арсенопирит, пирротин, галенит, халькопирит, блеклая руда, станин, сульфосоли свинца и др.). Ко второму типу включений относится эмульсиевидная вкрапленность халькопирита, пирита, станинина, пирротина, наблюдающаяся в сфалерите в виде продуктов распада твердых растворов или структур замещения. Эмульсиевидные включения халькопирита и пирротина характерны для сфалерита скарновых и жильных месторождений, в том числе и вольфрамовых, а пирита и станинина — для сфалерита метасоматических месторождений Восточного Забайкалья. В стратиформных свинцово-цинковых месторождениях сфалерит почти не содержит включений сульфидов, но часто наблюдаются зернистые срастания его с нерудными минералами.

Оба типа включений устанавливаются и в галените, хотя просмотр шлифов показал, что количество включений в галените значительно меньше, чем в сфалерите. В большинстве месторождений минералы-включения в галените первого типа представлены пиритом, сфалеритом, халькопиритом, сульфосолями свинца и висмута, т.е. теми сульфидами, которые он замещает или которыми замещается сам в процессе кристаллизации. Часто галенит наблюдается в срастании с кварцем, кальцитом, доломитом. Обильные включения сульфосолей свинца отмечаются в галените из метасоматических месторождений Восточного Забайкалья, включения серебросодержащих и

висмутовых минералов наблюдаются в галените из жильных (Замбаракское) и скарновых (Трепча) месторождений. Галенит из стратиформных месторождений почти не содержит включений. Минералы-включения второго типа довольно редки для галенита. В единичных случаях (Благодатское, Замбаракское месторождения) галенит содержит включения других минералов в виде продуктов распада твердого раствора.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В СФАЛЕРИТЕ И ГАЛЕНИТЕ

Изучение элементов-примесей в сфалерите и галените проводилось методом количественного спектрального анализа, специально разработанным для отдельных сульфидов А.С. Дудыкиной и в дальнейшем усовершенствованным Р.В. Кортман (спектральная лаборатория ИГЕМ АН СССР).

Сфалерит. Наиболее характерными постоянно присутствующими микропримесями в сфалерите являются кадмий, марганец, железо, медь, олово, мышьяк, серебро, свинец (фиг. 1). К элементам-примесям, встречающимся не во всех образцах, относятся индий, сурьма, галлий, германий, кобальт, молибден, висмут, титан, ртуть. Пределы содержаний перечисленных элементов колеблются в зависимости от типа месторождений. Значительная часть примесей (Cd, Mn, Ag, Hg, Ga, Ge, In, частично Fe, и др.) входит в состав сфалерита изоморфно. Меньшее число элементов (Fe, Cu, Sn, Pb, As), по-видимому, связано с включениями в сфалерите других сульфидов, которые находятся либо в срастаниях с ним, либо в виде продуктов распада твердого раствора.

Кадмий постоянно присутствует в сфалерите, но содержания его существенно варьируют (от 0,03 до 1,0%). Наиболее кадмиеносные сфалериты установлены в рудах типично жильных месторождений Маджарово, Замбаракское, Шаумянское, Кочбулакское, Холтосонское. Невысокие содержания кадмия (до 0,3%) наблюдаются обычно в сфалерите из месторождений, залегающих в карбонатных породах. Некоторое исключение представляют Сарданское месторождение иrudопроявление Выхма. Самые низкие содержания кадмия присущи сфалериту из скарновых месторождений.

Содержание марганца в сфалерите варьирует в широком диапазоне (от 0,0002 до 1,4%). Наиболее высокие содержания марганца типичны для сфалерита скарновых (от 0,3 до 1,0%) и некоторых жильных месторождений (0,2-0,3%) - Замбаракское, Шаумянское, Кочбулакское, Маджарово. Низкие содержания марганца наблюдаются в сфалерите из месторождений в карбонатных породах (Сарданское, Верхней Силезии ирудопроявление Выхма).

Из других изоморфных примесей в сфалерите следует отметить серебро, содержание которого колеблется от 0,0005 до 0,07%. Содержания серебра (0,04-0,07%) отмечаются в сфалерите из месторождений Благодатское, Сарданское, Квайсинское, Кочбулакское.

Такие элементы, как In, Ga, Ge, Co, Mo, Ti, Hg, присутствуют не во всех сфалеритах. Содержания их низкие — тысячные и десятитысячные доли процента, редко 0,03%.

К числу элементов-примесей, наличие которых в сфалерите связано как с минералами-включениями, так и с изоморфным вхождением следует отнести Fe, Cu, Sn, As. Высокие содержания железа (от 3 до 16%) получены в сфалерите из скарновых, жильных и некоторых метасоматических месторождений, где сфалерит находится в ассоциации с пиритом или пирротином. Маложелезистый сфалерит (0,3—0,8% Fe) характерен для руд стратиформных месторождений.

Медь, олово и мышьяк в сфалерите частично связаны с включениями халькопирита, блеклой руды и станинина, частично изоморфные. Содержания элементов колеблются и составляют меди от 0,005 до 0,05%, олова от 0,0002 до 0,5% (Благодатское месторождение), мышьяка — от 0,001 до 0,3% (Кандольское, Благодатское и др., см. фиг. 1).

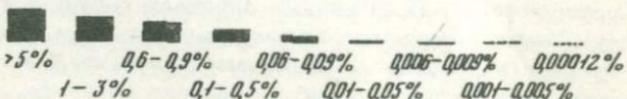
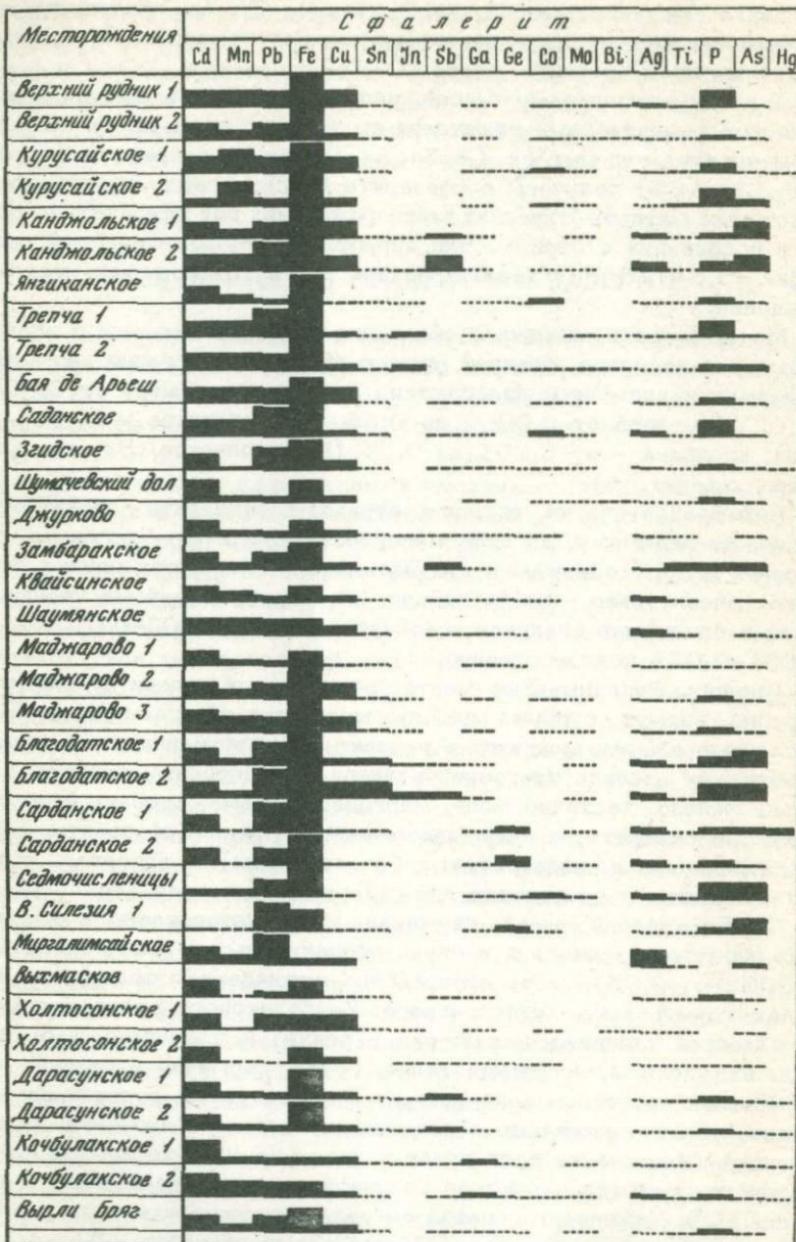
Нахождение свинца, висмута, сурьмы в сфалерите следует отнести, по-видимому, за счет минералов-включений — галенита, сульфосолей и др., содержащих эти элементы. Количество свинца варьируют значительно — от 0,005 до 3%, висмут и сурьма наблюдаются в единичных анализах в количествах — 0,0002—0,007%, 0,001—0,05% соответственно.

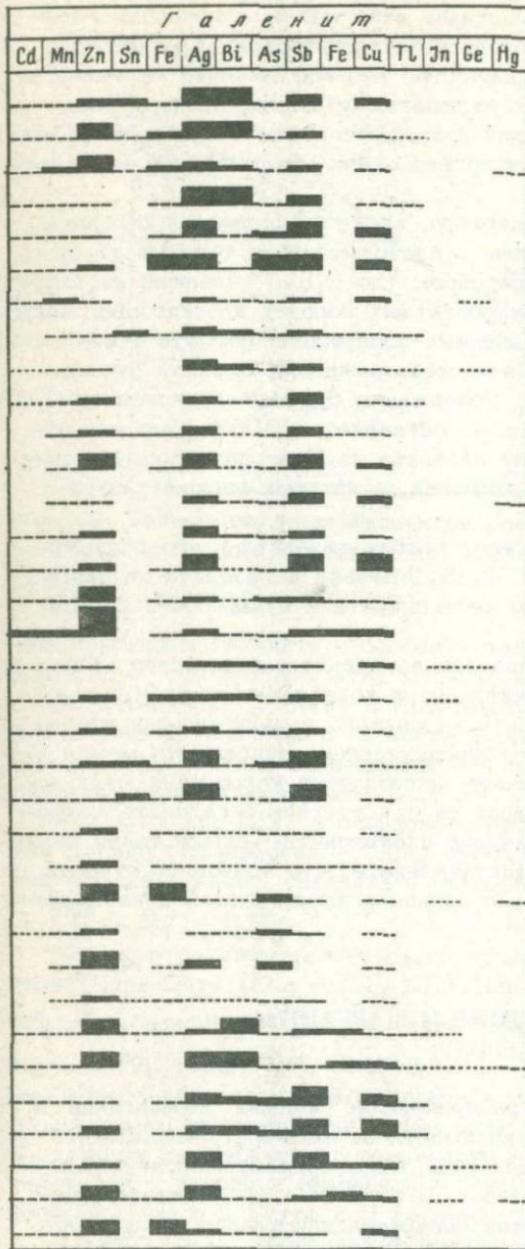
Галенит. Типичными элементами-примесями галенита являются серебро, висмут, сурьма, мышьяк, медь, кадмий и марганец. Перечисленные элементы входят в галенит изоморфно иногда связаны с продуктами распада твердого раствора и минералами-включениями. Цинк, железо, частично медь, марганец, сурьма, мышьяк присутствуют в галените за счет минералов-спутников (сфалерита, пирита, арсенопирита, халькопирита, блеклой руды), с которыми галенит находится в срастаниях или содержит их в виде включений.

Теллур, таллий, индий, германий, ртуть установлены в единичных образцах галенита и в очень незначительных количествах (от 0,0002 до 0,05%). Это обусловлено нахождением теллуридов в рудах Шаумянского, Холтосонского, Кочбулакского месторождений, повышенной таллиеносностью руд (Трепча) и, возможно, изоморфным вхождением, например, талия, ртути, германия в галенит.

Кадмий постоянно присутствует в талените, но содержания его очень низкие — тысячные и десятитысячные доли процента (см. фиг. 1). Исключение составляет галенит из Шаумянского и Кочбулакского месторождений, где количество кадмия составляет 0,014 и 0,011%. Химический анализ показал примерно такие же содержания кадмия в галените Курской, Замбарской и Холтосонского месторождений. В единичных анализах галенита кадмий не обнаружен. По-видимому, это можно объяснить тем, что содержания кадмия низки и находятся за пределами чувствительности метода.

Марганец присутствует во всех образцах галенита, колебания содержаний его значительные и составляют от 0,0004 до 0,05%.





Фиг. 1. Результаты количественных спектральных анализов сфалерита и галенита из различных месторождений

Более высокие содержания марганца отмечаются в образцах галенита из Шаумянского и Кочбулакского месторождений, в которых обнаружены и повышенные количества кадмия. Наличие марганца в галените возможно связано с включениями марганецсодержащих сульфидов (сфалерит, алабандин и др.), не исключено и изоморфное вхождение, поскольку корреляционная связь между Mn, Zn и Fe часто не устанавливается.

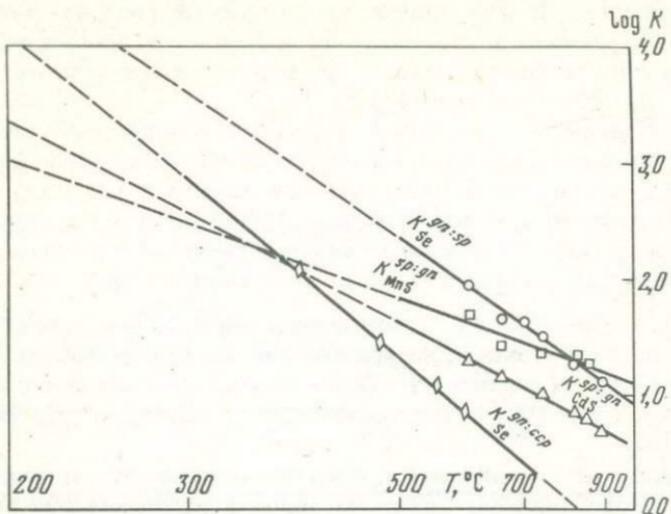
Вариации в содержаниях серебра, висмута, сурьмы и мышьяка в галените весьма значительны в зависимости от типа месторождения. Наиболее обогащены серебром (до 0,5%) галениты из скарновых, метасоматических в карбонатных породах и некоторых золотоrudных месторождений. Повышенные содержания висмута (0,3–0,5%) отмечаются в образцах галенита месторождений Верхний рудник, Курусайское и Холтосонское. Содержание сурьмы варьирует от 0,03 до 0,3%, в отдельных пробах – составляет 0,006%. Высокие содержания сурьмы типичны для галенита из Благодатского, Кадаинского и Дарасунского месторождений, в которых широко развиты сульфосоли свинца и сурьмы.

Мышьяк присутствует во всех пробах галенита и его содержание варьирует от 0,0003 до 0,3%. Мышьяк в галените связан, по-видимому, с присутствием арсенопирита и сульфосолей свинца, серебра и мышьяка.

Медь постоянно обнаруживается в галените, количество меди в большинстве анализов незначительно и колеблется от 0,0002 до 0,1%. Наличие меди в галените не связано с включениями сфалерита, поскольку отсутствует корреляционная зависимость между медью и цинком. В ряде случаев наблюдается корреляция меди с сурьмой и оловом, указывающая на присутствие в галените микровключений блеклой руды, станинина и буронита. Однако такая связь отмечается не во всех образцах галенита, что позволяет отнести некоторую часть меди наряду с кадмием и марганцем, к изоморфной примеси.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ И МАРГАНЦА В ГАЛЕНИТЕ И СФАЛЕРИТЕ

Впервые экспериментально распределение кадмия и марганца в галените и в сфалерите в зависимости от температуры было исследовано П. Бетке и П. Бартоном [19]. Эксперименты проводились в сухих условиях при температурах 600–890°C. На основании четкой зависимости коэффициентов распределения кадмия и марганца от температуры были предложены отражающие эту зависимость уравнения и кривые, экстраполированные до 200°C для использования в геотермометрии (фиг. 2). Было установлено, что влияние давления на коэффициент распределения незначительно и им можно пре-небречь. Отмечались также трудности использования Cd–Mn геотермометра, обусловленные тем, что в рудах часто образуются зональ-



Фиг. 2. Зависимость коэффициентов распределения кадмия, марганца и селена в парах сульфидов от температуры; по Бетке, Бартону [19]

ные кристаллы галенита и особенно сфалерита и не всегда ясны возрастные соотношения этих минералов.

Установленная П. Бетке и П. Бартоном зависимость распределения кадмия и марганца в галените и сфалерите от температуры была использована в последнее время для определения температур образования этих минералов [22, 24, 30].

В. Холл и др. [22] в свинцово-серебряно-цинковом месторождении Дарвин (Калифорния - США) определили температуру образования сосуществующих галенита и сфалерита по $K_D^{Cd} = 416 \pm 20^{\circ}\text{C}$ и по $K_D^{Mn} = 377 \pm 32^{\circ}\text{C}$.

Для золото-полиметаллического рудника Мейфляуэр на месторождении Парк-Сити (Юта - США) Дж. Нэш [24] установил температурный интервал образования галенит-сфалеритовых пар по $K_D^{Cd} = 395-447^{\circ}\text{C}$ и по $K_D^{Mn} = 335-522^{\circ}\text{C}$. Дж. Нэш отмечает значительные колебания содержаний марганца в сфалерите при сравнительно равномерном распределении в нем кадмия, существенное отклонение полученных температур от температур гомогенизации газо-жидких включений в кварце и сфалерите (290°C) и ненадежность экстраполяций кривых П. Бетке и П. Бартона.

Т. Урабе [30], проводивший исследования распределения кадмия и марганца в галените и сфалерите из японских гидротермальных жильных свинцово-цинковых месторождений, пришел к выводу, что коэффициент распределения кадмия является полезным геотермометром и что полученные температуры образования галенита и сфалерита по K_D^{Cd} и K_D^{Mn} ($300-400^{\circ}\text{C}$) близки данным серо-изотопной

геотермометрии. По его мнению, значительный разброс содержаний марганца в галените и сфалерите не позволяет использовать коэффициент распределения марганца для определения температур образования галенит-сфалеритовой пары.

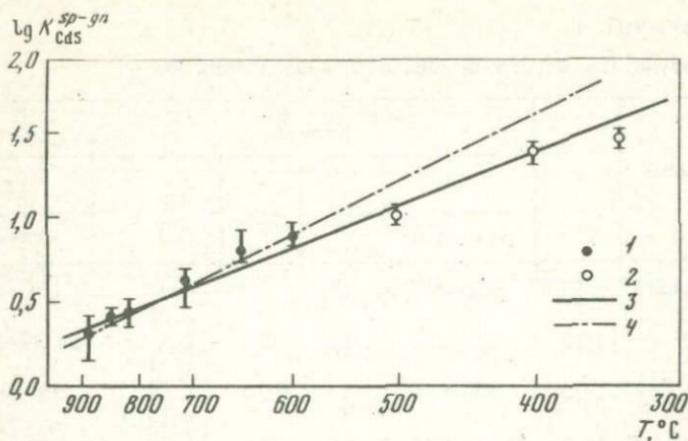
Большое значение для более правильной оценки температур образования галенита и сфалерита имеет недавно проведенное экспериментальное исследование распределения кадмия и марганца между этими минералами при температурах 350–500°C в гидротермальных условиях [4]. Полученные данные позволяют уточнить экстраполяционную часть кривых П. Бетке и П. Бартона (фиг. 2) для

K_D^{Cd} и K_D^{Mn} (фиг. 3 и 4). Температуры образования галенит-сфалеритовой пары по уточненным кривым для коэффициента распределения кадмия в интервале 300–500°C [4] поникаются приблизительно на 60°C по сравнению с данными П. Бетке и П. Бартона.

Изучение распределения Cd, Mn и Fe в сфалерите методом электроннозондового анализа. Одним из условий использования распределения кадмия и марганца в сосуществующих сфалерите и галените для геотермометрии является равномерность распределения указанных элементов в каждом из этих сульфидов. Из-за очень малых содержаний элементов в галените проверка выполнения этого условия на микрозонде могла быть осуществлена лишь для сфалерита.

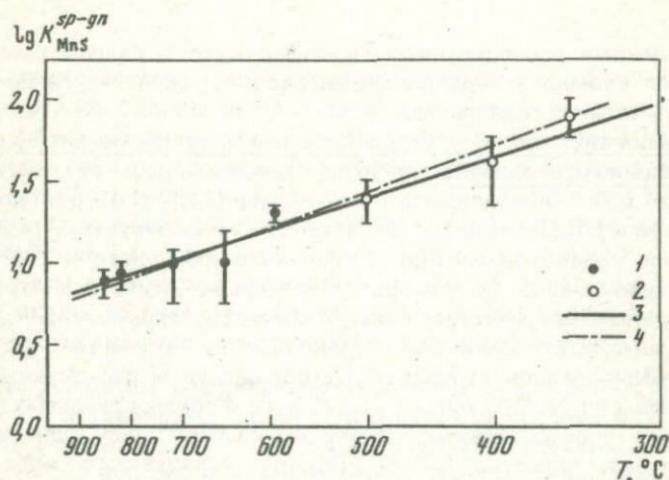
На микрозонде MS -46 фирмы "Камека" были выполнены количественные анализы нескольких сфалеритов, для которых Cd, Mn и Fe были определены также количественным спектральным или атомно-абсорбционным методами. Образцами служили аншлифы и отдельные зерна сфалерита, упакованные в полистироловые шашки. На поверхность образца напылялась углеродная пленка (300–500 Å), чтобы обеспечить электрическую проводимость. Режим работы прибора 20 кВ, 30 нА, диаметр зонда 1–2 мкм. Аналитические линии: K_a^{Zn} , Fe , Mn , S и L_a^{Cd} , эталоны $CuFeS_2$, $CdSe$, Zn и Mn 100%. В каждом образце измерялись интенсивности линий в 100 точках (в 20 зернах по 5 замеров в каждом). Время одного замера 10 сек. Полученные данные обработаны статистически и исправлены на разницу состава образца и эталонов по программам ИГЕМ АН СССР [14, 15].

Содержание Cd, Mn и Fe в сфалеритах и сопоставление с результатами атомно-абсорбционного анализа приведены в табл. 1. Согласно общеизвестным критериям распределение элемента может считаться равномерным, если $s_I < 2\sigma$. Как можно видеть, в табл. 1 для кадмия это условие выдерживается, в то время как для марганца и железа s_I значительно выше 2σ . Выявляется также занижение зондовских данных по содержанию марганца и железа в сфалеритах по сравнению с данными атомно-абсорбционного анализа на величину, превышающую утроенное среднее стандартное отклонение микрозондового анализа ($\sim 3\sigma$).



Фиг. 3. Температурная зависимость коэффициента распределения кадмия [4]

1 - по Бетке, Бартону [19]; 2 - по Гелетио и др. [4]; 3 - по обобщенному уравнению [4] с 95% доверительным интервалом; 4 - по уравнению [19]



Фиг. 4. Температурная зависимость коэффициента распределения марганца [4]

1 - по Бетке и Бартону [19]; 2 - по Гелетио и др. [4]; 3 - по обобщенному уравнению [4] с 95% доверительным интервалом; 4 - по уравнению [19]

Таблица 1

Результаты электроннозондового анализа сфалерита

Месторож- дение	n	Кадмий					Марганец
		I	s_I	2σ	Cd, вес. %	I	
		мин-макс				мин-макс	
Курусайское 1	25	191-265	18	30	0,80 0,65*	14 86-3091	
То же 2	100	81-131	10	20	0,17 0,16*	1109-1826	
Трепча 1	100	83-139	11	20	0,20 0,18*	763-1811	
Кочбулак- ское 2	100	168-402	33	34	0,94 0,70*	553-1332	

Примечание. n - число точек; I_i - интенсивность в имп/10с в точке i; s_I = $\sqrt{\sum_i (I_i - \bar{I})^2 / (n-1)}$ ($\bar{I} = \sum_i I_i / n$) - среднее стандартное отклонение для I_i по n - точкам; $\sigma = \sqrt{I}$ - минимальная ошибка измерения интенсивности.
* - результаты атомно-абсорбционного анализа.

Проведенные исследования свидетельствуют о равномерном распределении кадмия и неравномерном распределении марганца и железа в изученных сфалеритах.

Распределение Cd и Mn в галените и сфалерите по данным атомно-абсорбционного анализа. Мономинеральные пробы галенита весом от 0,8 до 1,5 г и сфалерита - от 0,2 до 0,25 г обрабатывались смесью кислот HCl и HNO₃. Кислотность анализируемых растворов по HCl для галенитов составила 5%, а для сфалерита - 1%. Определения проводились на приборе СФМ Перкин-Элмер модель 403 с дейтериевым корректором фона. В качестве атомизатора применялось пламя ацетилен-воздух. Правильность получаемых результатов контролировалась стандартными образцами медно-цинковых сульфидных руд № 791/76 - 794/76 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР. Для кадмия и марганца из навесок 1,5 г пределы обнаружения составляют $1 \times 10^{-4}\%$.

Содержания кадмия и марганца в 28 парах сосуществующих сфалерита и галенита приведены в табл. 2. Сильное фракционирование этих элементов обусловило необходимость большой чистоты отбора монофракций галенита и создавало трудности при анализе галенита на кадмий и марганец. Определение содержания цинка в галените и свинца в сфалерите (табл. 2) обеспечивало контроль чистоты отбора монофракций, поскольку при исследовании полированных шлифов в срастании с галенитом или в виде включений в нем не обна-

Марганец			Железо			
s_I	2σ	Mn, вес. %	<i>I</i>	s_I	2σ	Fe, вес. %
			мин-макс			
313	100	1,02 1,41*	717-2159	485	80	3,37 3,40*
202	70	0,35 0,98*	6280-7941	552	170	12,23 16,47*
229	70	0,34 0,47*	5812-7847	297	170	12,38 12,87*
268	68	0,24 0,39*	99-388	52	28	0,16 0,25*

ружено никаких других, кроме сфалерита кадмий- и марганецсодержащих минералов. Исправление содержания кадмия и марганца в галените, обусловленное примесью сфалерита в нем проводилось по содержанию цинка в галените. Для большинства анализов поправки по отношению к первоначально определенным содержаниям кадмия и марганца в галените составляли не более 10-15% для кадмия (для 6 образцов галенита - от 30 до 50%) и не более 5-10% для марганца (для 6 образцов галенита - от 20 до 50%) (см. табл. 2). Для двух анализов галенита содержание марганца оказалось за пределами чувствительности атомно-абсорбционного метода.

По коэффициентам распределения кадмия и марганца ($K_D^{Cd} = \frac{Cd \text{ в вес. \% в сфалерите}}{Cd \text{ в вес. \% в галените}}$, $K_D^{Mn} = \frac{Mn \text{ в вес. \% в сфалерите}}{Mn \text{ в вес. \% в галените}}$) температуры образования сфалерит-галенитовых пар из различных месторождений вычислялись по уравнениям, предложенным В.Ф. Гелетием и др. [4]:

$$\text{для Cd-геотермометра } T(K) = \frac{1663}{1gK_{Cd} + 0,702};$$

$$\text{для Mn-геотермометра } T(K) = \frac{1299}{1gK_{Mn} + 0,099};$$

Рассмотрение температур, полученных с помощью Cd-геотермометра, показывает их существенное различие в зависимости от ти-

Таблица 2

Состав сосуществующих сфалерита и галенита и температуры деления кадмия и марганца

№ п/п	Месторож- дение	Сфалерит, вес. %			
		Cd	Mn	Fe	Cu
Скарновые свинцово-цинковые месторождения					
1	Верхний рудник 1	0,22	0,25	9,10	0,34
2	Курусайское 1	0,645	1,41	3,40	-
3	То же 2	0,16	0,98	16,47	0,042
4	Янгиканское	0,44	0,14	2,93	0,0068
5	Трепча 1	0,18	0,47	12,87	0,037
6	То же 2	0,17	0,38	13,63	0,03
7	Бая-де Арьеш	0,18	0,05	3,17	0,062
Жильные свинцово-цинковые месторождения					
8	Згидское	0,16	0,069	1,68	0,10
9	Шумачевский Дол	0,34	0,014	0,57	0,0078
10	Джурково	0,41	0,026	0,49	-
11	Замбарацкое	0,61	0,15	0,68	-
12	Шаумянское 1	0,50	0,37	0,28	0,15
13	Маджарово 1	0,35	0,037	1,43	0,005
14	То же 2	0,75	0,19	3,30	0,16
15	" 3	0,82	0,19	3,36	0,20
Метасоматические свинцово-цинковые месторождения					
16	Благодатское 1	0,30	0,068	6,96	0,13
17	То же 2	0,25	0,074	7,68	1,47
Стратиформные свинцово-цинковые месторождения					
18	Сарданское 1	0,49	0,0044	2,74	0,002
19	То же 2	0,48	0,0022	1,79	0,0028
20	Верхняя Силем- зия 1	0,105	0,0085	1,27	-
21	То же 2	0,47	0,0022	0,15	0,001
22	Миргалимсай- ское	0,29	0,25	0,14	0,023
23	Выхма	0,75	0,0002	0,16	0,0005
Другие месторождения					
24	Холтосонское 1	0,90	0,048	0,78	0,034
25	То же 2	0,78	0,021	8,92	0,28
26	Дарасунское 1	0,28	0,057	1,73	0,0205
27	Кочбулакское 1	1,11	0,055	0,076	0,092
28	То же 2	0,70	0,39	0,25	0,066

их образования, вычисленные на основании коэффициентов распре-

	Галенит				
	Pb	Cd г./т	Cd г./т испр.	Mn г./т	Mn г./т испр.
Скарновые свинцово-цинковые месторождения					
	0,78	31,0	28,1	13,0	9,7
	1,55	93,0	49,6	450,0	285,5
	1,68	140,0	139,98	57,0	56,9
	0,081	49,0	48,7	2,0	1,9
	1,58	18,0	17,96	11,0	10,8
	0,29	18,0	17,4	79,0	77,6
	0,15	15,0	13,0	2,0	1,4
Жильные свинцово-цинковые месторождения					
	0,09	27,0	16,8	10,0	5,6
	0,06	27,0	17,1	9,0	8,6
	0,0005	38,0	32,2	12,0	8,7
	0,69	156,0	152,0	3,2	2,2
	0,88	140,0	123,3	135,0	122,7
	0,017	23,0	22,3	6,0	5,9
	0,40	50,0	46,3	22,0	21,1
	0,53	49,0	43,4	19,0	17,7
Метасоматические свинцово-цинковые месторождения					
	1,35	48,0	39,9	9,0	7,2
	1,17	55,0	51,1	8,0	6,8
Стратиформные свинцово-цинковые месторождения					
	0,59	23,0	19,2	0,0	-
	0,21	11,0	8,7	0,0	-
	1,60	5,8	5,3	1,3	1,27
	0,12	3,0	2,89	4,0	4,0
	0,39	27,0	17,8	15,0	7,1
	0,29	17,0	7,2	0,6	0,6
Другие месторождения					
	0,015	86,0	61,2	2,0	1,9
	0,49	100,0	80,9	5,0	4,5
	0,094	39,0	38,9	4,2	3,9
	0,0121	115,0	106,5	19,0	18,6
	1,09	46,0	29,5	81,0	75,1

Таблица 2 (окончание)

№ п/п	Месторож- дение	Галенит		K_D^{Cd}
		Cu %	Zn %	
Скарновые свинцово-цинковые месторождения				
1	Верхний рудник 1	0,006	0,076	78,29
2	Курусайское 1	-	0,42	129,85
3	То же 2	0,0038	0,0007	11,4
4	Янгиканское	0,036	0,004	90,33
5	Трепча 1	0,0005	0,0005	100,22
6	То же 2	0,005	0,019	97,8
7	Бая-де Арьеш	0,005	0,071	138,46
Жильные свинцово-цинковые месторождения				
8	Згидское	0,03	0,41	95,07
9	Шумачевский Дол	0,017	0,19	198,48
10	Джурково	-	0,08	127,45
11	Замбаракское	0,106	0,043	40,12
12	Шаумянское 1	0,008	0,22	40,54
13	Маджарово 1	0,003	0,013	157,09
14	То же 2	0,0002	0,031	161,99
15	" 3	0,0002	0,043	188,98
Метасоматические свинцово-цинковые месторождения				
16	Благодатское 1	0,0049	0,16	75,11
17	То же 2	0,003	0,09	48,94
Стратиформные свинцово-цинковые месторождения				
18	Сарданское 1	0,0003	0,05	255,81
19	То же 2	0,0003	0,031	551,09
20	Верхняя Сиеле- зия 1	-	0,03	197,0
21	То же 2	0,0002	0,0002	1571,81
22	Миргалимсайское	0,014	0,21	162,65
23	Выхма	0,0004	0,087	1048,95
Другие месторождения				
24	Холтосонское 1	0,023	0,18	146,99
25	То же 2	0,0023	0,14	96,44
26	Дарасунское 1	0,083	0,0028	72,02
27	Кочбулакское 1	0,046	0,056	104,26
28	То же 2	0,053	0,10	237,28

$\log K_D$	$T(^{\circ}\text{C})$	K_D^{Mn}	$\log K_D$	$T(^{\circ}\text{C})$
------------	-----------------------	-------------------	------------	-----------------------

Скарновые свинцово-цинковые месторождения

1,89	369	258,0	2,41	289
2,11	319	49,38	1,69	554
1,06	672	172,32	2,24	334
1,96	352	129,17	2,86	198
2,0	343	433,97	2,64	238
1,99	345	48,96	1,69	554
2,14	313	344,82	2,54	259

Жильные свинцово-цинковые месторождения

1,98	348	157,53	2,19	348
2,30	281	16,28	1,21	897
2,10	321	29,99	1,48	668
1,60	450	675,68	2,83	203
1,61	447	30,16	1,48	668
2,20	300	62,39	1,80	491
2,21	298	90,18	1,96	425
2,28	285	107,34	2,03	400

Метасоматические свинцово-цинковые месторождения

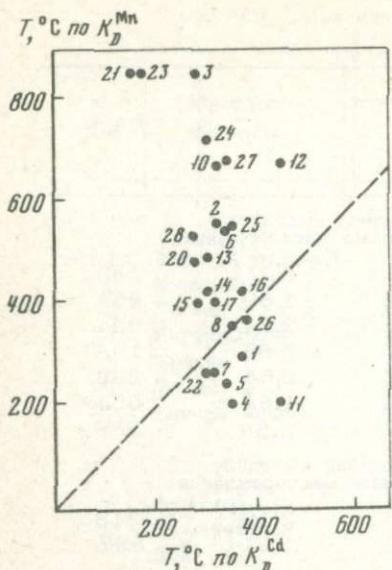
1,88	372	94,71	1,98	418
1,69	423	108,19	2,03	400

Стратиформные свинцово-цинковые месторождения

2,41	262	-	-	-
2,74	210	-	-	-
2,29	283	66,93	1,82	482
3,20	153	5,5	0,74	1757
2,21	298	352,11	2,55	264
3,02	174	3,3	0,52	2820

Другие месторождения

2,18	304	25,67	1,41	719
1,98	348	46,77	1,67	554
1,86	377	143,94	2,16	358
2,02	338	29,58	1,47	675
2,38	267	51,95	1,72	529



Фиг. 5. Сопоставление температур образования сфалерит-галенитовых пар по кадмиеовому и марганцовому геотермометрам

Цифры — номера анализов, приведенных в табл. 2.

из стратифицированных месторождений — от 153 до 298°С (6 пар).

Температуры, вычисленные по коэффициентам распределения марганца в сфалерите и галените, сильно отличаются от температур по коэффициенту распределения кадмия. Многие температуры имеют аномально высокие значения и характеризуются очень большим разнообразием (фиг. 5). Лишь для 25–30% изученных сфалерит-галенитовых пар они сопоставимы с температурами, полученными по K_D^{Cd} .

Основной причиной различия температур, вычисленных по K_D^{Cd} и K_D^{Mn} , очевидно, являются особенности распределения кадмия и марганца в сфалеритах. Установленное электроннозондовым микролюминесценцией неравномерное распределение марганца в сфалерите отражает колебания концентрации марганца в рудоносном растворе и не позволяет использовать валовое содержание марганца, определенное атомно-абсорбционным анализом. При этом более надежные результаты могли бы быть получены при анализе проб, взятых вдоль контакта сфалерита и галенита.

Однако извлечь такие пробы обоих минералов в достаточных для анализа количествах практически невозможно. Особенности распределения марганца в сфалерите и значительно более низкие его содержания в большинстве образцов галенита по сравнению с содержаниями кадмия не дают возможности надежно применять K_D^{Mn} для геотермометрии.

Значительно более равномерное распределение кадмия в сфалерите позволяет считать использование K_D^{Cd} для геотермометрии более перспективным. Оценка достоверности полученных этим методом температур могла бы быть проведена путем сопоставления их

на свинцово-цинковых месторождениях. Для месторождений скарнового типа выявляется узкий температурный диапазон образования сфалерит-галенитовых пар — от 313 до 369°С. Значительно больший диапазон температур — от 281 до 450°С — установлен для пар этих минералов из месторождений жильного типа. Существенно более низкие температуры получены для сфалерита и галенита

с температурами гомогенизации газо-жидких включений в сфалеритах.

К сожалению, в литературе лишь для очень немногих сфалеритов из изученных нами месторождений приводятся такие данные, что в значительной мере определяется сложностью выявления газо-жидких включений в преобладающих малопрозрачных сфалеритах. Температуры по K_D^{Cd} и температуры гомогенизации газо-жидких включений в сфалеритах составляют соответственно для месторождений: Шумачевский дол – 281°C и $230\text{--}180^{\circ}\text{C}$ [9], Сарданское – 262°C и $260\text{--}360^{\circ}\text{C}$ [7], Холтосонское – 304°C и $240\text{--}245^{\circ}\text{C}$ [17], Дарасунское – 377°C и $285\text{--}250^{\circ}\text{C}$ [10]. С учетом возможных поправок на давление, повышающее температуры гомогенизации на $20\text{--}40^{\circ}$ [11], приведенные данные показывают довольно близкую сходимость значений полученных двумя методами температур.

Отмечавшаяся нами в статье более ранняя кристаллизация сфалерита по сравнению с галенитом как будто противоречит основному требованию использования метода распределения элементов-примесей в сосуществующих минералах для геотермометрии – равновесности сфалерита и галенита в момент их отложения [18]. Однако вполне возможно, что каждый из этих минералов сформировался в равновесии с растворами, состав и температура которых могли не претерпевать существенных изменений в течение периода кристаллизации сфалерита и галенита. На допустимость такого предположения указывают Р. Рай и Х. Омото [28] при обсуждении применимости изотопного сфалерит-галенитового геотермометра.

Геологическая достоверность большинства температур, полученных по K_D^{Cd} приводит к выводу, что этот метод геотермометрии может быть весьма полезен особенно в связи со сложностью получения данных по температурам гомогенизации газо-жидких включений в железистых разностях сфалерита.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ГАЛЕНИТЕ И СФАЛЕРИТЕ

Одновременно с исследованием распределения кадмия и марганца П. Бетке и П. Бартон [19] проводили эксперименты по распределению селена в сосуществующих галените и сфалерите. По данным этих авторов, коэффициент распределения селена – $K_D^{Se} = \text{PbSeGn}/[\text{ZnSeGn}]$ еще более чувствителен к изменению температуры, и при линейной экстраполяции кривой до низких температур достигает при 375°C $1000:1$ (см. фиг. 2). П. Бетке и П. Бартон упоминают неопубликованную экспериментальную работу Дж. Хальбига, проводившего исследования распределения селена в галените и в сфалерите в гидротермальных условиях при температурах до 300°C и установившего также линейную зависимость коэффициента распре-

Таблица 3

Содержание в г/т и коэффициент распределения селена в сфалерите и галените

Месторождение	Сфалерит	Галенит	K_D^{Se}	$\lg K_D$
Верхний рудник 1	8,1	34,50	4,26	0,61
То же 2	6,08	143,0	23,5	1,37
Курусайское 1	0,41	5,2	12,7	1,10
Канджольское 3	0,2	0,44	2,2	0,34
Янгиканское	1,6	4,16	2,6	0,41
Трепча 1	0,9	2,3	2,55	0,41
Бая-де Арьевш	2,2	4,06	1,8	0,25
Джурково	1,4	5,0	3,6	0,56
Замбаракское	0,08	2,3	28,7	1,46
Шаумянское 1	9,72	146,0	15,0	1,18
Маджарово 1	1,75	42,5	31,4	1,5
То же 2	2,73	22,2	8,1	0,91
То же 3	2,89	23,4	8,1	0,91
Благодатское 2	0,2	0,5	2,5	0,4
Кадаинское	0,44	3,6	8,2	0,91
Сарданское 1	0,48	4,2	8,75	0,94
То же 2	1,0	2,0	2,0	0,3
Квайсинское	0,1	5,0	50,0	1,7
Седмочисленцы 2	0,2	2,1	10,5	1,02
Холтосонское 1	1,26	1,28	10,1	1,00
Дарасунское 2	0,48	1,36	2,83	0,45
Кочбулакское 1	1,75	60,2	34,4	1,54
То же 3	6,2	47,1	7,6	0,88

деления селена от температуры, но с более пологой экспериментальной кривой.

Попытки приложения экспериментальных данных к природным галенит - сфалеритовым ассоциациям ограничиваются работой В. Холла и др. [22]. K_D^{Se} на месторождении Дарвин изменяются, по данным В. Холла с соавторами, в трех парах от 70 до 110. Использование экспериментальных кривых П. Бетке и П. Бартона приводит к невероятно высоким температурам образования этих минералов (от 568 до 628°C), значительно отличающимся от температур, полученных по коэффициентам распределения кадмия и марганца. Дж. Нэш [24] указывает, что на руднике Мейфляуэр фракционирование селена в галените и сфалерите не могло быть уст-

новлено, так как содержание селена в сфалерите было ниже предела чувствительности метода анализа. По его мнению, термометрия, основанная на распределении селена, может использоваться только на месторождениях, руды которых обогащены селеном.

При определении содержаний селена в галените и сфалерите нами использовался флуорометрический вариант метода, основанного на реакции селенистой кислоты с реагентом 2,3-диаминонафталином. Реагент 2,3-диаминонафталин весьма чувствителен и позволяет определять субмикрограммовые количества селена. При анализе сфалерита и галенита использовались навески в 50 мг (первое определение). Поскольку сфалерит характеризуется низкими содержаниями селена (табл. 3), при повторном анализе сфалерита брались навески уже в 100 - 150 мг и в аликовотных частях раствора определялся селен. Из трех результатов вычислялся средний. В некоторых образцах содержание селена оказалось за пределами чувствительности определения, т.е. менее $1 \cdot 10^{-5}$ % из навески 50 мг. Более высокое содержание селена в галенитах позволило использовать для анализа аликовотные части раствора, полученного при разложении 0,05 г материала. Из трех-четырех результатов брался средний.

Разложение галенитов и сфалеритов проводилось с помощью концентрированных HNO_3 и HClO_4 . Оно начиналось на холodu для предотвращения выделения элементарной серы, которая может окклюдировать селен. Затем разложение продолжалось при нагревании до появления паров хлорной кислоты и удаления из раствора остатков азотной кислоты.

Влияние цинка и свинца на флуорометрическое определение селена с 2,3-диаминонафталином устраивалось добавлением комплексона III. Образующееся соединение селена с 2,3-диаминонафталином экстрагировалось циклогексаном в органическую fazу. Флуоресценция циклогексановых экстрактов измерялась на приборе ФАС-1. В каждой партии определений проводился холостой опыт, значение которого учитывалось при расчете концентраций селена.

В анализе использован реагент 2,3-диаминонафталин, любезно предоставленный нам сотрудниками ИМГРЭ И.И. Назаренко и И.В. Кисловой.

Для выяснения особенностей распределения селена между галенитом и сфалеритом были проанализированы 24 пары этих минералов. Результаты анализа и коэффициенты распределения селена приведены в табл. 3. Поскольку содержания селена в галените значительно выше, чем в сфалерите, в табл. 3 помещены исправленные содержания селена в сфалерите за вычетом селена, связанного с примесью галенита. Поправка была не выше 10-15% от установленного в сфалерите количества селена, а для подавляющего большинства анализов она составляла менее 5% этой величины.

Результаты анализа свидетельствуют об относительно низких содержаниях селена в анализированных минералах. Наиболее высокие концентрации селена установлены в сфалерите (более 5 г/т)

и галените (более 140 г/т) из месторождения Верхний рудник и на месторождении Шаумянское. В шести образцах галенита содержание селена выше 20 г/т. K_D^{Se} для 15 пар составляли от 1,8 до 10, для 3 пар - от 10 до 15 и для 6 пар - от 15 до 50. Эти величины коэффициентов распределения значительно ниже величин, приводившихся В. Холлом и др. [22] для месторождения Дарвин.

Экспериментальные данные П. Бетке и П. Бартона [19] (см. фиг. 2) по селену показывают чрезвычайно высокие температуры. Для шести пар с K_D^{Se} от 15 до 50 они составляют от 800 до 675°C, для остальных восемнадцати - выше 800-950°C.

Основной причиной таких высоких температур является значительное различие коэффициента распределения селена в экспериментально синтезированных и природных сфалерит-галенитовых парах. В первых при минимальной температуре эксперимента 600°C коэффициент составляет ~100 и резко повышается с понижением температуры, в то время как в изученных нами парах он лишь в одном случае достигал 50. Упоминается возможность [22] неравномерного распределения селена в связи с его перераспределением в галените и сфалерите уже после их кристаллизации. Следует также отметить, что при рассмотрении полученных нами данных для пар, в которых содержание селена в галените выше 20 г/т, выявляется тенденция увеличения коэффициента распределения селена по мере увеличения содержания селена в галените.

Таким образом, наши исследования показывают, что для выяснения возможности использования распределения селена в существующих сфалерите и галените для оценки температур образования этих минералов не только необходимо проводить эксперименты по распределению селена при низких температурах, но и использовать дополнительный аналитический материал из большого числа месторождений.

ИЗОТОПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЕНИТА И СФАЛЕРИТА

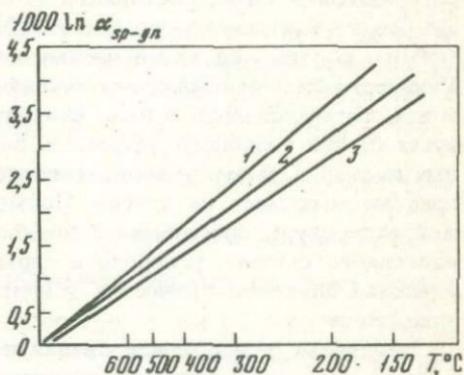
Изотопные исследования рудообразующих минералов в настоящее время широко привлекаются для выявления физико-химических параметров рудообразования [13]. Первая попытка использования различий изотопов серы в существующих сульфидах для целей геотермометрии была предпринята Х. Сакаи [29], экспериментально установившим зависимость таких различий в основном от температуры равновесной кристаллизации сульфидов. При последующих экспериментальных исследованиях [21, 23, 26, 20] были выяснены коэффициенты изотопного фракционирования для пар различных сульфидов. Следует отметить некоторые расхождения в экспериментальных кривых, предложенных различными авторами. Для сфалерит-галенитовой пары (фиг. 6) фракционирование в 2,00% соответст-

вует, по Дж. Каджваре и Х. Краузэ [23], температуре $360 \pm 30^\circ\text{C}$, по Дж. Грутенбауру и Х. Шварцу [21], $- 286^\circ \pm 19^\circ\text{C}$, по Г. Заманске и Р. Раю [20], $- 319^\circ \pm 15^\circ\text{C}$. Р. Рай [25], сопоставивший данные изотопной термометрии для галенит-сфалеритовых пар из большого числа месторождений с температурами гомогенизации газо-жидких включений в сфалеритах, показал, что наименьшее различие между этими температурами достигается при использовании кривой Г. Заманске и Р. Рая.

Изучение изотопии серы сосуществующих галенита и сфалерита и определение температур образования этих минералов проводилось отечественными и зарубежными [27, 28, 30] исследователями. Наряду с геологически достоверными температурами, сопоставимыми

Фиг. 6. Температурная зависимость разницы в изотопном составе серы сокристаллизующихся сфалерита и галенита

1 - по Каджваре, Краузэ [23]; 2 - по Заманске, Раю [20]; 3 - по Грутенбауру, Шварцу [21]



с температурами гомогенизации газо-жидких включений, в литературе приводятся нередко завышенные значения. Для того чтобы попытаться выяснить причины этого несоответствия нам, помимо исследования изотопов серы в галените и в сфалерите, впервые проведено изучение изотопов серы и углерода в газо-жидких включениях, находящихся в этих минералах.

Изотопный состав серы сульфидов и находящихся в них газо-жидких включений измерялся в газе SO_2 относительно троилитной серы метеорита "Каньон Дьябло". Из кристаллической структуры сульфидов сера в виде газа SO_2 выделялась, по методике В. Гриненко [5], с исключением операции дегазации сульфидов и введением операции очистки газа SO_2 от CO_2 . Изотопный состав серы газа SO_2 , выделенного из включений в сульфидах, измерялся после очистки газа SO_2 от CO_2 , производившейся методом последовательных приближений при масс-спектрометрическом контроле начала парообразования. Изотопный состав углерода газа CO_2 вакуолей сульфидов измерялся относительно изотопов углерода в чикагском стандарте PDB.

Двуокиси углерода и серы выделялись из газо-жидких включений сульфидов путем нагревания в установке для выделения серы из сульфидов, в которой стеклянные соединения заменены высоковакуумными ножевыми соединениями из нержавеющей стали. Проба

весом 50–400 мг закладывалась в кварцевый реактор и после откачки на форвакуум нагревалась до температуры 500°C. Газы, выделяющиеся из вакуолей минералов, собирались в ловушку жидким азотом. После одн часового прогрева пробы реактор перекрывался, ловушка размораживалась и газы SO_2 и CO_2 собирались в ампулу путем охлаждения жидким азотом. Ампула отпаивалась и направлялась на масс-спектрометрический анализ.

Измерения изотопного состава серы и углерода производились на масс-спектрометре МИ-1311, снабженном специальной напускной системой, универсальным приемником ионов и комбинированной регистрирующей аппаратурой, разработанными Л. Носиком. Напускная система позволяет изменять чувствительность масс-спектрометра, разделять газы, составлять эталонные смеси газов, производить измерения изотопного состава химических элементов и их количественного содержания как в чистых газах, так и в смесях газов. Универсальный приемник ионов содержит передвижные коллекторы ионов, изготовленные в виде цилиндров с отверстием вдоль образующей, что позволило устраниТЬ перехват положительно заряженных частиц и быстро производить перестройку приемника с одних принимаемых масс на другие. Применение специальной регистрирующей аппаратуры обеспечивает проведение прецизионного исследования изотопного состава углерода и серы без изменения входных сопротивлений электрометрических усилителей и режима работы источника ионов.

Введенные усовершенствования позволили определять $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в двуокисях углерода и серы с точностью $\pm 0,1\%$ ($\Delta\delta_{\text{max}}^y$) при составлении эталонных смесей газов и с точностью $\pm 0,3\%$ при разделении смеси газов ($\text{SO}_2 + \text{CO}_2$).

Данные изучения изотопного состава серы двадцати девяти образцов галенита и сфалерита, а также серы (16 пар) и углерода (12 пар) в находящихся в них газо-жидких включениях приведены в табл. 4. Они показали, что изотопный состав серы большинства галенитов и сфалеритов (25 пар из 29) характеризуется небольшим утяжелением по сравнению с метеоритным стандартом и изменяется в довольно узких пределах – от -1,30 до +7,26%. Существенно обогащенными тяжелым изотопом ^{34}S оказались лишь сульфиды из Сарданского месторождения ($\delta^{34}\text{S}$ от +20,32 до +29,05%). Многочисленные изотопные анализы серы галенитов и сфалеритов этого месторождения, приводимые в статье Л.Н. Гриненко и др. [7], весьма близки нашим данным. Резко обогащены легким изотопом ^{32}S галенит и сфалерит из свинцово-цинкового рудопроявления Выхма. Некоторое облегчение серы установлено в галените и сфалерите из месторождения Седмочисленцы (НРБ). Значительные различия в изотопном составе серы галенита и сфалерита обнаружены в образце из Квайсинского месторождения.

С сфалерите и галените из всех месторождений обнаружены четкие различия в изотопном составе серы этих минералов. Выявились два типа фракционирования изотопов серы. В большинстве место-

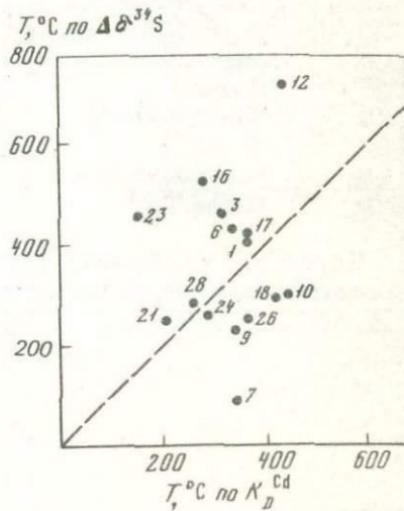
рождений сфалерит по сравнению с галенитом обладает более высоким содержанием изотопа ^{34}S . Однако в четырех парах из месторождений Маджарово 2, Шумачевский дол, Седмочисленицы и рудопроявления Выхма установлены обратные соотношения – более высокое содержание изотопа ^{34}S в галените.

Согласно теоретическим и экспериментальным данным [29, 21, 23], при изотопном равновесии наблюдается следующая последовательность обогащенности сульфидов изотопом ^{34}S : пирит > сфалерит > халькопирит > галенит с увеличением фракционирования изотопов серы при более низких и уменьшении при более высоких температурах. Отклонение от этой последовательности объясняется тем, что отсутствует изотопное равновесие при кристаллизации сульфидов.

Для пар сосуществующих сфалерита и галенита, в которых фракционирование изотопов серы согласуется с приведенной выше последовательностью обогащения сульфидов изотопом ^{34}S , по уравнению Г. Замански и Р. Рая [20] $1000 \ln a_{\text{Gn}} = \frac{S_1 - 7,0 \cdot 10^5}{T(\text{K})^2} = \delta^{34}\text{S}_{\text{SI}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}}$ были вычислены температуры образования этих пар минералов (см. табл. 4).

Большой диапазон различий $\Delta\delta^{34}\text{S}$ сфалеритов и галенитов ($\Delta\delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}}$) от 5,48 до 0,59% обусловил широкий интервал изменения вычисленных изотопных температур от 84 до 816°C . Температуры выше $450-500^{\circ}\text{C}$ являются явно завышенными и не согласуются с температурами их образования, полученными другими методами.

Сопоставление температур, вычисленных с помощью "изотопного" и "кадмievого" геотермометров для 16 галенит–сфалеритовых пар (см. табл. 4), показывает близкое соответствие для одних и значительные различия для других месторождений. На фиг. 7 можно видеть, что для 10 пар "изотопные" температуры выше "кадмievых". Значительно большим является и разброс температур, вычисленных с помощью изотопного геотермометра. Сравнение температур образования сфалерита и галенита,



Фиг. 7. Сопоставление температур образования сфалерит–галенитовых пар по кадмievому и изотопному геотермометрам

Цифры – номера анализов, приведенных в табл. 4

Таблица 4

Изотопный состав серы галенита и сфалерита, серы и углерода разования галенит-сфалеритовых пар по данным изотопных

№ п/п	Месторождение	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	
		Сфалерит	Галенит
1	Верхний рудник 1	+1,74	+0,21
2	То же 2	+1,70	+0,13
3	Курусайское 1	+7,26	+5,95
4	То же 2	+6,57	+5,98
5	Канджольское 2	+5,88	+4,35
6	Трепча 1	+3,16	+1,75
7	То же 2	+5,83	+0,35
8	Садонское	+5,66	+3,16
9	Згидское	+4,27	+1,53
10	Замбарацкое	+5,26	+3,11
11	Шаумянское 2	+4,55	+3,21
12	То же 1	+2,61	+1,90
13	Квайсинское	+15,47	-9,17
14	Шумачевский дол	+1,87	+2,22
15	Маджарово 2	+2,61	+3,08
16	То же 3	+3,70	+2,61
17	Благодатское 1	+4,07	+2,61
18	То же 2	+4,41	+2,22
19	Каданикское	+4,74	+3,51
20	Сарданское 1	+24,45	+29,05
21	То же 2	+22,89	+20,32
22	Седмочисленцы 2	-4,67	-4,64
23	Верхняя Силезия 2	+2,61	+1,30
24	Миргалимсайское	+5,72	+3,21
25	Выхма	-35,30	-34,40
26	Дарасунское 1	+2,61	+0,10
27	То же 2	+1,20	-0,81
28	Кочбулакское 2	+4,90	+2,61
29	Вырли Бряг	+1,04	-1,30

Примечание. Прочерк (-) — определения не производились; незаполненное место — температура не вычислялась.

газо-жидких включений в галените и сфалерите и температуры об- геотермометров

$\Delta\delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$	$T, (\text{°C})$ по $\Delta\delta^{34}\text{S}$	$T, (\text{°C})$ по K_D^{Cd}	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ по г.-ж. вкл.	
			Сфалерит	Галенит
1,53	405	369	-	-
1,57	395	-	-	-
1,31	458	319	-22,50	-21,60
0,59	816	672	-	-
1,53	405	-	-	-
1,41	432	343	-	-
5,48	84	345	-19,6	-23,2
2,50	256	-	-	-
2,74	234	348	-29,8	-30,2
2,15	300	450	-	-
1,34	450	-	-	-
0,71	720	447	-	-
24,64	-	-	-	-
-0,35	281	-	-32,50	-46,00
-0,47	298	-	-23,00	-16,40
1,09	528	285	-30,30	-29,60
1,46	419	372	-	-
2,19	290	423	-	-
1,23	481	-	-	-
-4,6	262	-	-15,20	-20,80
2,57	249	210	-20,90	-19,30
-0,03	-	-	-	-
1,31	458	153	-13,00	-26,5
2,51	255	298	-19,8	-20,5
-0,90	174	-	-	-
2,51	255	377	-	-
2,01	317	-	-	-
2,29	280	267	-	-
2,34	274	-	-19,80	-20,10

Таблица 4 (окончание)

№№ п/п	Месторождение	$\Delta\delta^{13}\text{C} =$	$\delta^{34}\text{S} \text{‰ Г.-ж. вкл.}$	
		$= \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{ZnS}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{PbS}}} -$	Сфалерит	Галенит
1	Верхний рудник 1	-	-	-
2	То же 2	-	+0,50	-2,50
3	Курусайское 1	-0,9	+11,59	+7,49
4	То же' 2	-	-	-
5	Канджольское 2	-	-	-
6	Трепча 1	-	-0,10	-2,42
7	То же 2	+3,6	+5,57	-1,75
8	Садонское	-	-	-
9	Згидское	+0,40	+7,63	+4,45
10	Замбарацкое	-	-	-
11	Шаумянское 2	-	-	-
12	То же 1	-	-	-
13	Квайсинское	-	-	-
14	Шумачевский Дол	+13,5	+5,77	+11,11
15	Маджарово 2	-6,60	+2,61	+11,66
16	То же 3	-0,70	+12,61	+12,40
17	Благодатское 1	-	-	-
18	То же 2	-	-	-
19	Кадаинское	-	-	-
20	Сарданское 1	+5,6	+21,71	+26,91
21	То же 2	-1,6	+20,25	+17,79
22	Седмочисленцы 2	-	-9,30	-5,00
23	Верхняя Силезия 2	-13,5	+21,79	+13,51
24	Миргалимсайское	+0,7	+8,61	+6,11
25	Выхма	-	-27,70	-29,40
26	Дарасунское 1	-	-	-
27	То же 2	-	-	-
28	Кочбулакское 2	-	-	-
29	Вырли Бряг	-0,30	+3,68	+1,51

по данным этих геотермометров, проводилось и другими исследователями. Для месторождения Дарвин Р.Рай и др. [27] отмечают более высокое значение температур, полученных при использовании K_D^{Cd} по сравнению $\Delta\delta^{34}\text{S}$. Т.Урабе [30] для жильных свинцово-цинковых месторождений Японии приводит как более низкие, так и более высокие температуры. Аномально высокие и низкие температуры, установленные с помощью изотопного геотермометра, свидетельствуют, что допущение о существовании химического и изотопного равновесий между

$\Delta\delta^{34}\text{S} =$ $=\delta^{34}\text{S}_{\text{Г.-Ж.ВКЛ. ZnS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{Г.-Ж.ВКЛ. PbS}}$	$\Delta\delta^{34}\text{S} =$ $=\delta^{34}\text{S}_{\text{Г.-Ж.ВКЛ. PbS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$	$T, [\text{ }^{\circ}\text{C}]$	$\Delta\delta^{34}\text{S} =$ $=\delta^{34}\text{S}_{\text{Г.-Ж.ВКЛ. ZnS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}}$	$T, [\text{ }^{\circ}\text{C}]$
+3,07	-2,63	-	-1,20	-
+4,1	+1,84	502	+4,33	230
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
+2,32	-4,37	-	-3,27	-
+7,32	-2,00	-	-0,26	-
-	-	-	-	-
+3,18	+2,92	342	+3,36	298
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-5,34	+8,89	80	+3,9	257
-9,05	+8,58	88	0	-
+0,20	+9,80	62	+8,91	77
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-5,20	-2,14	-	-2,74	-
+3,06	-2,53	-	-2,64	-
-4,30	-0,36	-	-4,63	-
+8,28	12,21	28	+19,64	-
+2,5	+2,9	344	+2,89	342
+1,70	+5,00	197	+7,60	107
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
+2,17	+2,81	354	+2,64	371

соединениями серы в растворах и в осаждающихся из них сульфидах, на котором основано применение геотермометра, далеко не всегда реализуется. Примеры нарушений химического и изотопного равновесий, вызванные вскипанием, смешением растворов и окислительно-восстановительными реакциями, приводятся Р. Раэм и Х. Омото [28]. Эти исследователи отмечают, что в указанных условиях существует весьма короткий промежуток времени между окислительно-восстановительными реакциями в гидротермальных растворах и осаждением руд из этих растворов. То, что изотопное равновесие при быстрых прямых реакциях, продукты которых

отражают фракционирование изотопов, обусловленное кинетическим изотопным эффектом, отсутствует отмечают В. Гриненко и Л. Гриненко [6].

Из проанализированных нами сфалеритов и галенитов к числу образованных в неравновесных условиях относятся прежде всего пары минералов из месторождений, в которых кристаллизовавшийся первым сфалерит обогащен по сравнению с галенитом легким изотопом серы. Такие соотношения изотопов серы в этих сульфидах свидетельствуют об образовании сульфидов при окислительных процессах, в которых преобладающую роль играл кинетический эффект разделения изотопов.

Сложность интерпретации данных по изотопии серы сфалерит-галенитовых пар определяется также возрастными соотношениями этих сульфидов, устанавливаемыми при микроскопических наблюдениях. Ранее нами отмечалось, что во многих месторождениях, из которых были отобраны эти сульфиды, выявляются признаки более ранней по отношению к галениту кристаллизации сфалерита. Важно было бы знать, сопровождалось ли последовательное выделение этих сульфидов изменением химического состава и температуры растворов или они формировались в равновесии с растворами одинакового состава.

Поскольку показателем состава рудообразующих растворов является состав газо-жидких включений в минералах, нами было предпринято исследование изотопного состава углерода и серы газо-жидких включений в нескольких сфалерит-галенитовых парах. Можно предположить, что при кристаллизации сфалерита и галенита из растворов с одинаковым составом изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) в находящихся в них газо-жидких включениях может быть достаточно близким.

Из 11 изученных пар (см. табл. 4) $\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{CSl} - \delta^{13}\text{CGn}$ в 6 парах изменяется от 0,4 до 1,6%, а в 5 - от 3,6 до 13,5%. Весьма важно, что большая часть (5 пар из 6) малых значений $\Delta\delta^{13}\text{C}$ обнаружена в парах сульфидов, для которых по изотопному геотермометру получены температуры, близкие температурам, установленным по "кадмневому" геотермометру, которые можно отнести к достоверным. Все большие значения $\Delta\delta^{13}\text{C}$ относятся к парам либо с отрицательным $\Delta\delta^{34}\text{S}$ (Маджарово 2, Шумачевский Дол, Сарданское), либо со слишком низким (Верхняя Силезия 2), или со слишком высоким (Трепча 2) положительными $\Delta\delta^{34}\text{S}$, приводящими к мало достоверным температурам, не согласующимися с температурами, полученными по "кадмневому" геотермометру.

Изотопный состав серы в газо-жидких включениях в сфалерите и галените имеет ту же тенденцию изменения величин $\Delta\delta^{34}\text{S}$. В парах с достоверными температурами и низкими значениями $\Delta\delta^{13}\text{C}$ величины $\Delta\delta^{34}\text{S}$ изменяются от 2,17 до 4,10%, в то время как в парах с высокими значениями $\Delta\delta^{13}\text{C}$ выявляются и значительно большие величины $\Delta\delta^{34}\text{S}$ - от 5,2 до 9,0%.

В равновесных условиях фракционирование изотопов серы газо-жидких включений¹ в сульфидах и серы самих сульфидов определяется константой равновесия, зависящей от температуры образования сульфидов. Используя фракционирование $\delta^{34}\text{S}_{\text{Г.-ж. вкл. ZnS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}}$ и $\delta^{34}\text{S}_{\text{Г.-ж. вкл. PbS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$ (табл. 4), можно привести оценку температур образования сфалерита и галенита. Л.П. Носик, исходя из равновесных реакций изотопного обмена серы кристаллизующихся сфалерита и галенита и серы минералообразующих растворов, рассчитал уравнения для определения температур:

$$T(\text{°C}) = \sqrt{\frac{109,5 \cdot 10^4}{\Delta \delta^{34}\text{S}_{\text{Г.-ж. вкл. ZnS-ZnS}}} - 273;$$

$$T(\text{°C}) = \sqrt{\frac{110,5 \cdot 10^4}{\Delta \delta^{34}\text{S}_{\text{Г.-ж. вкл. PbS-PbS}}} - 273.$$

Рассмотрение температур (см. табл. 4), полученных по этим уравнениям, показывает, что для сфалерит-галенитовых пар, которые, судя по приведенным данным, образовались в условиях изотопного равновесия, температуры достаточно сходны и не очень сильно отличаются от температур по $\Delta \delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS-PbS}}$ и по K_D^{Cd} (табл. 4 № 9, 24, 29). Для пар этих сульфидов, кристаллизовавшихся в неравновесных условиях, рассчитываемые температуры оказываются либо слишком низкими, либо слишком высокими и, как правило, значительно различающимися для сфалерита и галенита. Для галенита и сфалерита из рудопроявления Выхма (см. табл. 4) получены температуры, сходные с температурой по кадмиевому геотермометру. Понятно, несмотря на отсутствие изотопного равновесия, сфалерит и галенит образовались в течение непродолжительного интервала времени, в который температура раствора не испытывала значительных изменений.

Метод определения температур по фракционированию изотопов серы между сульфидами и заключенными в них газо-жидкими включениями нуждается, конечно, в проверке на большем фактическом материале. Он может использоваться для получения дополнительных критериев равновесности кристаллизующихся сульфидов.

Приведенные данные изотопного состава серы существующих сфалерита и галенита и углерода и серы в находящихся в них газо-жидких включениях показывают, что часть изученных пар сульфидов образовалась в равновесных или близких к ним условиях, опреде-

¹ Сокращенно в формулах и табл. 4 дано Г.-ж. вкл.

ляемых изотопным обменом или термодинамическим изотопным эффектом. Для этих пар выявляются близкие значения температур, полученных по коэффициенту изотопного фракционирования серы и коэффициенту распределения кадмия между сфалеритом и галенитом, и минимальные значения коэффициента изотопного фракционирования углерода и серы в газо-жидких включениях этих минералов. Значительная часть сфалерит-галенитовых пар образовалась в неравновесных условиях, обусловленных окислительно-восстановительными реакциями и наложением термодинамического изотопного эффекта на кинетический изотопный эффект.

Коэффициент изотопного фракционирования серы ($\Delta\delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$) в этих парах может быть как >0 , так и <0 , $\Delta\delta^{13}\text{C}$ газо-жидких включений в большинстве случаев значительно более высокий, чем в равновесных парах. Изотопные данные для этих пар не позволяют получить геологически достоверные температуры их образования. Однако при более детальном исследовании месторождений изотопные данные для пар, кристаллизовавшихся при отсутствии изотопного равновесия серы, могут оказаться полезными для выяснения окислительно-восстановительных условий образования сульфидов.

ВЫВОДЫ

1. В свинцово-цинковых месторождениях различных формаций изучены закономерности распределения кадмия, марганца, селена и изотопов серы в сосуществующих сфалерите и галените и рассмотрены парагенетические ассоциации и общие особенности состава этих минералов.

2. Выяснено, что коэффициент распределения кадмия между сфалеритом и галенитом может использоваться для определения температуры образования этой пары сульфидов. С помощью кадмивого геотермометра для сфалерит-галенитовых пар из свинцово-цинковых месторождений различных типов установлены следующие температуры образования: для скарновых — от 300 до 370°C; для стратифицированных — от 150 до 300°C; для жильных — от 280 до 450°C.

3. Температуры образования тех же сфалерит-галенитовых пар, полученные по коэффициенту распределения марганца между сфалеритом и галенитом, значительно отличаются от температур по K_D^{Cd} и для большей части пар оказываются недостоверными. Одной из причин таких расхождений является неравномерное распределение марганца в сфалерите, установленное при исследовании сфалерита методом электронного микрозонда.

4. Значительные различия величин коэффициентов распределения селена в галените и сфалерите в экспериментально полученных и природных парах этих сульфидов не позволяют использовать их для геотермометрии.

5. Коэффициенты изотопного фракционирования серы в сфалерите и галените, кристаллизующихся в условиях изотопного равновесия, позволяют производить оценку температур образования этих минералов в соответствии с температурами, полученными по кадмievому геотермометру. Кадмievый геотермометр дает большее число достоверных температур, чем изотопный геотермометр. Это обусловлено тем, что равновесное распределение кадмия в кристаллизующихся сфалерите и галените не всегда сопровождается изотопным равновесием по сере.

6. Изотопный состав углерода и серы газо-жидких включений в существующих сфалерите и галените может служить критерием кристаллизации этих сульфидов в условиях изотопного равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безмен Н.И., Некрасов И.Я., Сипавина Л.В. Распределение олова между пиритом и пирротином при $T = 325 - 500^{\circ}\text{C}$. — Геол. рудн. местор., 1973, № 1.
2. Безмен Н.И., Тихомирова В.И., Косогова В.П. Пирит-пирротиновый геотермометр: распределение никеля и кобальта. — Геохимия, 1975, № 5.
3. Безмен Н.И., Еремин Н.И., Наразаули И.Г., Позднякова Н.В., Сергеева Н.Е. Пирит-халькопиритовый геотермометр: распределение кобальта. — Геохимия, 1978, № 3.
4. Гелетий В.Ф., Чернышев Л.В., Пастушкова Т.М. Распределение кадмия и марганца между галенитом и сфалеритом. — Геол. рудн. местор., 1979, № 6.
5. Гриненко В.А. Приготовление двуокиси серы для изотопного анализа. — Неорг. химия, 1962, № 7.
6. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974.
7. Гриненко Л.Н., Заири Н.М., Пономарев В.Г., Ручкин Г.В., Тычинский А.А. Изотопный состав серы и углерода руд и пород свинцово-цинковых месторождений Сарданского рудного узла (Юго-Восточная Якутия). — Геол. рудн. местор., 1978, № 3.
8. Добровольская М.Г., Шадлун Т.Н. Минеральные ассоциации и условия формирования свинцово-цинковых руд. М.: Наука, 1974.
9. Добровольская М.Г., Пашков Ю.Н., Игнатьева И.Б., Литейска И. Минеральные парагенезисы и температуры формирования руд месторождения Шумачевский дол (НРБ). — Геол. рудн., местор., 1979, № 3.
10. Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К. Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах (ч. 2). — Минералог. сб., 1975, № 29, вып. 4.
11. Наумов В.Б., Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н. О соотношении температур образования, гомогенизации и декрепитации газоожидких включений. — Докл. АН СССР, 1961, т. 171, № 1.
12. Овчинников Л.Н., Рябова Т.В. Статистическое исследование вариаций изотопного состава серы. — Геол. рудн. местор., 1975, № 6.
13. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977.

14. Тронева Н.В., Лапутина И.П., Цепин А.И., Игамбердиев Ш.Х. Программа дисперсного анализа и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микронализе для ЭВМ БЭСМ-6 на языке Алгол-60. — В кн.: Труды Института кибернетики. Ташкент, 1975.
15. Цепин А.И., Боронихин В.А. Программа HP-1 "статистическая обработка результатов измерения и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микронализе (для ЭКВМ Hewlett-Packard 9830 с ограниченной памятью), вып. 35. — Труды ЦНИГРИ, 1978.
16. Шадлун Т.Н., Добровольская М.Г. Рудные формации свинцово-цинковых месторождений. — В кн.: Рудные формации эндогенных месторождений, т. 1. М.: Наука, 1976.
17. Шапенко В.В. Термобарогеохимическая реконструкция условий минералообразования на Холтсонском вольфрамовом месторождении — Вестник МГУ. Сер. геология, 1976, № 2.
18. Barton P.B. Sulfide petrology. — Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper 3, 1970.
19. Bethke P.M., Barton P.B. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. — Econ. Geol., 1971, v. 66, N 1.
20. Czamanske G.K., Rye R.O. Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600° to 275°C. — Econ. Geol., 1974, v. 69, N 1.
21. Grootenboer J., Schwarz H.P. Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1969, v. 7, N 2.
22. Hall W.E., Roze H.J., Simon F. Fractionations of minor elements between galena and sphalerite, Darwin lead-silver-zinc mine, Inyo Country, California and its significance in geotermometry — Econ. Geol., 1971, v. 66, N 4.
23. Kajiwara J., Kruse H.R. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. — Canada J. Earth Sci., 1971, v. 8, N 11.
24. Nash J.T. Geochemical studies in the Park City District: II. Sulfide mineralogy and minor-element chemistry, Mayflower Mine. — Econ. Geol., 1975, v.70, N 6.
25. Rye R.O. A comparison of sphalerite-galena sulfur isotope temperatures with filling temperatures of fluid inclusions. — Econ. Geol., 1974, v. 69, N 1.
26. Rye R.O., Czamanske G.K. Experimental determination of sphalerite-galena sulfur isotope fractionation and application to the ores of Providencia Mexico [abs]. — Geol. Soc. America Annu. Mtg. Atlantic City, 1969.
27. Rye R.O., Hall W.E., Ohmoto H. Carbon, hydrogen, oxygen and sulfur isotope study of the Darwin lead-silver-zinc deposit, southern California. — Econ. Geol., 1974, v. 68, N 4.
28. Rye R.O., Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis a review. — Econ. Geol., 1974, v. 69, N 6.
29. Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. — Geochem. J., 1968, v. 2, N 1.
30. Urabe T. Partition of cadmium and manganese between coexisting sphalerite and galena from some Japanese epithermal deposits. — Miner. Depos., 1977, v. 12, N 3.

В.П. ЛОГИНОВ, М.И. ИСМАГИЛОВ, Г.Л. ВАСИЛЬЕВА

ТЕМПЕРАТУРЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
В ПИРРОТИНОВЫХ РУДАХ
ОЗЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОБАЛЬТОВОЙ ГЕОТЕРМОМЕТРИИ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

В связи с значительно продвинувшимся в последние годы экспериментальным и термодинамическим изучениями систем Fe-S-O, Fe-S и FeS-FeS₂, гидротермальные пирротиновые руды привлекают все возрастающее внимание с целью выявления физико-химических условий формирования руд. Наибольшее значение из физико-химических параметров представляет температура рудоотложения, величина которой наряду с составом пирротина (N_{FeS}) входит в формулы определения активности FeS в пирротине и летучести серы [23] и принимается в ряде других расчетов. Однако первоначальные высокосернистые составы гидротермальных пирротинов в природе не сохранились [24] вследствие их эволюции с понижением температуры соответственно пирит-пирротиновому сольвусу [2]. Поэтому прямые определения температур первоначального отложения пирротинов на основании их составов по кривой этого сольвуса оказываются невозможными.

Однако имеется обратный путь исследования: сначала определяется температура образования пирит-пирротинового парагенезиса каким-либо независимым методом (например, с помощью изотопии серы либо никель-кобальтового геотермометра), а затем выявляется по этой температуре и пирит-пирротиновому сольвусу соответствующий ей состав пирротина. При этом более низкотемпературные стадии формирования пирротиновых руд указываются составами гексагональных пирротинов, присутствием моноклинного пирротина, а также структурно-текстурными взаимоотношениями ряда минералов, при учете известных в литературе экспериментальных данных. Попытку такой расшифровки истории формирования колчеданно-пирротиновых руд месторождения Озерное и представляет наша статья¹.

¹ Статья написана В.П. Логиновым (ИГЕМ АН СССР) на основании полевых и камеральных исследований, произведившихся им в сотрудничестве с М.И. Исмагиловым (ИГ БашФАН СССР). Лазерно-спектроскопические определения содержаний кобальта, никеля, меди в пиритах и пирротинах и техническая характеристика этого метода были выполнены Г.Л. Васильевой (Лаборатория спектрального анализа ИГЕМ АН СССР).

ФОРМА И СТРОЕНИЕ РУДНОГО ТЕЛА, ВМЕЩАЮЩИЕ ПОРОДЫ

Разведанное буровыми скважинами Озерное колчеданное месторождение находится на восточном склоне Южного Урала в пределах Узельгинского рудного поля. Рудное тело представляет почти изометричную штокообразную залежь преимущественно массивных руд. Залежь эта метасоматически разместилась среди эксплозивной брекции дацитовых порфиритов жигетского возраста. Брекция заполняет воронкообразную жерловину, нижняя часть которой у подошвы рудной залежи вмещает дорудное экструзивное тело дацитов. Пирротиновые руды слагают конусовидно выклинивающуюся вниз половину колчеданного тела.

Вдоль основания и боков рудной залежи пирротин этих руд интенсивно замещается халькопиритом, что позволяет различать самую нижнюю, сравнительно тонкую зону руд, обогащенных медью. Верхняя, более широкая половина колчеданной залежи слагается существенно пиритовыми рудами. Среди них пространственно обособляются две разновидности: тяготеющие к центру залежи сидерит-пиритовые руды и окружающие их с боков собственно пиритовые руды. У полого залегающей кровли рудной залежи на краях ее зона пиритовых руд сменяется зоной сфалерит-пиритовых руд.

Перечень минералов, слагающих отдельные рудные зоны, таков. Зона сфалерит-пиритовых руд: пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, блеклая руда, кварц, серицит, хлорит, кальцит, анкерит. Зона пиритовых руд: пирит, халькопирит, арсенопирит, сфалерит, кварц, сидерит, ферродоломит. Зона сидерит-пиритовых руд: пирит, сидерит, магнетит, кварц, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, пирротин, алтант, гессит, гематит, хлорит, кальцит и рутил. Зона пирротиновых руд: пирротин, пирит, арсенопирит, халькопирит, кубанит, макинавит, магнетит, сидерит, сфалерит. Зона халькопиритовых руд: пирит, халькопирит, пирротин, марказит, магнетит, арсенопирит, кубанит, кобальтин, килаверит, сидерит, гётит, рутил и хлорит.

Взаимоотношения рудных зон характеризуются текстурными признаками метасоматического разрастания внешних зон за счет более внутренних зон. Так, с одной стороны, в пиритовых рудах у границы со сфалерит-пиритовыми рудами широко распространены метасоматические жилы сфалерит-пиритового состава. С другой стороны, среди пиритовых и сидерит-пиритовых руд вблизи верхней границы пирротиновой зоны встречаются многочисленные обломковидные реликты пирротиновых руд. Халькопиритовая зона, судя по наблюдениям в полированных образцах и шлифах, возникла путем массового замещения халькопиритом и пиритом пирротина из нижней и краевых частей пирротиновой зоны.

Непосредственно придонная часть рудного тела, сложенная существенно халькопиритовыми рудами, окаймляется метасоматитами карбонат-хлоритового состава. Последние сменяются ниже метасоматитами серицит-кварцевого состава с присутствием в них кар-

бонатных прожилков. Среди рудовмещающих вулканитов непосредственно выше рудного тела отмечаются слабые проявления окварцевания, хлоритизации, серитизации и кальцитизации. За пределами метасоматического ореола, вблизи месторождения, рудовмещающие вулканиты подверглись кальцит-эпидотовой пропилитизации. Еще дальше от рудного тела в вулканитах прослеживаются изменения типа регионального метаморфизма пренит-пумпеллитовой фации.

Вытекающее из взаимоотношений между рудными зонами более раннее формирование зоны пирротиновых руд может считаться решающим признаком первично гипогенного происхождения пирротинового оруденения. Альтернативной гипотезе метаморфогенного происхождения пирротина за счет частичной диссоциации пирита противоречит также то, что в рудовмещающих метасоматитах отсутствуют собственно метаморфогенные минералы (такие, как антофиллит, кордиерит, андалузит, корунд, гранат, биотит и др.), которыми сопровождаются термально метаморфизованные пирротинсодержащие колчеданные месторождения [7, 13]. Геологический источник для подобного метаморфизма в виде более или менее крупного послерудного интрузивного тела в соседстве с колчеданной залежью Озерного месторождения не обнаружен. Секущая же рудное тело дайка габбродиабаза имеет небольшую (около 20 м) мощность по сравнению с мощностью пирротиновой зоны и вызвала лишь слабые экзоконтактовые изменения в руде в виде частичной перекристаллизации руды. Региональный метаморфизм пренит-пумпеллитовой фации, наложившийся на эту послерудную дайку и, следовательно, на колчеданное месторождение, распространен в рудных полях многих колчеданных месторождений Среднего [17] и Южного [12] Урала, но не сопровождается развитием в них метаморфогенного пирротина.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПИРРОТИНОВЫХ РУД

Эти руды слагаются в основном аллотриоморфно-зернистыми агрегатами пирротина с небольшим количеством метакристаллов и прожилков пирита и других спорадически встречающихся минералов — халькопирита (с очень редкими включениями в нем кубанита и маинавита), арсенопирита, магнетита, сидерита и сфалерита.

С помощью магнитной суспензии, впервые применявшейся при изучении пирротинов М.А. Грабовским и О.Н. Жерденко [9], в этих рудах под микроскопом различаются как гексагональная, так и моноклинная модификации пирротина. Обе модификации нередко присутствуют в одном и том же шлифе и наблюдаются в следующих характерных взаимоотношениях. Обычно изометричные зерна (размер 0,005–0,05 мм) гексагонального пирротина окаймляются более тонкозернистым агрегатом моноклинного пирротина, который образует каемки вокруг зерен и прожилков и других минералов, заключенных в массе гексагонального пирротина. При больших увеличениях под магнитной суспензией в этих ободках различаются плас-

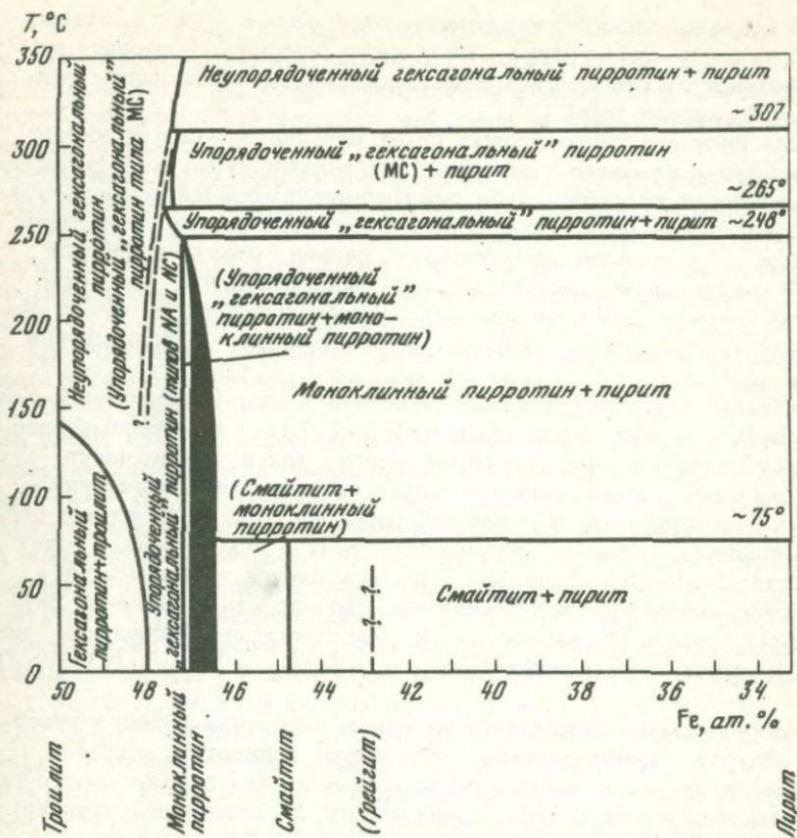
тинчатые срастания типа структуры распада твердого раствора, когда параллельно ориентированные пластинки моноклинного пирротина размещаются по-видимому, вдоль базиса (0001) индивидов гексагонального пирротина.

Состав моноклинного пирротина, согласно экспериментальным исследованиям [25, 33, 34, 35] и изучению его природных образцов [8, 24], колеблется в весьма узких пределах – от 46,5 до 47 ат.% Fe (с ничтожными примесями других металлов). Состав синтетического гексагонального пирротина варьирует от моносульфида (троилита) до высокосернистого пирротина, содержащего около 45 ат. % Fe [2]. В рассматриваемых рудах, согласно девяти рентгенометрическим измерениям межплоскостного расстояния $d_{(102)}$ с последующим использованием табл. 1 и определительной кривой П. Тулмина и П.Б. Бартона [23], этот состав колеблется в пределах всего от 47,54 до 47,9% ат.% Fe. Таким образом, составы гексагональных пирротинов Озерного месторождения близко соответствуют низкотемпературному окончанию положительно наклоненной части пирит–пирротинового сольвуса в его последнем варианте (фиг. 1) ¹.

Пирит постоянно присутствует в пирротиновых рудах в виде более или менее равномерно вкрашенных кристалликов (размер 0,2–3 мм), небольших сростков кристалликов, цепочек и мелких прожилков (табл. I, а). Кристаллики пирита имеют обычно прямоугольные очертания и характеризуются самой различной степенью идiomорфизма. В них нередко отмечаются многочисленные включения пирротина, кое-где замещившиеся халькопиритом. По этим признакам обособления пирита среди пирротина следует относить к метакристаллам [6]. Зональность роста в метакристаллах пирита травлением с помощью реактива $\text{HNO}_3 + \text{CaF}_2$ не выявляется. Содержание метакристаллов пирита в аншлифах пирротиновой руды обычно не выше 4–6% всей площади, а изредка составляет 10–12%. Относительно равномерным размещением среди пирротина этот пирит напоминает искусственные продукты распада, происходящего по схеме $\text{P}O_1 \rightarrow \text{P}O_2 + \text{Py}$, где $\text{P}O_2$ – пирротин менее богатый серой, чем $\text{P}O_1$, а Py – пирит; см. фиг. 4 в статье Р. Арнольда [2]. Небольшой размер и округлая форма искусственных обособлений "распадного" пирита связаны, по-видимому, с гораздо большими скоростями охлаждения пирротинового твердого раствора в условиях опытов, чем в природных условиях.

Местами равномерно вкрашенный пирит в пирротиновых рудах сменяется более крупными обособлениями пирита с характерными ободками вокруг реликтовых "островков" пирротина (табл. I, б). Сходные каемки пирита вокруг зерен пирротина получали Г. Куллер и Х. Йодер [16, фиг. 2] и Р. Арнольд [2, фиг. 7] при нагре-

¹ Соотношения фаз вокруг перитектоидной точки при температуре 248°C и границы составов упорядоченных "гексагональных" пирротинов на диаграмме [33] изображены схематически.



Фиг. Взаимоотношения конденсированных фаз в части системы $\text{Fe}-\text{S}$, сконструированной Скоттом и Киссиным [33] из данных ряда исследователей [28, 2, 23, 34, 35]

вании пирротина в залежанных сосудах. Эти каемки рассматривались указанными исследователями как результат реакции охлаждающегося пирротина с остаточной жидкостью и (или) паром, богатыми серой. Схему этой реакции можно представить, по-видимому, как $2\text{FeS} + \text{S}_2(\text{газ}) = 2\text{FeS}_2$.

Наконец, в пирротиновых рудах у границ с существенно пиритовыми рудами встречаются и более грубые прожилки пиритового состава, мощность которых достигает 1 см и более. Нередко эти прожилки образуют густую сетку, в петлях которой сохранились реликты пирротина (табл. I, в). Пиритизация пирротина происходила здесь, по-видимому, из-за привноса серы вдоль трещин возможно в виде сероводорода или продуктов диссоциации сероводорода в гидротермальном растворе, что может быть изображено в виде реакции $\text{FeS} + \text{HS}^- + \text{H}^+ + 0,5\text{O}_2 = \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$, заимствованной из работы Г.Р. Колонина и А.Б. Птицына [15]. Протеканию этой реакции

(слева направо) способствуют повышение окислительного потенциала и понижение температуры рудоносного раствора, поскольку при этом возрастает растворимость сероводорода и в конечном счете активность аниона серы [5].

Зерна пирита в пирротиновых рудах нередко бывают окружены прерывистыми каемками магнетита или халькопирита, заместившими окружающий пирротин, либо даже пересекаются метасоматическими прожилками магнетита. В краевых участках зоны пирротиновых руд и кристаллы и прожилки пирита среди пирротина обычно окружаются узкими каймами моноклинного пирротина. Эти текстурные взаимоотношения свидетельствуют о более раннем по сравнению с указанными минералами возникновении пирита.

Магнетит встречается среди пирротина в виде неравномерно разместившихся редких зерен (размер 0,1–1,5 мм) и метасоматических прожилков, секущих как зерна пирита, так и (более часто) агрегаты пирротина. Реже магнетит образует тончайшие срастания с пиритом, заместившим окружающий пирротин. Подобные тонкие срастания пирита и магнетита отмечались нами в пирротиновых рудах Сибайского месторождения [8]. Представляется вероятным, что это метасоматическое замещение происходило при повышении парциального давления кислорода и при инертном поведении железа и серы по реакции: $2\text{FeS} + 0,666\text{O}_2 = \text{FeS}_2 + 0,333\text{Fe}_3\text{O}_4$ [18].

В составе магнетитовых жилок среди пирротина нередко существует сидерит. Однако он чаще ассоциирует с пиритом, образуя с ним срастания и совместные прожилки. Этот парагенезис мог образоваться за счет пирротина, по-видимому, по следующей реакции: $2\text{FeS} + \text{CO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{FeCO}_3 + \text{FeS}_2$.

Халькопирит в пирротиновых рудах присутствует в незначительных количествах и образует явные метасомы по пирротину, реже по магнетиту и сидериту, и размещается у краев метакристаллов и прожилков пирита, магнетита и сидерита. В свою очередь зерна халькопирита имеют ободки моноклинного пирротина и его пластинчатых срастаний с гексагональным пирротином (табл. II, а).

По направлению к основанию пирротиновой зоны содержание халькопирита возрастает вплоть до почти сплошного замещения пирротина. Однако местами и в верхней части зоны пирротиновых руд пирротин почти целиком заместился халькопиритом (скв. 2312). Среди халькопирита при больших увеличениях под микроскопом обнаруживаются пластинки кубанита. Эти срастания кубанита с халькопиритом (табл. II, б) напоминают структуру распада твердого раствора. Такая структура позволяет судить о температуре образования халькопирита, которая на основании экспериментов Н. Борхерта [26] должна быть выше 235°C , т.е. превышать температуру выпадения кубанита. П. Рамдор [21, с. 607] полагает, что "наличие кубанита указывает во всяком случае на то, что температура должна быть выше 250° ... Распад твердого раствора с

выделением кубанита происходит при температуре 250–300°.

Ниже зоны распространения кубанита (в керне той же скв. 2312) в нескольких аштифах среди халькопирита вблизи реликтовых "островков" пирротина был встречен макинавит в виде удлиненно линзовидных индивидов.

Арсенопирит спорадически присутствует в пирротиновых рудах в количествах до 3–5% площади аштифа в виде идиоморфных зерен с характерными призматическими, а также с ромбовидными очертаниями. Встречаются и мелкозернистые метасоматические прожилки и цепочки зерен арсенопирита среди пирротина в ассоциации с пиритом. Эти агрегаты весьма сходны с искусственными прожилками арсенопирита в окружении зерен пирита, выросшими за счет реакции между пирротином и мышьяково–серной жидкостью при 450°C [14, фиг. 7].

По нашей просьбе в рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР с помощью дебаеграмм (Fe–излучение, внутренний стандарт – отожженный при 700°C в течение 24 час. CaF_2 , $2R = 114$ мм) были определены межплоскостные расстояния $d_{(131)}$ арсенопирита в двух шариковых микропробах. В обр. 204/0–70, где арсенопирит ассоциирует с моноклинным пирротином, пиритом, сфалеритом и магнетитом, $d_{(131)}$ арсенопирита = 1,6260 Å; в обр. 675/0–70, где арсенопирит образует прожилковидные скопления среди гексагонального пирротина в ассоциации с пиритом, $d_{(131)}$ арсенопирита = 1,6277 Å. Из этих данных по формуле As (в ат. %) = 866,67 $d_{(131)} - 1381,12$ [29] были рассчитаны содержания мышьяка в арсенопиритах, равные соответственно 28,52 и 29,56 ат. %. К сожалению, эти данные выходят за рамки составов арсенопирита, используемых в последнее время в качестве геотермометров [29].

Сфалерит в ассоциации с пирротином встречается очень редко. Он представлен ксеноморфными по отношению к пирротину, пириту и магнетиту зернами. По некоторым определениям, произведенным в рентгено–спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР на микрозонде MS–46, содержание минала FeS в сфалеритах, ассоциирующих с моноклинным пирротином и пиритом (обр. 64/0–70 и 204/0–70), равны 11–13 мол. % в отличие от содержаний 4,5–5,5 мол.% FeS в сфалеритах из зоны сфалерит–пиритовых руд (обр. 198/0–70, 484/0–70, 637/0–70). В связи с тем, что изученные сфалериты ассоциируют с моноклинным, а не гексагональным пирротином, составы их не могли быть использованы в качестве "геобарометров" [32].

Из нерудных минералов в пирротиновых рудах встречаются в ничтожных количествах кварц, хлорит и серидит.

Таким образом, структурно–текстурные взаимоотношения рудных минералов указывают на более раннее возникновение гексагонального пирротина. Пирит, арсенопирит, магнетит, сидерит представляют более поздние образования, однако предшествовавшие возникновению халькопирита (и, вероятно, сфалерита). Моноклинный пирротин раз-

вился позднее всех этих минералов, образуя каемки вокруг их зерен и прожилков. Эта последовательность минералообразования будет несколько уточнена после рассмотрения экспериментальных данных по системе $\text{FeS}-\text{FeS}_2$ и использования некоторых геотермометров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СИСТЕМЕ $\text{FeS}-\text{FeS}_2$ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ К ТРАКТОВКЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ ПИРИТА И ПИРРОТИНА

После широкого экспериментального исследования Г. Куллерудом и Х. Йодером [16] отношений устойчивости пирита в системе Fe-S в недавние годы производилось более детально изучение системы $\text{FeS}-\text{FeS}_2$ [2, 23, 27, 24, 35, 28, 33]. Хотя эти экспериментальные работы нельзя признать исчерпывающими, все же в результате этих работ были установлены следующие наиболее существенные взаимоотношения пирита и пирротина.

1. Высокотемпературный твердый раствор Fe_{1-x}S с постепенным понижением температуры в соответствии с пирит-пирротиновым сольвусом [2] обедняется серой. При этом происходит распад твердого раствора по схеме $\text{po}_1 \rightarrow \text{po}_2 + \text{py}$ с выделением пирита и соответственным обогащением состава пирротина железом. Этот процесс, происходящий в условиях инертного поведения железа и серы, прекращается у нижнего окончания положительно наклоненной части пирит-пирротинового сольвуса при температуре около 265°C (фиг. 1), когда в составе пирротина содержится около 47,6 ат. % Fe.

2. С дальнейшим понижением температуры, начиная от 265°C , состав гексагонального пирротина вследствие реакции его с ранее выделившимся пиритом становится несколько более богатым серой, т.е. кривая сольвуса на коротком расстоянии получает обратный наклон (фиг. 1). Начиная с 248°C из гексагонального пирротина возникает моноклинный пирротин в результате либо распада твердого раствора [34], либо перитектоидной реакции его с реликтовым пиритом по схеме $\text{hex.po} + \text{py} \rightarrow \text{mon.po}$ [28, 33]. При более низких температурах состав моноклинного пирротина варьирует в узких пределах от 47 ат. % Fe (в ассоциации с гексагональным пирротином состава 47,2 ат. % Fe) до 46,5 ат. % Fe (в ассоциации только с пиритом, а ниже 75°C — со смайтитом).

3. Если пирротиновый твердый раствор, имеющий состав более бедный железом, чем 46,5 ат. % Fe, подвергается быстрому окислению, то пирит успевает выделиться лишь в ограниченном количестве. В этом случае при понижении температуры до 248°C может произойти изохимическое превращение гексагонального пирротина в моноклинный пирротин с составом 46,5 ат. % Fe при связывании избытка серы в виде ассоциированного "распадного" пирита. Это положение, высказанное сначала гипотетически [27], было отчасти доказано позднее [25] и затем вошло в трактовку диаграмм фазового состояния системы $\text{FeS}-\text{FeS}_2$ [34, 33].

Прилагая эти результаты экспериментальных исследований к нашим наблюдениям над пирротинсодержащими рудами Озерного месторождения, можно получить некоторые представления о вероятном температурном режиме формирования этих руд. Так, широкое распространение пластинчатых срастаний гексагонального и моноклинного пирротинов (типа структур распада) в этих рудах указывает на достижение этими рудами температуры 248°C, при которой и возникают такие срастания. Кроме того, как уже отмечалось, составы гексагонального пирротина вне участков таких срастаний варьируют в узких пределах — от 47,54 до 47,92 ат. % Fe. Такие составы близко соответствуют температуре 265 — 270°C, присущей низкотемпературному окончанию положительно наклоненной части пирит-пирротинового сольвуса (см. фиг. 1). Следовательно, в рудах достигалась и эта температура.

Далее, постоянное присутствие небольших количеств пирита среди пирротина (вероятно, что этот пирит выделился из пирротинового твердого раствора в результате распада его по схеме $ro_1 \rightarrow ro_2 + ru$) позволяет допускать существование относительно богатого серой пирротина (ro_1) при еще более высоких температурах. Так, например, принимая среднее содержание пирита метакристаллов в пирротиновой руде приблизительно в 5% при составе имеющегося в ней пирротина около 47,6 ат. % Fe (например, в обр. 107/O-70) и суммируя 95% этого пирротина ($N_{FeS} = 0,952$) с 5% пирита ($N_{FeS} = 0,667$), получаем состав первоначального пирротина как $N_{FeS} = 0,9378$, т.е. 46,89 ат. % Fe. Пирротин этого состава должен был существовать, согласно пирит-пирротиновому сольвусу [2], уже при довольно высокой температуре, составляющей около 450°C.

Наконец, требует экспериментального объяснения тот факт, что по направлению к периферическим частям пирротиновой зоны относительное содержание моноклинного пирротина возрастает вплоть до резкого преобладания моноклинного пирротина над Гексагональным. Это явление, по-видимому, объяснимо более быстрым остыванием периферических частей пирротиновой руды при условии, что они слагались сначала гексагональным пирротином, содержащим менее 46,5 ат. % Fe. Следовательно, температура первоначального отложения гексагонального пирротина, согласно пирит-пирротиновому сольвусу [2], должна была быть несколько выше 470°C. При быстром охлаждении этого пирротинового раствора выделение "распадного" пирита (по-видимому, пропорциональное времени охлаждения) происходило лишь в небольшой степени. Когда температура понижалась до 248°C, состав гексагонального пирротина все еще мог оставаться менее богатым железом, чем 46,5 ат. % Fe, что приводило к массовой инверсии гексагонального пирротина в моноклинный пирротин этого состава с выделением избыточной серы в виде небольшого количества пирита. Этого выделения пирита не происходило, если состав гексагонального пирротина к моменту инверсии находится в пределах 46,5 — 47 ат. % Fe. В таком случае вacco-

циации с моноклинным пирротином мог находиться только реликтовый "распадный" пирит, выделившийся из пирротинового раствора при более высоких температурах. Наконец, если состав гексагонального пирротина к моменту понижения его температуры до 248°C был несколько богаче железом, чем 47 ат. % Fe, и беднее, чем 47,5 ат. % Fe, то при понижении температуры возникали смеси моноклинного и гексагонального пирротинов (вероятно, типа пластинчатых срастаний) [34, фиг. 29].

К сожалению, эта часть фазовой диаграммы системы $\text{FeS}-\text{FeS}_2$ еще не может считаться окончательно установленной, что вытекает например, из сравнения [33] и [34]. Поэтому вышеупомянутая экспериментальная трактовка причин массового развития моноклинного пирротина в рудах должна считаться пока предварительной. Кроме того, для возникновения моноклинного пирротина из гексагонального допускаются и другие механизмы, например вынос железа из последнего [8] и явления окисления части железа в нем [27]. Однако рассмотрение вероятности этих механизмов на Озерном месторождении требует специального исследования выходит за рамки целей и объема данной статьи.

Для проверки всех указанных соображений о последовательности и температурах возникновения пирита и пирротина, существующих в руде, большой интерес представляла бы возможность определения температур возникновения минералов каким-либо эмпирическим методом. Наряду с изотопной геотермометрией [30] такая возможность появилась в последние годы в виде никель-кобальтового геотермометра, обоснованного экспериментами Н.И. Безмена, В.И. Тихомировой, В.П. Косбовой [3]. Температура существующих пирита и гексагонального пирротина в рудах определяется этим методом по опытной градуировке коэффициентов распределения никеля и кобальта между пиритом и пирротином в зависимости от температур одновременного или последовательного образования этих минералов. Преимущество этого метода связано с возможностью применения в нем лазерно-спектрального количественного определения весьма малых содержаний кобальта или никеля в смежных участках пирита и гексагонального пирротина. При этом оказалось возможным использовать и такие зерна пирита и агрегаты зерен пирротина, величина которых измеряется лишь долями миллиметра [22].

ТЕМПЕРАТУРЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПО ДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА МЕЖДУ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ ПИРИТОМ И ПИРРОТИНОМ

Лазерно-спектральными анализами пирита и пирротина изучавшихся руд было установлено, что кобальт является устойчивой, хотя и ничтожной примесью в этих минералах. Содержание кобальта в гексагональных пирротинах, по данным 25 количественных определений лазерно-спектральным методом, колеблется в пределах от

0,009 до 0,051 вес.%, а в ассоциированных с пирротинами пиритах – от 0,025 до 0,096 вес. %. Содержание никеля в пирротинах и пиритах отмечалось далеко не во всех пробах и измеряется лишь единицами тысячных долей вес.%¹. Поэтому в качестве практически приемлемого геотермометра было принято распределение только кобальта между существующими в колчеданных рудах гексагональным пирротином и пиритом метакристаллов и мелких прожилков. Количественные определения содержаний кобальта, никеля и меди производились Г.Л. Васильевой на лазерном микроанализаторе типа LMA-1 фирмы K. Цейсс, Иена – ГДР [19]. В качестве эталонов было использовано несколько образцов природных пиритов и пирротинов с содержаниями определяемых Co, Ni, Cu от 0,005 до 0,2%. Расчет содержаний этих элементов в исследуемых пиритах и пирротинах производился по методу "трех эталонов", широко используемому и в микроспектральном анализе с лазерным отбором проб [1, 10, 11]. Градуировочные графики строились в координатах $\Delta Si - LgC$. В качестве внутреннего стандарта использовался элемент основы – железо. Для количественного определения кобальта была использована дуговая линия 345,3 нм, предел обнаружения которой при троекратном экспонировании спектра на одно место фотопластиинки составляет 0,003%; интервал определения составляет от 0,005 до 1%; линия сравнения (внутреннего стандарта) – Fe I 344,5 нм. Коэффициент вариации повторных определений составляет 10–20%. Для регистрации спектров был использован спектрометр ПГС-2 с решеткой 650 штр. на 1 мм и углом блеска в области 270 нм. Применялись фотопластиинки марки ORWO ZU-2.

Лазерно-спектральная съемка производилась в полированных шлифах при объективе 40x; общее увеличение наблюдения составило $\times 500$. Последовательность приемов при наблюдениях состояла в следующем. Из коллекции полированных шлифов выбирались лишь те, в которых имелись резкие границы между метакристаллами пирита (или пиритовыми прожилками) и вмещающим агрегатом обычно мелких зерен пирротина. Затем с помощью магнитной суспензии в этих шлифах отбирались такие примеры контакта между пиритом и пирротином, в которых последний был бы представлен только гексагональной модификацией. В целях придания большей отчетливости линиям элементов на спектрограммах импульсы лазерного луча производились троекратно с раздельным размещением кратеров от каждого импульса среди краевой части зерна пирита и в соседней части непосредственно окружающего агрегата зерен пирротина (табл. II, 6). Таким образом, все три спектра суммировались на одно место фотопластиинки. Диаметр кратера единичного поражения был равен приблизительно 60–70 мкм.

¹ Содержания меди в пиритах не выше 0,35 вес. % и в пирротинах не выше 0,40 вес. % при нередкой ассоциации халькопирита с этими минералами.

Вследствие происходящих при ударах лазерным лучом побочных явлений в виде образования радужных пленок и других налетов, затемняющих границу пирита и пирротина, сначала производилась лазерная съемка обычно пирротина, при которой эти побочные эффекты проявлялись слабее, чем при последующей съемке пирита. Затем, чтобы граница пирита с пирротином выглядела более отчетливой, место съемки тщательно протиралось.

Исходными данными для пересчетов и интерпретаций являлись содержания кобальта (в долях вес. %) в соприкасающихся участках пирита и гексагонального пирротина (табл. 1 и 2). Как вытекает из данных табл. 1, распределение кобальта в зернах пирита оказалось закономерно неравномерным: в краевых частях, примыкающих к агрегатам зерен пирротина, содержания кобальта были значительно выше, чем в центральных частях. Дефицит кобальта в центральных частях, по-видимому, можно объяснить относительно низким содержанием кобальта в составе исходного пирротина, за счет которого возник пирит и из которого кобальт привносился в пирит при малой скорости диффузии в пределах последнего. Привнос кобальта в зерна пирита происходил лишь до тех пор, пока в краях зерен не достигалось равновесное содержание кобальта, соответствующее той или иной температуре кристаллизации зерен. Интересно, что данная закономерность распределения кобальта в зернах пирита оказалась противоположной факту большей обогащенности кобальтом центральных зон в кристаллах пирита из пирротиновых руд Горной Абхазии [22]. Такому различию здесь соответствует иное, а именно более позднее образование пирротина (при относительно невысоких температурах, составляющих $305-331^{\circ}\text{C}$ за счет раннего пирита, первично обогащенного кобальтом. Однако и в рудах Горной Абхазии за равновесное содержание кобальта в пирите принималось содержание этого элемента в краях зерен пирита, т.е. у границы пирита с гексагональным пирротином.

В отличие от резко неравномерного распределения кобальта в зернах пирита содержания кобальта во вмещающих агрегатах пирротина сохраняются более или менее постоянными независимо от расстояния до ближайшего зерна пирита. Для установления этой закономерности содержания кобальта в пирротине измерялись последовательно несколько раз при перемещении целевой точки лазерного луча на протяжении 1 см. В этом отношении поразительным примером является обр. 102/0-70 (табл. 2), в котором мелкозернистые пирротиновые агрегаты у границ с четырьмя зернами пирита, имеющими в краях самые различные содержания кобальта, содержат практически одно и то же количество (0,014-0,016 вес. % Co). Выявленная закономерность указывает на значительно большую скорость диффузии кобальта в пирротине, чем в пирите, благодаря чему относительное обогащение кобальтом пирита не вызывало заметного дефицита кобальта в окружающем пирротине.

Для выявления температур кристаллизации пирита, сопровождавшейся изменением состава пирротинового твердого раствора, дан-

Таблица 1

Результаты лазерно-спектрального определения содержаний кобальта в краевых и центральных частях зерен пирита сравнительно с содержаниями кобальта в окружающем пирротине

Номера образцов	Размер кристаллов пирита, мм	СО в пирите, вес. %		СО в пирротине, вес. %
		центр	край	
12/0-70	4 × 7	0,022	0,070	0,014
19/0-70	3 × 3	0,026	0,096	0,048
101/0-70	1 × 2	0,014	0,018	0,010
То же	1,5 × 1,2	0,022	0,039	0,010
102/0-70	1 × 1	0,042	0,046	0,015
106/0-70	2 × 2,5	0,018	0,081	0,020
То же	1 × 1,2	0,031	0,086	0,017

ные о содержаниях кобальта в смежных участках пирита и пирротина подвергались несложным пересчетам. Сначала по формуле

$K_D^{Co} = (Co \text{ вес. \% в пирротине} : Co \text{ вес. \% в пирите}) \cdot 0,7488 [3]$ рассчитывался коэффициент распределения кобальта, затем определялся $\lg K_D^{Co}$ и, наконец, по формуле $t^\circ C = \frac{1000}{1,907 + 0,538 \lg K_D^{Co}} - 273 [3]$ подсчитывалась температура. Из данных табл. 2 вытекают следующие выводы.

1. Однаковые (или почти одинаковые) коэффициенты распределения кобальта и, следовательно, равные температуры кристаллизации различных пар пирита и пирротина нередко получаются при резко различных содержаниях кобальта в последних (сравнить, например, условия получения температур 388° и $387^\circ C$ соответственно в обр. 106 и 1586). В графическом выражении (например, в координатах: содержание кобальта в пирите – содержание кобальта в пирротине) этим обстоятельством определяется размещение фигуративных точек на одних и тех же изотермах, что наглядно свидетельствует о равновесном распределении кобальта между пирротином и пиритом в зависимости от температуры возникновения последнего.

2. Температуры кристаллизации метакристаллов пирита и сосуществовавшего с ним пирротина колеблются (даже в пределах одного и того же образца) преимущественно между 300° и $400^\circ C$, достигая лишь в единичном случае $433^\circ C$ и снижаясь изредка до $270 - 280^\circ C$. Так как всякий раз соблюдалась идентичность в методике спектрально-лазерного исследования, такие колебания значений температуры, конечно же, не могут объясняться ошибками ме-

Таблица 2

Результаты лазерно-спектрального определения содержаний кобальта в смежных участках пирита и пирротина, коэффициенты распределения кобальта и температуры кристаллизации пирита

Номер образца и места взятия	Характеристика зерен и прожилков пирита среди агрегатов пирротина	Co, вес. %		K_{D}^{Co}	$\lg K_{D}^{Co}$	$t^{\circ} C$
		в пирите	в пирротине			
12/0-70, скв. 2300	Округлое зерно пирита (разм. 4×7 мм)	0,070	0,014	0,14976	-0,82460	410
	Кристалл пирита ($1 \times 1,5$ мм)	0,040	0,016	0,29952	-0,52357	342
	Прожилок пирита (с длиною $6 - 9$ мм и шириной 2 мм)	0,046	0,022	0,35812	-0,44597	327
101/0-70 скв. 2255	Зерно пирита с квадратными очертаниями (разм. 1×2 мм)	0,018	0,010	0,41600	-0,38091	314
	Округлое зерно пирита (диаметр 1,5 мм)	0,039	0,010	0,19200	-0,71670	384
	Прожилок пирита (с шириной 1,5 мм)	0,027	0,018	0,49920	-0,30172	300
102/0-70, скв. 2255	Кристалл пирита с прямо- угольными очертаниями ($0,6 \times 0,8$ мм)	0,086	0,014	0,12190	-0,91400	433
	Зерно из сростка пирита ($0,8 \times 1,2$ мм)	0,028	0,014	0,37440	-0,42666	323
	Кристалл пирита с квадрат- ными очертаниями (1×1 мм)	0,046	0,015	0,32609	-0,48667	335
106/0-70, скв. 2255	Прожилок пирита (с длиною 10 мм и шириной $0,6 - 1$ мм)	0,025	0,016	0,47923	-0,31945	303
	Кристалл пирита с прямо- угольными очертаниями ($2 \times 2,5$ мм)	0,081	0,020	0,18489	-0,73309	388

	Кристалл пирита ($1 \times 1,2$ мм) из сростка	0,086	0,017	0,14802	-0,82968	411
	Кристалл пирита с четырех- угольными очертаниями ($0,6 \times 0,8$ мм)	0,035	0,017	0,36370	-0,43925	325
107/0-70	Сросток из 3-х зерен пира- ти, размеры которых $1 \times 1,2$ мм	0,078	0,029	0,27840	-0,55533	349
	Кристалл пирита с прямо- угольными очертаниями (разм. $0,5 \times 0,7$ мм)	0,036	0,013	0,27040	-0,56799	351
	Прожилок пирита (с длиною в 6 мм и шириной $0,6-0,7$ мм)	0,047	0,023	0,39830	-0,39979	318
1586	Пирит из сростка его зерен с общим разм. 2×3 мм	0,040	0,010	0,18720	-0,72769	387
скв. 2255	Пирит из жилки (длиною в 6 мм и шириной $0,8-1$ мм)	0,045	0,020	0,33280	-0,47782	333
678/0-70	Овальное зерно пирита ($1 \times 1,5$ мм)	0,007	0,006	0,64183	-0,19258	281
скв. 1555	Прожилок пирита (с длиною в 10 мм и шириной $0,6$ мм)	0,009	0,009	0,74880	-0,12563	270
692/0-70	Квадратное зерно пирита ($0,5 \times 0,5$ мм)	0,035	0,017	0,36370	-0,43926	325
скв. 1555	Трапецевидное зерно пирита ($0,6 \times 0,7$ мм)	0,048	0,018	0,28080	-0,55160	348
548/0-70	Неправильное зерно пирита ($0,7 \times 0,8$ мм) с редкими включениями пирротина	0,083	0,017	0,15337	-0,81426	408
скв. 2607	Округлое зерно пирита (с диаметром 2 мм), из цепочки - жилки пирита	0,064	0,051	0,59670	-0,22424	287

тода. Представляется очевидным, что различные пары из пирита и сосуществовавшего с ним пирротина даже в смежных участках руды возникали при резко неодинаковых температурах (см. табл. 2). Это обстоятельство свидетельствует о неоднократном выделении пирита из ряда последовательно возникавших пирротиновых твердых растворов под воздействием охлаждения руды по схемам последовательных реакций: $Po_1 \rightarrow Po_2 + Py_1$; $Po_2 \rightarrow Po_3 + Py_2$ т.д. При этом пирротиновый твердый раствор в конце концов претерпел всюду почти полную эволюцию состава в сторону обогащения железом и обеднения серой вплоть до состава, соответствующего низкотемпературному окончанию положительно наклоненной части пирит-пирротинового сольвуса (фиг. 1), а различные поколения пиритов сохранились в качестве реликтов почти рядом в пределах одного и того же шлифа.

3. В соответствии с предыдущим выводом температуры кристаллизации прожилков пирита среди агрегатов пирротина оказались более низкими (а именно 270° , 287° , 300° , 303° , 318° , $327^\circ C$) по сравнению с температурами одиночных кристаллов пирита и их небольших сростков в тех же образцах. По-видимому, эти прожилки пирита возникали несколько позднее метакристаллов в условиях появления начальной трещиноватости среди охлаждавшихся агрегатов пирротина, но все еще при более высоких температурах, чем те (около $248^\circ C$), при которых образовался моноклинный пирротин.

Судя по тому, что мелкие прожилки пирита среди массы пирротина в некоторых образцах причленяются к более мощным жилкам пирита (табл. I, 6), представляется вероятным распространить и на последние температуру кристаллизации мелких жилок (т.е. около 280 - $320^\circ C$)¹.

4. Минимальная из отмеченных температур кристаллизации пирита в пирротиновых рудах равна 270 - $280^\circ C$ (в обр. 678/0-70), что приблизительно соответствует низкотемпературному окончанию положительно наклоненной части пирит-пирротинового сольвуса (см. фиг. 1). В то же время почти эта же температура (265 - $270^\circ C$) указывается на кривой сольвуса наблюдаемыми теперь в пирротиновых рудах составами гексагонального пирротина ($47,54$ - $47,92$ ат.% Fe). Такое соответствие свидетельствует о незначительности ошибок определения температур кристаллизации пирита кобальтовым геотермометром сравнительно с температурами, получаемыми из экспериментальных данных.

В связи с последним заключением следует отметить, что главной причиной возможных ошибок измерения температур кобальтовым геотермометром по сравнению с измерением реальных температур могло являться неточное размещение кратеров лазерного поражения, а именно та или иная удаленность кратеров от границы зерна пирита.

¹ Непосредственное определение кобальтовым геотермометром температуры кристаллизации пирита из крупных прожилков пирита оказалось практически невозможным из-за обильного развития моноклинного пирротина у краев этих прожилков.

рита к центру зерна, где содержание кобальта по сравнению с равновесным его содержанием резко уменьшается. Отсюда понятно, что такая ошибка приводит к преуменьшению реальной температуры минералообразования. Мы попытались избежать этой ошибки по возможности более точным размещением кратеров лазерного поражения пирита у краев зерен пирита (табл. II, в).

5. Максимальная из полученных кобальтовым геотермометром температур кристаллизации пирита равна 433°C (обр. 102/О-70), что на основании пирит-пирротинового сольвуса [2] отвечает составу пирротина с 46,85 ат. % Fe ($N_{FeS} = 0,9370$). В схеме реакции распада пирротинового твердого раствора $po_1 \rightarrow po_2 + ru_1$ этот состав ввиду исключительности температурной отметки можно, по-видимому, отнести еще ко второму поколению пирротина- (po_2) , существовавшему с первым поколением выделившегося пирита (ru_1). Первичный же пирротин (po_1), существовавший до возникновения пирита, должен был обладать составом, еще более богатым серой, и температура его отложения должна быть несколько выше, чем 433°C, что вытекает и из экспериментальных данных.

Некоторое представление о верхнем пределе температуры отложения пирротиновых руд дает нередкое присутствие арсенопирита в ассоциации с пиритом. Выше уже отмечалось, что структурно-текстурные отношения арсенопирита к пириту и пирротину оказались существенно сходными с взаимоотношениями тех же минералов, изображенными на фиг. 7 статьи Л. Кларка [14]. Здесь пирит и арсенопирит "выросли за счет первоначальной смеси пирротина и мышьяково-серной жидкости" в экспериментальных условиях при довольно высокой температуре (около 450°C), но в процессе понижения температуры. Температура этого моновариантного равновесия вблизи инвариантной точки в системе Fe-As-S равна 491°C и лишь слабо повышается с возрастанием давления. Таким образом, на основании данных и кобальтового и арсенопиритового геотермометров температуру первичного отложения пирротина в рудах ОзерногоМесторождения можно охарактеризовать приближенной величиной 462+30°C, полученной способом интерполяции между величинами 433° и 491°C. Эта сравнительно высокая температура удовлетворительно согласуется с изложенными в предыдущем разделе статьи опубликованными экспериментальными данными.

Температуре 462°C соответствует получаемый, по данным пирит-пирротинового сольвуса [2], состав пирротина с содержанием (плюс малые количества Co, Ni, Cu) около 46,7 ат. % Fe. Подставляя эти величины (как $T = 735^\circ K$ и $N_{FeS} = 0,934$) в формулу для определения летучести серы [23].

$$\lg f_{S_2} = (70,03 - 85,83 \cdot N_{FeS})(1000/T - 1) +$$

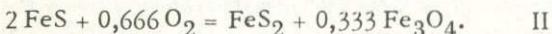
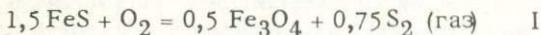
$$+ 39,30 \sqrt{1 - 0,9981 \cdot N_{FeS}} - 11,91,$$

получаем $\lg f_{S_2} = -5,31$. На основании тех же исходных данных

по диаграмме (фиг. 10) цитированной статьи [23] определяется активность FeS в пирротине в период его первичного отложения как 0,53. Для других термодинамических расчетов, характеризующих физико-химическую обстановку формирования пирротиновых руд при той или иной температуре, следует использовать аналогичные исходные данные.

ПОДСЧЕТ ВЕЛИЧИН РАВНОВЕСНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ

Так, температуре около 300°C (получаемой кобальтовым геотермометром для условий формирования пиритовых прожилков в пирротиновой руде) соответствует, согласно пирит-пирротиновому сольвусу, состав пирротина около 47,4 ат. % Fe ($N_{FeS} = 0,9480$). Отсюда получаются рассчитанные теми же методами величины: $\lg f_{S_2} = -11,24$ и a_{FeS} в пирротине = 0,58. Обе эти величины могут быть использованы для подсчета равновесных величин летучести кислорода при образовании магнетита в пирротиновой руде (в стандартных условиях). Такой подсчет можно произвести по крайней мере для двух реакций, результаты которых в виде соответствующих минеральных ассоциаций наблюдаются в полированных шлифах нашей коллекции:



Реакция I заимствована из [4], где она рассчитывалась с целью получить величины химического потенциала кислорода для разных температур и составов пирротина при $P_{общ} = 1000$ бар. Реакция II рассчитывалась А.А. Маракушевым [18] лишь приближенным методом для получения равновесных величин P_{O_2} при двух температурах: 200° и 600°С.

О приблизительном нижнем пределе температуры образования магнетита в описываемых рудах можно судить по его замещению халькопиритом. Зерна халькопирита, в свою очередь, окаймляются такими срастаниями моноклинного и гексагонального пирротинов (табл. II, a), температура возникновения которых, по экспериментальным данным, равна +248°C. Верхний предел температуры образования магнетита вряд ли был выше 350°C – приближенной температуры возникновения метакристаллов пирита, которые с вероятным понижением температуры замещались магнетитом. Кроме того, магнетит образует тонкие срастания с пиритом в краях метакристаллов, возникнув, по-видимому, в более позднюю стадию роста этих метакристаллов. Поэтому можно допустить с некоторой долей вероятности, что обе вышеуказанные реакции протекали при температуре около 300°C (573, 15° K).

Произведем для этой температуры термодинамический расчет первой реакции следующим образом [20].

1. Подсчитаем величину свободной энергии ΔG_T^0 реакции, интерполировав предварительно величины ΔG_f^0 реагентов и продуктов для $T = 573, 15^\circ\text{K}$, по данным справочников [20, 31]:

$$\Delta G_{\text{peak. I}; 573,15^\circ}^0 = 0,75 \Delta G_f^0(\text{S}_2) + 0,5 \Delta G_f^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 1,5 \Delta G_f^0(\text{FeS}) - \Delta G_f^0(\text{O}_2) = 0,75 \cdot 9,407 + 0,5(-221,364) - 1,5(-24,457) - 0 = -66,94 \text{ ккал/моль.}$$

Из-за того, что в справочной литературе отсутствуют другие термодинамические характеристики собственно пирротина, кроме величины активности FeS в пирротине, все подсчеты здесь и ниже относятся к стехиометрической фазе FeS .

2. Имея в виду, что для стандартных условий $\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$, подсчитываем величину $\lg K^0$ константы равновесия этой реакции

$$\ln K^0 = \frac{\Delta G_{\text{peak I}}^0}{-RT} = \frac{-66,94}{-1,139} = 58,772 = \lg K^0 \cdot 2,3026, \text{ откуда}$$

$$\lg K^0 = \frac{58,772}{2,3026} = 25,52.$$

3. Логарифмируем формулу константы равновесия реакции I, выраженную через отношение активностей веществ как

$$K^0 = \frac{[\text{Fe}_3\text{O}_4]^{0,5} \cdot [\text{S}_2]^{0,75}}{[\text{FeS}]^{1,5} \cdot [\text{O}_2]}$$

и получаем $\lg K^0 = 0,5 \lg [\text{Fe}_3\text{O}_4] + 0,75 \lg [\text{S}_2] - 1,5 \lg [\text{FeS}] - \lg [\text{O}_2]$.

Полагая, что при стандартных условиях величины активностей чистых конденсированных веществ равны 1, для газов активность численно совпадает с фугитивностью [20, с. 9], и подставляя ранее полученные для $t = 300^\circ\text{C}$ величины $\lg f_{\text{S}_2} = -11,24$ и a_{FeS} в пирротине равную 0,58, имеем:

$$\lg K^0 = 0 + 0,75(-11,24) - 1,5 \lg 0,58 - \lg f_{\text{O}_2},$$

$$\text{т.е. } 25,52 = -8,43 - 1,5(-0,236572) - \lg f_{\text{O}_2},$$

$$\text{откуда } \lg f_{\text{O}_2} = -25,52 - 8,43 + 0,355 = -33,6,$$

$$\text{т.е. } f_{\text{O}_2} = 10^{-33,6} \text{ бар.}$$

Термодинамический расчет реакции II таким же методом дает величины:

$$\Delta'G_{\text{peak. II}}^0; 573,15^\circ\text{K} = -59,81 \text{ ккал/моль};$$

$$\lg K_{\text{peak. II}}^0 = 22,805;$$

$$K_{\text{peak. II}}^0 = \frac{[\text{FeS}_2] \cdot [\text{Fe}_3\text{O}_4]^{0,333}}{[\text{FeS}] \cdot [\text{O}_2]^{0,666}};$$

$$\lg K^0 = 22,805 = -2 \lg [\text{FeS}] - 0,666 \lg [\text{O}_2].$$

Принимая, согласно предыдущему изложению, величину $[\text{FeS}] = 0,58$, получаем: $\lg f_{\text{O}_2} = -34,9$ и $f_{\text{O}_2} = 10^{-34,9}$ бар.

Таким образом, магнетит возникает совместно с пиритом по реакции II в стандартных условиях в несколько более восстановительной среде по сравнению со средой возникновения лишь одного магнетита по реакции I (если полагать, что обе реакции протекали при одинаковой температуре, "близкой к 300°C "). Конечно, реальные фугитивности кислорода в среде рудообразования для протекания обеих реакций слева направо в тех же условиях должны быть несколько выше полученных равновесных величин.

Приведенные примеры подсчета величин летучести кислорода подчеркивают необходимость предварительного определения температуры, а затем и состава равновесного с ней пирротина и величин f_{S_2} и a_{FeS} в нем для той стадии минералообразования и конкретной реакции, для которых производится подсчет.

ВЫВОДЫ

1. Текстурными взаимоотношениями зоны пирротиновых руд с более внешними рудными зонами колчеданной залежи, а также на основании установленных наблюдениями возрастных отношений гексагонального пирротина (как наиболее раннего минерала) к другим рудным минералам доказывается первично гипогенное, а не метаморфогенное происхождение пирротиновых руд на Озernом месторождении.

2. Методами лазерно-кобальтового и арсенопиритового геотермометров обосновывается температура первичного метасоматического отложения пирротиновых руд как $462 \pm 30^\circ\text{C}$.

3. Именно эта температура (около 735°K) и соответствующий ей равновесный состав первоначального пирротина (около 46,7 ат. % Fe или $N_{\text{FeS}} = 0,934$) в отличие от наблюдавшихся теперь составов гексагонального пирротина (47,5 – 47,9 ат. % Fe), должны включаться в расчетные формулы для определения таких физико-

химических параметров первичного рудоотложения, как летучесть серы и активность FeS в пирротине [23]. Этот расчет дает величины соответственно $10^{-5,31}$ бар и 0,53.

4. Определениями температур кристаллизации пиритов в пирротиновых рудах методом кобальтового геотермометра установлено, что с охлаждением этих руд пирит выделялся в них неоднократно при эволюции состава пирротинового твердого раствора соответственно пирит-пирротиновому сольвусу. При этом пириты разных стадий выделения сохранились в рудах в качестве устойчивых реагентов.

5. Выявленные данным исследованием стадии формирования минерального состава пирротиновых руд на фоне снижающейся температуры таковы:

а) первичное метасоматическое отложение гексагонального пирротина с составом около 46,7 ат. % Fe при температурах около $462 \pm 30^{\circ}\text{C}$;

б) кристаллизация арсенопирита в сопровождении метакристаллов пирита за счет реакции пирротина с богатыми мышьяком и жидкостью и (или) паром при вероятной температуре около 450°C .

в) неоднократное отложение метакристаллов пирита в результате распада пирротиновых твердых растворов по схемам $\text{P}_1\text{O}_5 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + \text{P}_1\text{O}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ и т.д. при температурах, снижающихся от $462 \pm 30^{\circ}\text{C}$ до $270-280^{\circ}\text{C}$;

г) возникновение пиритовых прожилков в местах начального трещинообразования при вероятном привносе серы и других летучих и при более низких температурах по сравнению с температурами отложения соседних метакристаллов пирита и их сростков;

д) метасоматическое отложение пирит-магнетитовых тонкоэзернистых агрегатов и жилок магнетита и сидерита при замещении ими пирротина;

е) отложение халькопирита (в ассоциации с кубанитом при температурах около $250-270^{\circ}\text{C}$), метасоматически замещавшего гексагональный пирротин, магнетит и сидерит;

ж) новообразование моноклинного пирротина (за счет гексагонального) при понижении температуры до 248°C .

В заключение авторы выражают признательность главному геологу геолого-разведочной партии Г.В. Петрову за содействие их полевым исследованиям, а также ряду научных сотрудников ИГЕМ АН СССР, принявших участие в камеральной обработке каменных материалов. В частности авторы благодарны Г.В. Басовой и Т.А. Смирновой за определения рентгеновскими методами составов гексагонального пирротина и за рентгеновскую диагностику сидерита, Г.Н. Муравицкой за рентгено-спектральные определения составов сфалерита, Н.И. Органовой и А.С. Анисимовой за рентгенометрическое исследование трех микропроб арсенопирита, а также сотрудникам фотолаборатории ИГЕМ АН СССР за кропотливое участие в отборе сюжетов fotosъемки в процессе микрофотографирования.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Арнаутов Н.В., Киреев А.Д. Количественный анализ сульфидных минералов с помощью лазерного микроанализатора ЛМА-1. – В кн.: Физико-химические методы анализа минералов. М.: Наука, 1977.
2. Арнольд Р. Равновесные отношения между пирротином и пиритом при температурах от 325 до 743°С: Пер. с англ. – В кн.: Проблемы эндогенных месторождений, вып. 3. М.: Мир, 1966.
3. Безмен Н.И., Тихомирова В.И., Косогова В.П. Пирит–пирротиновый геотермометр: распределение никеля и кобальта. – Геохимия, 1975, № 5.
4. Безмен Н.И., Грановский Л.Б., Сипавина Л.В. Равновесие пирротина с магнетитом как индикатор режима кислорода в эксперименте. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. вып. VI. М.: Наука, 1977.
5. Бетехтин А.Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. – В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
6. Бетехтин А.Г. Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд. М.: Госкомтехиздат, 1958.
7. Бородавская М.Б., Ракчеев А.Д., Вахрушев М.И., Милецкий Б.В., Новгородова М.И. О полигенном характере медноколчеданных месторождений в северных Мугоджарах. – Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 2.
8. Генкин А.Д., Логинов В.П., Органова Н.И. О взаимоотношениях и особенностях размещения гексагональных и моноклинных пирротинов в рудах. – Геол. рудн. местор., 1965, № 3.
9. Грабовский М.А., Жерденко О.Н. Доменная структура пирротинов различного генезиса. – Геол. рудн. местор., 1964, № 3.
10. Еремин Н.И., Кельх В.Е. О количественном определении кобальта и никеля в сульфидах железа с помощью лазерного микроанализатора. – В кн.: физические методы исследования горных пород и руд. М.: МОИЛ, 1973.
11. Еремин Н.И., Кельх В.Е., Губанов В.И. Дифференциация пиритов Тишинского месторождения с помощью лазерного микроанализатора. – Вестн. МГУ. Геология, 1969, № 5.
12. Зотов А.В., Логинов В.П., Пшеничный Г.Н. Отношение пренито-пумпеллиитовой фации регионального метаморфизма к колчеданному оруденению на Южном Урале. – Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 1.
13. Исмагилов М.И., Исмагилова М.З. Соотношение колчеданного оруденения, околоврудного метасоматоза и контактового метаморфизма на примере месторождения Весеннее. – В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Недра, 1975.
14. Кларк Л. Фазовые отношения к системе Fe–As–S: Пер. с англ. – В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. вып. 3. М.: Мир, 1966.
15. Колонин Г.Р., Птицын А.Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. – В кн.: Труды Института геологии и геофизики. СО АН СССР. вып. 101. Новосибирск: Наука, 1974.
16. Куллеруд Г., Йодер Х. Стабильные отношения пирита в системе Fe–S. – В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. вып. 3. М.: Мир, 1966.
17. Логинов В.П. Пренито–пумпеллиитовая фация регионального метаморфизма в главной зеленокаменной полосе Среднего Урала. – В кн.: Труды 2-го Уральского петрографического совещания. т. 5. Свердловск, 1969.

18. Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Наука, 1965.
19. Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ. М.: Мир, 1969.
20. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский Л.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971.
21. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. Пер. с нем. М.: ИЛ, 1962.
22. Твалчелидзе А.Г., Еремин Н.И., Безмен Н.И. Об условиях образования пирротиновых руд Горной Абхазии по данным лазерного микроанализа. — Геохимия, 1974, № 4.
23. Тулмин П.Ш., Бартон П.Б. мл. Термодинамическое исследование пирита и пирротина: Пер. с англ. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968.
24. Arnold R.G. Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites. — Canad. Miner., 1967, vol. 9, p. 1.
25. Arnold R.G. Pyrrhotite phase relations below 3047° C at 1 atm. total pressure. — Econ. Geol., 1969, vol. 64, N 4.
26. Borchart H. Über Entmischungen im System Cu—Fe—S und ihre Bedeutung als "Geologische Thermometer". — Chem. Erde, 1934/1935, Band 9, Heft 2.
27. Desborough G.A., Carpenter R.H. Phase relations of pyrrhotite. — Econ. Geol., 1965, vol. 60, N 7.
28. Kissin S.A., Scott S.D. Phase relations of intermediate pyrrhotites. — Econ. Geol., 1972, vol. 67, N 7.
29. Kretschmar U., Scott S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe—As—S and their application. — Canad. Miner., 1976, vol. 14, p. 3.
30. Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. — Econ. Geol., 1972, vol. 67, N 5.
31. Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15° K (25,0°C) and one at —mosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. — Geol. Surv., 1968, vol. 1259.
32. Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite Geothermometry and Geobarometry. — Econ. Geol., 1971, vol. 66, N 4.
33. Scott S.D., Kissin S.A. Sphalerite composition in the Zn—Fe—S system below 300° C. — Econ. Geol., 1973, vol. 68, N 4.
34. Taylor L.A. Low-temperature phase relations: in Fe—S system. — Carnegie Inst. Yearb. (1968—1969), 1970, vol. 68.
35. Yund R.A., Hall H.T. Hexagonal and monoclinic pyrrhotites. Econ. Geol., 1969, vol. 64, N 4.

Н.М. ЗАИРИ, Т.Н. ШАДЛУН, А.П. ГЛУХОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЛАВНЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО ДАННЫМ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ

В последние годы в геологических и минералого-геохимических исследованиях находят широкое применение методы изотопных геотермометров, в частности на рудных месторождениях метод определения температур по данным изотопного состава серы. Этот метод основан на заметном фракционировании изотопов серы в процессе одновременной сокристаллизации сульфидов в единой парагенетической ассоциации в условиях, близких к равновесию.

В основу метода изотопного геотермометра положен принцип зависимости разницы изотопного состава серы в сокристаллизующихся сульфидах ($\Delta\delta^{34}S_{x-y}$) от температурных условий их отложения. Известно, что коэффициент разделения изотопов серы (α) между кристаллизующимися минералами при наличии между ними изотопного равновесия зависит от температуры — чем выше температура, тем более α стремится к 1 [15, 2].

Основанием для практического применения известных зависимостей изотопного состава от температуры в качестве геотермометра послужили теоретические и экспериментальные исследования ряда авторов [17, 15, 16]. На основании проведенных исследований было показано, что при равновесной сокристаллизации ассоциации сульфидов степень обогащенности их тем или иным изотопом серы неодинакова. Так, степень обогащенности изотопом ^{34}S растет в следующем порядке: галенит → халькопирит → (пирротин – сфалерит) → пирит.

В настоящей работе рассмотрены результаты применения указанного метода для определения температурных условий отложения сульфидных руд в месторождениях и рудопроявлениях различных промышленно-генетических групп. При расчетах температур по $\Delta\delta^{34}S_{x-y}$ [15, 16].

Всего по рассматриваемым месторождениям имеется около 1700 определений $\delta^{34}S$; здесь приведены только те данные изотопного состава серы, по которым были изучены температурные условия кристаллизации сульфидных руд.

Основным условием исследований по установлению вариаций изотопного состава серы сульфидов и температур их отложения является систематичность отбора образцов в зависимости от конкретных геологического-структурных условий. Отбираемые образцы сульфидов долж-

ны характеризовать минерализацию по основным геологическим параметрам (по простиранию залежи и вкрест простирания) с учетом: всех типов руд по минеральному составу, морфологии рудных тел, контактов с вмещающими породами, рудоподводящих разломов. Из отобранных проб выбирались серии образцов, наиболее типичных для минерализации в том или ином участке месторождения, которые исследовались минерографически. При этом необходимы образцы, в которых представлены равновесно и неравновесно кристаллизующиеся минеральные ассоциации.

Практически все сульфиды, используемые для определения их температурных условий кристаллизации, были отобраны под микроскопом методом точечного изотопного анализа. Суть этого метода заключается в том, что под микроскопом выделяются ассоциации сульфидов, отложение которых приурочено к той или другой стадии рудного процесса и для анализа минералы извлекаются непосредственно из полированного шлифа.

К следующей операции перевода монофракции сульфида в газ SO_2 основным требованием является высокая степень чистоты исследуемого газа, которая достигается при очистке газа на УКЛ [12]. Высокая степень очистки газа и высокая воспроизводимость массспектрометрического анализа гарантируют систематическую погрешность анализа, не превышающую $\pm 0,2\ \text{\AA}^{34}\text{S}$.

Впервые подобные детальные исследования были проведены на колчеданно-полиметаллических месторождениях южного склона Большого Кавказа [1, 5, 6].

Все последующие исследования на различных промышленно-генетических типах подтвердили и расширили наши представления о возможности применения метода изотопной геотермометрии для определения температурного режима отложения сульфидов, кристаллизовавшихся в различные стадии (или этапы) рудного процесса.

Весь приведенный аналитический материал получен на массспектрометре МИ-1305, по известной методике [13]. Полученные величины $\delta^{34}\text{S}$ пересчитаны по отношению к Всесоюзному стандарту (серебро троилитовой фазы метеорита Сихотэ-Алинь). с $\delta^{34}\text{S} = -0,0\%$ ($^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,20$).

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФИДОВ КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Температурный режим развития гидротермального процесса в месторождениях колчеданной формации рассмотрен на примере месторождений и рудопроявлений южного склона Большого Кавказа и медно-колчеданного месторождения Гай на Южном Урале.

Подобный выбор объектов исследования объясняется тем, что эти месторождения – представители двух разных групп колчеданного оруднения, различающихся геологическими условиями нахождения.

Месторождения и рудопроявления южного склона Большого Кавказа имеют различный минеральный состав руд. Среди них выделяются существенно колчеданные, медно-пирротиновые и колчеданно-полиметаллические руды [3, 8]. Месторождения приурочены к Белокано-Шекинской металлогенической провинции, расположенной в восточной части мегантекtonии Большого Кавказа. Рудовмещающими породами являются осадочно-терригенные отложения юрского возраста, в составе которых незначительную роль играют вулканогенные фации – маломощные потоки подушечных лав спилитов и базальтов.

Рудные залежи, по данным В.Н. Нагиева, А.Г. Злотник-Хоткевича, О.В. Кадымова и др. [3, 5], представлены массивными телами и различными по протяженности прожилково-вкрашенными зонами штокверкового типа. Для различных рудных залежей отмечается своеобразная зональность, имеющая региональный характер. Так, например, месторождение Катех является типичным представителем колчеданно-свинцово-цинкового типа; на месторождении Кацдаг наиболее полно выражена медно-пирротиновая минерализация, на месторождении Филизчай проявлены оба типа минерализации.

В целом изученные нами объекты на южном склоне Большого Кавказа охарактеризованы более чем 1100 определениями величин $\delta^{34}\text{S}$.

Исследования температурных условий формирования сульфидных руд проводились по парам сокристаллизующихся минералов: пирит-сфалерит, пирит-галенит на колчеданно-свинцово-цинковых объектах и пирит-халькопирит, пирит-пирротин, пирротин-халькопирит – на объектах медноколчеданного ряда. Полученный аналитический материал по температурным условиям гидротермального рудоотложения на изученных месторождениях свидетельствует о широком диапазоне изменения температур от 450 до 180°C. Эти температуры характерны для гидротермального процесса в целом. Наряду с этим было установлено, что в зависимости от принадлежности исследуемых пар сульфидов к той или иной стадии минерализации закономерно изменяются и пределы температур их кристаллизации. Так, например, в рудных телах месторождения Катех рудообразующие сульфиды представлены пиритом, сфалеритом и галенитом; в очень малых количествах отмечен халькопирит. Температурный диапазон отложения этих сульфидов соответствует 380–200°C.

Ранее проведенными исследованиями [5] было показано, что формирование минеральных парагенетических ассоциаций в рудах Катеха происходит в две стадии: кварц-пирит-сфалеритовую (колчеданную), где галенит в незначительном количестве и кальцит-галенит-сфалеритовую (полиметаллическую) с пиритом в подчиненном количестве.

Сульфиды, кристаллизация которых приурочена к ранней колчеданной стадии, представлены в основной массе мелкокристаллическими и колломорфными агрегатами пирита, образующими тесные срастания с пиритом, халькопиритом и галенитом. Часто наблюдается зональное концентрическое чередование сульфидов. Подобные соотношения

в минеральной ассоциации могут свидетельствовать о близком времени кристаллизации в условиях меняющихся концентраций компонентов в растворе.

Данные анализов изотопного состава серы в ряду сокристаллизующихся сульфидов пирит-сфалерит-галенит для ранней стадии показали устойчивые соотношения распределения величин $\delta^{34}\text{S}$. В изученных ассоциациях пирит систематически обогащен изотопом ^{34}S , а галенит наиболее обогащен легким изотопом; сфалерит по изотопному составу серы занимает промежуточное положение.

Точечный изотопный анализ серы пирита I показал, что в целом величины $\delta^{34}\text{S}$ варьируют в интервале $+2,5 - +3,8\%$, что соответствует выделенному по валовому анализу максимуму $+3,0\%$. Ассоциирующий с пиритом I сфалерит I характеризуется вариациями $\delta^{34}\text{S} = +1,0 - +2,0\%$. Установленное распределение значений $\delta^{34}\text{S}$ в паре пирит I-сфалерит I и их взаимоотношения в руде, наблюдаемые под микроскопом, свидетельствуют об их кристаллизации в условиях, близких к равновесным. Вычисленная разница в изотопном составе серы по парам пирит - сфалерит и пирит - галенит (табл. 1) указывает на отложение колчеданной ассоциации в интервале температур $340-250^{\circ}\text{C}$, который характерен для данной ассоциации в целом по всей рудной залежи. Наряду с этим намечается тенденция убывания температур от лежачего бока залежи к висячему $340 \rightarrow 300 \rightarrow 250^{\circ}\text{C}$. Поскольку средняя температура для ранней стадии в целом составляет 310°C , выявленная закономерность, по-видимому, отражает изменение температуры в ходе отложения сульфидов ранних и поздних ассоциаций.

Следует заметить, что при изучении руд под микроскопом вследствие тесных срастаний сульфидов и относительной их мелкозернистости в основной массе не всегда можно достаточно однозначно разделить сульфиды, относящиеся к первой и второй стадиям. В этом случае можно с помощью данных изотопного состава устанавливать принадлежность сульфидов к двум разновременным парагенезисам. Другим признаком служили значимо отличные величины $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах из различных стадий рудного процесса.

Так, например, в образцах руд Катеха наряду с тонкомелкозернистыми агрегатами пирита, сфалерита, галенита наблюдались прожилки более крупнозернистых галенита и пирита. Изотопный анализ галенита показал, что галенит изотопно тяжелее или равен по величине $\delta^{34}\text{S}$ пириту из пересекаемой галенитом тонкозернистой руды. Этот факт подтверждает, что галенит относится к более позднему парагенезису и может быть отнесен к галениту II, а ассоциирующий с ним в прожилках пирит - к пириту II.

Точечный изотопный анализ серы пирита II во всех текстурных разновидностях руд показал постоянные вариации величины $\delta^{34}\text{S}$ в интервале значений $+4,1 - +5,1\%$ (см. табл. 1). Сравнительный анализ данных валового и точечного определений величин $\delta^{34}\text{S}$ показал, что средний изотопный состав серы пирита II во второй стадии рудоотложения составляет $+4,5\%$. Данные по изотопному соста-

Таблица 1

Изотопный состав серы и температуры кристаллизации сосуществующих сульфидов колчеданно-полиметаллического этапа месторождения Катех

Номер образца	$\delta^{34}\text{S}$			$\Delta\delta^{34}\text{S}$		$T^\circ\text{C}$
	пирит	сфалерит	галенит	$\text{Пи}-\text{Сф}$	$\text{Пи}-\text{Га}$	
I стадия (колчеданная)						
48	+3,4	-	+3,0	-	3,1	300
405	+3,8	+3,0	-	0,8	-	330
407	+2,7	+1,9	-	0,8	-	330
412	+3,2	-	+0,2	-	3,0	330
Б	-	+2,2	+0,2	-	2,0	340
401	+2,5	+1,7	-	0,8	-	330
138	+3,0	+2,0	-	1,0	-	280
420 ₂	+2,9	-	-0,2	-	3,1	300
426	+2,5	-	-0,6	-	3,1	300
428	+3,7	-	-0,3	-	4,0	250
II стадия (полиметаллическая)						
406	+4,6	+3,2	-	1,2	-	220
505	+4,4	+3,3	-	1,1	-	250
111	+4,1	+2,9	-	1,2	-	220
112	+4,4	-	+0,1	-	4,3	220
503	+4,4	-	+0,6	-	3,8	250
419	+4,7	+3,5	-	1,2	-	220
408 ₁	+4,0	-	+0,2	-	3,8	250
408 ₂	+4,2	-	+0,4	-	3,8	250
420 ₃	+4,7	-	+0,4	-	4,3	220
507	+4,7	-	+0,6	-	3,5	270

ву серы ассоциирующих с пиритом галенита II и сфалерита II показали интервал вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в этих сульфидах: $\sim +2,4 - +4,0\%$ для сфалерита и $+0,1 - +0,6\%$ для галенита. Оказалось, что во всех случаях содержание изотопа $\delta^{34}\text{S}$ закономерно убывало в ряду пирит II - сфалерит II - галенит II, подтверждая их парагенезис.

Вычисленные на основании $\Delta\delta^{34}\text{S}$ по указанным парам сульфидов второй стадии температуры варьировали в интервале $270 - 220^\circ\text{C}$ при $T_{\text{ср}}^0 240^\circ\text{C}$, т.е. в среднем на 70° ниже, чем в первой стадии.

Аналогичными величинами $\delta^{34}\text{S}$ характеризовались сульфиды колчеданно-свинцово-цинковых руд на месторождении Филизчай. Изотопный анализ показал, что величины $\delta^{34}\text{S}$ пирита I варьировали в

диапазоне +2,5 – +3,5% с максимумом +3,0%. Изотопный состав серы сфалерита I, находящегося в тесной ассоциации с пиритом I, варьировал в том же интервале, что и в сфалерите на месторождении Катех. Вычисленные по паре пирит–сфалерит температуры кристаллизации сульфидов более ранней колчеданной стадии на Филизчай также оказались близки к температурам, установленным на месторождении Катех, а именно $380 - 280^{\circ}\text{C}$ при $T_{\text{ср}} = 310^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, исследования изотопного состава серы сульфидов в первой и второй стадиях (характеризующих колчеданно–полиметаллический этап) и наблюдавшиеся в рудах возрастные соотношения разных парагенезисов, как и температурные условия кристаллизации, свидетельствуют об отложении сульфидов из гидротермальных растворов, близких по физико–химическим параметрам. Приведенный материал свидетельствует о наличии единого источника рудогенерирующих растворов, отлагавших руды месторождений Катех и Филизчай.

Как уже было отмечено, месторождение Филизчай является как бы переходным типом, где основная масса сложена колчеданно–полиметаллическими рудами, а медно–пирротиновые руды составляют не более 5% и сконцентрированы главным образом в секущем жилобразном теле. Последнее прослежено вдоль подошвы массивных и полосчатых руд колчеданно–полиметаллического состава и, судя по возрастным соотношениям, может быть отнесено к наиболее поздним проявлениям или ко второму этапу минерализации.

Основными минералами, слагающими залежи медно–пирротинового состава, являются пирротин и халькопирит. Пирротин представлен мелкозернистыми агрегатами, состоящими из изометрических или табличчатых зерен размерами до 0,1 мм. Халькопирит в более заметных количествах встречается лишь в пирротиновых жилах небольшой мощности, обычно содержание его в рудах невелико. Судя по форме выделения и взаимоотношениям с пирротином, преобладающая масса халькопирита выделялась позднее. В тесной ассоциации с пирротином в незначительном количестве также отмечены пирит, галенит и сфалерит. Исследования изотопного состава серы пирротина на месторождении Филизчай показали нарастание в нем содержания изотопа ^{34}S (до $\delta^{34}\text{S} = +6,0\%$) в сравнении с сульфидами более ранних ассоциаций. Изотопный состав серы пирротина варьирует в весьма узком диапазоне значений $\delta^{34}\text{S}$, что, вероятно, указывает на более высокотемпературные условия его отложения. Определение температур кристаллизации по парам: пирит – халькопирит, пирротин–халькопирит (табл. 2) – показало, что отложение руд медно–пирротинового этапа происходило в интервале $410 - 460^{\circ}\text{C}$, при $T_{\text{ср}} = 440^{\circ}\text{C}$.

Данные микроскопических наблюдений, а также точечного изотопного анализа позволили выявить, что, помимо халькопирита, равновесного с пирротином, имеются прожилковые образования халькопирита. Основная масса последнего имеет утяжеленную серу в сравнении с серой ассоциирующего с ним пирротина, что указывает на отсут-

Таблица 2

Изотопный состав и температуры кристаллизации соответствующих сульфидов медно-пирротинового этапа месторождений Филичай и Кацдаг

Номер образца	$\delta^{34}\text{S} \text{‰}$			$\Delta\delta^{34}\text{S}$		T°, C
	пирит	пирротин	халько-пирит	$Po - Xn$	$Pu - Xn$	
Филичай						
110	+5,2	-	+4,5		0,7	440
111	+5,2	-	+4,2		1,0	410
112	-	+6,0	+5,7	0,3		440
113	-	+5,8	+4,3	1,5		450
114	-	+5,5	+4,0	+5		450
117	-	+5,6	+4,2	1,4		460
118	+5,8	-	+5,2		0,6	450
Кацдаг						
1к	+6,0	-	+5,3		0,7	440
20к	+5,4	-	+4,6		0,8	430
24к	+5,8	-	+4,8		1,0	410
201к	-	+5,0	+4,5	0,5		400
106к	+5,8	-	+4,7		1,1	400
100к	+5,7	-	+4,7		1,0	410
115к	+5,1	-	+3,9		1,2	390
227к	+5,9	-	+4,8		1,1	440

Примечание. Pu — пирит; Xn — халькопирит; Po — пирротин.

ствие изотопного равновесия в данной ассоциации. Изотопное равновесие устанавливается лишь для незначительной части халькопирита и пирротина. Определение температурных условий отложения медно-пирротиновых руд Кацдага по ассоциации пирит-пирротин-халькопирит выявило, что кристаллизация происходила в интервале 410 – 450° (см. табл. 2) при $T_{\text{ср}} = 410^\circ\text{C}$, что близко к температурным параметрам той же ассоциации на месторождении Филичай.

Таким образом, более поздний медно-пирротиновый этап минералообразования характеризуется повышенными температурами в сравнении с более ранним колчеданно-полиметаллическим этапом, сформированным в две стадии — колчеданную с $T_{\text{ср}} = 310^\circ\text{C}$ и полиметаллическую с $T_{\text{ср}} = 240^\circ\text{C}$. Соответственно отличны и вычисленные по пириту значения средней величины $\delta^{34}\text{S}$ в трех стадиях — в колчеданной +2,0% полиметаллической +4,0% и медно-пирротиновой +5,5%.

Полученные данные позволяют предположить, что в течение всего периода рудного процесса происходил привнос серы гидротермальными растворами. Установленные закономерности изменения величин $\delta^{34}\text{S}$ и T_{cp} от ранних стадий к завершающим практически идентичны на пространственно разобщенных месторождениях, что может свидетельствовать о наличии для последних единого глубинного гомогенного источника сульфидной серы.

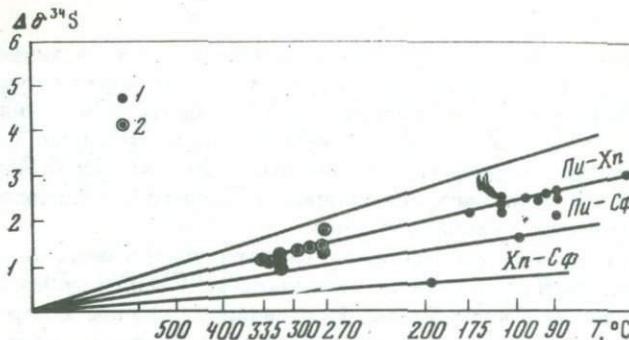
Другим объектом исследования температурного режима на отдельных стадиях рудного процесса послужило медноколчеданное месторождение Гай на Южном Урале. В отличие от группы колчеданно-полиметаллических месторождений Большого Кавказа, залегающих в юрской осадочной толще, месторождение Гай приурочено к вулканической постройке девонского возраста.

Руды месторождения, по данным микроскопических наблюдений [9, 10], сформированы в четыре стадии – серноколчеданную, медноколчеданную, медно-цинковую и полиметаллическую, представленные соответственно различными по составу минеральными ассоциациями – кварц-пиритовой, халькопирит-пиритовой, халькопирит-пирит-сфалеритовой и галенит-теннантит-борнитовой с баритом.

Изотопному анализу были подвергнуты сульфиды всех четырех вышеперечисленных стадий. Пириты серноколчеданной стадии характеризовались средними величинами $\delta^{34}\text{S} = 0,0\%$, в то время как в медноколчеданной стадии они имели $\delta^{34}\text{S} = +2,5\%$. Установлено, что что основная масса сфалерита и халькопирита отложена позднее сульфидов медноколчеданной стадии, $\delta^{34}\text{S}$ халькопирита оказалась равной или изотопно более тяжелой, чем $\delta^{34}\text{S}$ пирита. Как известно, подобное распределение величин $\delta^{34}\text{S}$ может свидетельствовать о неравновесных условиях в течение одной стадии. Наибольшей дисперсией $\delta^{34}\text{S}$ характеризовались сульфиды завершающей, полиметаллической стадии. Изменение окислительно-восстановительного потенциала при кристаллизации сульфидов в эту стадию обуславливает изменение величины $\delta^{34}\text{S}$ от $-1,0$ до $-5,0\%$.

Изучение текстурных особенностей руд [9] позволило установить существенное воздействие динамометаморфизма на руды, при котором главные рудообразующие сульфиды – пирит, халькопирит и сфалерит – подвергались частичной перегруппировке и перекристаллизации. При этом изотопный состав серы агрегатов пирит-халькопирит-сфалеритовой ассоциации показал значительную обогащенность сульфидов изотопом ^{34}S (до $\delta^{34}\text{S} +5,5\%$) по сравнению с составом серы сульфидов первичных руд двух ранних стадий (с $\delta^{34}\text{S} 0,0$ до $+2,5\%$). Причина подобного утяжеления изотопного состава серы переотложенных сульфидов по сравнению с исходным материалом была показана экспериментально В.А. Гриненко с соавторами [2]. Было установлено, что при частичном разложении сульфидов при высокой температуре отделяемая от них сера всегда обогащена изотопом ^{34}S (до $4,0\%$).

Температуры кристаллизации сульфидов изучались для двух стадий: более ранней медноколчеданной (продуктивной) и завершающей



Фиг. 1. Зависимость изотопного состава серы от температуры кристаллизации сульфидных пар по отдельным стадиям рудоотложения; колчеданное месторождение Гай

1, 2 – стадия: 1 – барит–полиметаллическая, 2 – медноколчеданная

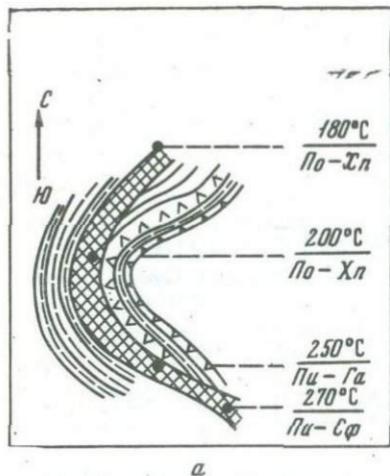
кварц–барит–полиметаллической. Исследованиями температурных условий отложения сульфидов, принадлежащих к медноколчеданной стадии, была установлена их относительно высокотемпературная природа. Замеренная разница в изотопном составе серы в ассоциации пирит–халькопирит соответствовала термодинамическому равновесию, установленному при температурах 340 – 270°C (фиг. 1). Средняя температура формирования сульфидов медноколчеданной стадии составила 300°C. Завершающая кварц–барит–полиметаллическая стадия была сформирована при значительно более низких температурах 100 – 200°C, при $T_{ср} = 140°C$. В качестве изотопного термометра для разных стадий использовались пары – пирит–халькопирит, халькопирит–сфалерит и галенит–сфалерит.

Таким образом, в пределах каждой из изученных стадий устанавливается четкая коррелятивная связь между дисперсией величин $\delta^{34}S$ и температурными условиями кристаллизации исследованных ассоциаций сульфидов. Изменения температур от этапа к этапу можно считать закономерными для месторождений колчеданного ряда и объяснять эволюцией магматического очага.

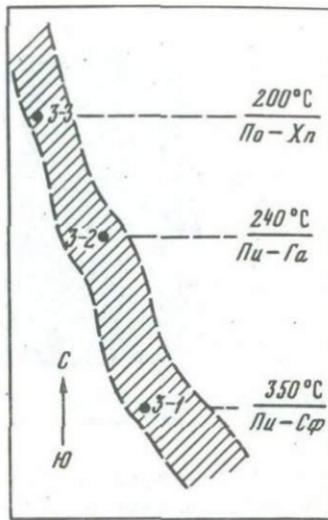
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЖИЛЬНОЙ И ПРОЖИЛКОВО ВКРАПЛЕННОЙ СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩАХ

В районе Южного склона Большого Кавказа в пределах юрской флишоидной толщи были изучены рудопроявления Калакор, Тунсарибор и Мачхалор, характеризующиеся кварц–цирротин–халькопиритовой минерализацией, с подчиненным количеством пирита, сфалерита и галенита.

В одном из рудопроявлений при микроскопическом изучении руд было выделено несколько последовательно кристаллизующихся минералов:



a



б

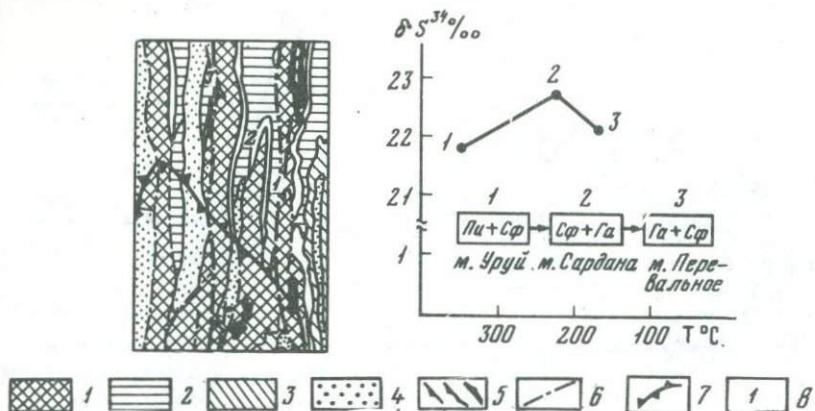
Фиг. 2. Пространственное положение минеральных парагенезисов с разной температурой кристаллизации сульфидных пар в прожилковой полиметаллической минерализации по месторождениям Мачхалор (*а*) и Тунсарабор (*б*)

1 – породы флишоидной толщи; 2 – зоны прожилковой минерализации; 3 – место взятия образцов руды: 3-1 – пирит – сфалерит, $\delta^{34}\text{S}_{\text{cp}} = +2,0\text{‰}$; 3-2 – пирит – галенит, $\delta^{34}\text{S}_{\text{cp}} = +3,5\text{‰}$; 3-3 – пирротин – халькопирит, $\delta^{34}\text{S}_{\text{cp}} = +5,5\text{‰}$

ральных ассоциаций: пирит–сфалерит, пирит–галенит, пирротин–халькопирит, имеющих зональное развитие по простиранию зоны. Проведенное исследование температур кристаллизации в указанном ряде минеральных ассоциаций позволило наметить следующую температурную зональность: пирит–сфалеритовая ассоциация отлагалась при $T_{\text{cp}} = 270^\circ\text{C}$; пирит–галенитовая – при $T_{\text{cp}} = 250^\circ\text{C}$ и пирротин–халькопиритовая – при $T_{\text{cp}} = 200$ и 180°C (фиг. 2, *а*).

В результате геологических наблюдений на участке зоны, где максимально развита относительно более высокотемпературная ассоциация пирит–сфалерит, выявлена серия шовных глубинных разломов, проявившихся в интенсивной гидротермальной переработке пород. По мере удаления от разлома происходит закономерное падение температуры, и на максимально удаленном участке она падает до 180°C для ассоциации пирротин–халькопирит. По мере убывания температуры происходит изменение величин $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах (от $+1,0\text{‰}$, до $+5,0\text{‰}$).

На другом рудопроявлении того же района отмечена аналогичная закономерность в изменении состава и последовательности отложения минеральных ассоциаций, температурных условий и средних величин



Фиг. 3. Изменение температур кристаллизации сульфидных парагенезисов в различных участках Сарданского рудного поля

1–4 – отложения: 1 – рифейские терригенно-карбонатные, 2 – кембрийские терригенно-карбонатные, 3 – пермские терригенные, 4 – юрские вулканогенно-терригенные; 5 – магматические породы (основного состава); 6 – зоны разрывных нарушений; 7 – контур Бас-Доукатского палеоподнятия; 8 – исследованные объекты

$\delta^{34}\text{S}$. Несколько более высокие температуры здесь отмечены для ассоциации пирит–сфалерит ($T_{\text{ср}} = 350^\circ$), в то время как ассоциации пирит–галенит и пирротин–халькопирит с $T_{\text{ср}}$, соответственно, равной 240 и 200° , близки по температурам кристаллизации к ассоциациям предыдущего рудопроявления (фиг. 2, б).

Интересным примером установления закономерного изменения температур кристаллизации сульфидных ассоциаций в зависимости от их расположения по отношению к рудоподводящим тектоническим зонам являются свинцово–цинковые проявления Сарданского рудного узла в Якутии. В пределах одного рудного поля, локализованного в карбонатной толще венда (верхнего протерозоя), было изучено три месторождения, различающихся по удаленности от крупного попечного палеоподнятия. Согласно имеющимся данным [11], месторождение Уруй расположено на юго–восточном фланге в наиболее мобильной геологической структурной обстановке. Месторождение Сардана находится в средней части рудного узла, более удаленной от границ поднятия, а месторождение Перевальное – на северо–восточном фланге, в периферической части, наиболее удаленной от палеоподнятия (фиг. 3).

На основе минераграфического изучения в рудах устанавливаются минеральные ассоциации, соответствующие двум стадиям минерализации. К более ранней стадии относятся доломит–пиритовый и доломит–сфалеритовый, а к более поздней – сфалерит–галенитовый парагенезисы. Руды Уруя сложены более ранней пирит–сфалеритовой

Таблица 3

Изотопный состав и температуры кристаллизации существующих сульфидов на Сарданском рудном поле

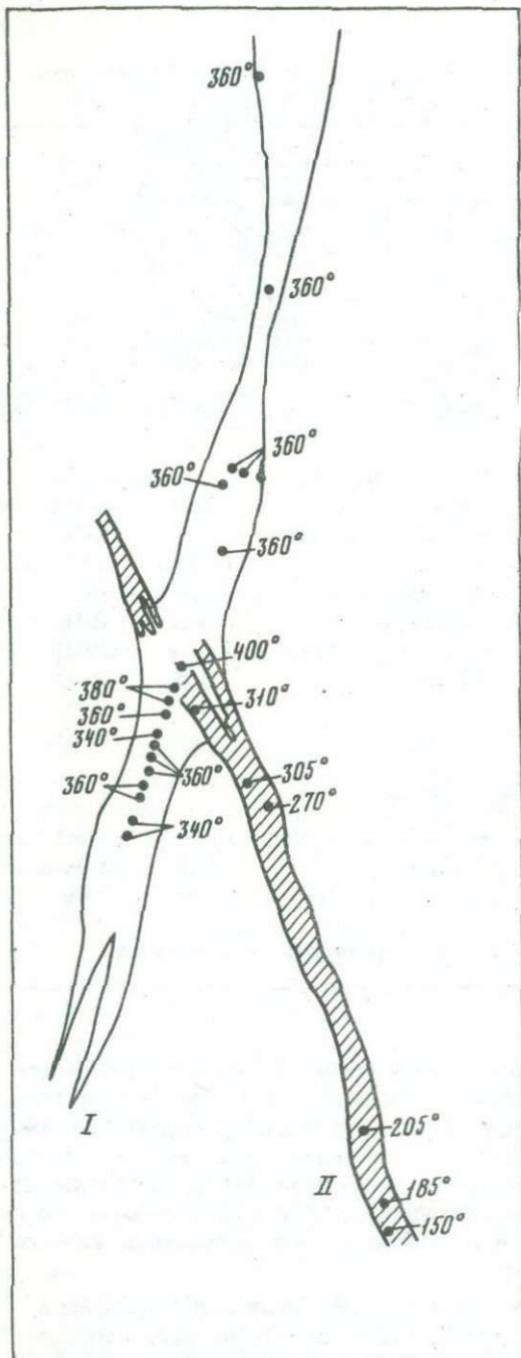
Номер п/п	$\delta^{34}\text{S}$			$\Delta\delta^{34}\text{S}$		T°, C
	пирит	сфалерит	галенит	$\text{Пи}-\text{Сф}$	$\text{Пи}-\text{Га}$	
Урой						
1	+22,8	-	+20,1		2,7	380
2	+23,5	-	+20,7		2,8	380
3	+23,8	-	+20,7		3,1	340
4	+23,4	-	+20,3		3,1	340
Сардана						
5	+22,1	-	+18,3		3,8	260
6	+23,6	+22,6	-	1,0		300
7	+25,0	-	+21,7		3,3	280
8	+23,6	-	+19,8		3,8	260
9	+22,7	-	+18,5		4,2	240
10	+25,3	+24,0	-	1,2		230
11	+19,3	-	+15,8		3,5	280
12	+27,1	-	+23,5		3,6	280
13	+24,5	-	+21,3		3,2	300
Перевальное						
14	+25,4	+24,0	-	1,4		180
15	+26,9	-	+21,9		5,0	190
16	+25,2	+24,0	-	1,2		200

Примечание: Пи — пирит; Сф — сфалерит; Га — галенит.

ассоциацией, а руды Сарданы и Перевального — галенит-сфалеритовой с резко подчиненным пиритом, при этом в Сардане больше галенита, а в Перевальном значительно преобладает сфалерит при незначительной роли пирита.

Изотопный состав и температура кристаллизации рудообразующих сульфидов и их отдельных пар показаны в табл. 3¹. Наиболее высокотемпературной является пирит-сфалеритовая ассоциация Уроя с

¹ В данной работе расчет температур сокристаллизации сульфидов на группе месторождений рудного поля Сардана проведен только на основании данных изотопного состава серы, полученных в лаборатории изотопных исследований ЦНИГРИ.



Фиг. 4. Расположение минеральных парагенезисов с различными температурами кристаллизации в двух сочленяющихся кварц-адуляровой (I) и кварц-родонитовой (II) малосульфидных рудных зонах

$T_{\text{ср}} = 370^{\circ}\text{C}$, пирит-галенитовая ассоциация Сарданы имеет $T_{\text{ср}} = 270^{\circ}\text{C}$. Пирит-галенит-сфалеритовая ассоциация Перевального - $T_{\text{ср}} = 180 - 200^{\circ}\text{C}$ (фиг. 3).

Следует отметить, что для Уряя, по ранее опубликованным данным [4], полученная температура (370°C) по паре пирит - галенит была такая же, что и по нашим данным, полученным по паре пирит - сфалерит. Однако определения температуры по паре сфалерит - галенит для Сарданского месторождения давали в среднем 200°C , а по паре пирит-сфалерит - около 170°C , в то время как наши данные определения температур по паре пирит-галенит оказались значительно выше.

Так или иначе, но отчетливо выявляется наиболее высокая температура образования более ранней стадии минерализации, проявленной на Уре, т.е. в участке наибольшей тектонической активности, и наиболее низкая - для Перевального, сложенного сульфидами более поздней стадии и одновременно наиболее удаленного от палеоподнятия.

Еще одним объектом исследований было золоторудное малосульфидное месторождение Сибири, представленное крутопадающей зоной кварц-адулярового состава и рядом более мелких секущих зон кварц-родонитового с адуляром состава, локализованных в вулканической постройке мелового возраста.

Температурный режим рудоотложения определялся по парам пирит-сфалерит, пирит-галенит, сфалерит-галенит. Для основной кварц-адуляровой зоны интервал температур кристаллизации этих сульфидов равен $340 - 380^{\circ}\text{C}$. Однако по мере удаления от основной зоны к боковым секущим зонам наблюдается закономерное снижение температур кристаллизации сульфидов. Данные изотопной геотермометрии по одному из пересечений показаны на фиг. 4. В участке непосредственного пересечения крутопадающей (зоны I) и секущей (зоны II) зон температура кристаллизации сульфидов составляла 310°C , а с удалением от крутопадающей основной зоны она снижалась в начале кварц-родонитовой рудоносной зоны до 270°C , в самых удаленных частях до $185 - 190^{\circ}\text{C}$, а в слабооруденелых породах до менее 150°C .

ВЫВОДЫ

Определение температур кристаллизации сульфидных руд гидротермальных месторождений различных типов, основанное на изотопной термометрии главных рудообразующих сульфидов, позволяет выявить последовательные изменения температур в ходе рудоотложения. Метод изотопной термометрии, как правило, может использоваться только после детального микроскопического исследования, на основе которого выделяются парагенетические минеральные ассоциации и устанавливается относительная равновесность отдельных существующих совместно кристаллизующихся пар сульфидов.

В большинстве случаев устанавливается закономерное понижение температурных интервалов от более ранних стадий к более поздним, однако есть и исключения, когда более поздняя ассоциация оказывается более высокотемпературной, как, например, халькопирит-пиротиновая ассоциация месторождений Кащаг и Филичай.

Для малосульфидных (медно-пиротиновых, кварц-адуляровых) рудоносных зон прожилково-вкрапленной минерализации данные изотопной термометрии позволили выявить пространственную зональность в изменении температур кристаллизации минеральных парагенезисов, совпадающую с простирацией зоны. Направление изменения изотопного состава сульфидов и температур их образования, по-видимому, указывает на направление движения рудообразующего гидротермального раствора.

В результате исследований была установлена зависимость изменчивости значений $\delta^{34}\text{S}$ и T от типа гидротермальных растворов. В высокосернистых растворах, сформировавших массивные залежи медноколчеданных и колчеданно-свинцово-цинковых месторождений, в пределах одной стадии процесса величины $\delta^{34}\text{S}$ и T в целом выдерживаются; изменения устанавливаются от ранних к поздним стадиям. В отличие от последних, минеральные ассоциации, отложенные из малосернистых растворов, характеризуются изменчивостью как величины $\delta^{34}\text{S}$, так и температур кристаллизации в пределах одной стадии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П., Гриненко Л.Н., Заири Н.М. Источники серы и некоторые вопросы формирования сульфидных залежей колчеданного типа в осадочных толщах. — Геохимия, 1971, № 10.
2. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1971.
3. Гриненко Л.Н., Злотник-Хоткевич А.Г., Заири Н.М. Изотопы серы Филичайского колчеданно-полиметаллического месторождения на Кавказе. — Геол. рудн. местор., 1971, № 1.
4. Гриненко Л.Н., Заири Н.М., Пономарев В.Г. и др. Изотопный состав серы и углерода руд и пород свинцово-цинковых месторождений Сарданского рудного узла (Юго-Восточная Якутия). — Геол. рудн. местор., 1978, № 3.
5. Заири Н.М., Добровольская М.Г. Минеральный состав руд Катехского месторождения и некоторые особенности его формирования — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 9.
6. Заири Н.М., Добровольская М.Г., Шадлун Т.Н. Роль изотопного состава серы при установлении стадийности процесса минералообразования. — Пробл. рудообр. V симп. IAGOD, Варна, 1974, т. II, София, 1977.
7. Нестеренко В.С. Основные черты геологического строения и вопросы генезиса Гайского медноколчеданного месторождения на Южном Урале. — Геол. рудн. местор., 1978, № 3.
8. Курбанов Н.К. Черты сходства и различия медно-полиметаллических месторождений альпийского складчатого пояса Кавказа и о-ва Куба. — Труды ЦНИГРИ. М., 1977, вып. 126.

9. Пшеничный Г.Н., Шадлун Т.Н. О полосчатых и сланцеватых текстурах руд Гайского месторождения на Южном Урале. — Геол. рудн. местор., 1962, № 6.
10. Пшеничный Г.Н. Гайское медноколчеданное месторождение Южного Урала. М.: Наука, 1975.
11. Ручкин Г.В., Боговин В.Д., Донец А.И. и др. Свинцово-цинковая минерализация в вендских карбонатных толщах Юго-Восточной Якутии. — Геол. рудн. местор., 1977, № 4.
12. Стрижев В.П., Заири Н.М. Унифицированная криогенная ловушка для разделения газовых смесей в изотопном анализе. — В кн.: VI Всесоюзный Симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М.: Наука, 1976.
13. Устинов В.И., Гриненко В.А. Прецзионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М.: Наука, 1965.
14. Czamanske G.K., Rye R.O. Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sphalerite and galena in the temperature range 600–275°C. — Econ. Geol., 1974, vol. 69, N 1.
15. Kajiwara J., Krouse H.R., Sasaki A. Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexisting sulfide minerals. — Earth, and Planet. Sci. Lett., 1969, vol. 7.
16. Kajiwara J., Krouse H.R. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. — Canad. J. Earth Sci., 1971, vol. 8, N 11.
17. Sakai H. Isotopic properties of sulphur compounds in hydrothermal processes. — Geochim. J., 1968, vol. 2, N 1.

Т.Н. ШАДЛУН, Г.Л. ВАСИЛЬЕВА, Н.В. ТРОНЕВА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО МИКРОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ РУДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Количественный и полуколичественный лазерный микроспектральный анализ при изучении рудообразующих минералов может быть использован для определения состава, количества и средних содержаний элементов-примесей, корреляционных связей отдельных элементов. Весьма важное значение приобретает этот метод при выделении различных генераций одного минерала, а также при выявлении зональности в рудных телах.

Поскольку анализ производится в пределах отдельных зерен, то для получения достаточно представительных данных и обоснованных выводов весьма важно количество анализов; оно должно составлять не менее нескольких десятков для каждого минерала.

Применяя этот метод анализа, следует учитывать, что размер зерен и их чистота (отсутствие включений других минералов) имеют существенное значение для интерпретации получаемых результатов. Необходимый размер зерен обычно должен быть не менее 70–80 мкм, что обусловлено величиной участка, выжигаемого лазерным лучом (так называемого кратера), и необходимостью получения достаточного количества вещества.

Довольно часто в связи с тем, что особенности срастаний сульфидов весьма затрудняют изучение состава отдельных минералов, нельзя получить достаточно чистые монофракции сульфидов для обычного спектрального или химического анализа. В этом случае незаменимым является локальный микроанализ, который может быть осуществлен либо с помощью электронного микрозонда (рентгеноспектральный анализ), либо с помощью лазерного микроспектрального анализа. Этот метод анализа дает возможность определять большинство элементов-примесей, находящихся в зернах минералов в малых количествах. Электронный микрозонд незаменим для количественного определения главных элементов и элементов-примесей, находящихся в количестве десятых, реже – сотых долей процента (последние не всегда могут быть определены количественно). Лазерный микроспектральный анализ отдельных зерен может устанавливать присутствие большинства элементов в сотых, а иногда и тысячных долях процента. Наиболее важны в практическом отношении элементы-примеси, которые постоянно присутствуют в главных сульфидах и могут быть использованы для выявления пространственных закономерностей распределения различных генераций минералов.

Для контроля данных, полученных лазерным анализом, как будет показано ниже, нами был применен микрозондовый количественный анализ.

В описанном нами примере использования лазерного микроспектрального метода было выполнено 163 анализа пирита, сфалерита и галенита из 78 образцов руды из разных рудных тел одного месторождения. При этом Ag, Cu, Mn в галените, Cu, Ag, Co, Ni в пирите, Cd, Ag, Cu, Mn, Pb в сфалерите определялись количественно. Определение Mg, Ca, Ge, Bi, Co, Fe в сфалерите, As, Pb, Zn, Ti в пирите, Sn, Bi, Fe, Zn, Sb в галените производилось полуколичественным методом.

Всего сделано около 1700 определений на лазерном микроанализаторе и около 1500 определений на электронном микрозонде. Анализы выполнялись на лазерном микроанализаторе ЛМА-1 фирмы К. Цейс (Йена) в лаборатории спектрального анализа ИГЕМ АН СССР. Методика, использованная нами, аналогична методике, описанной в статье публикуемого сборника (В.П. Логинов с соавторами см. с. 41). В качестве эталонных образцов (стандартов) использовались зерна пирита, сфалерита, галенита с надежно установленным содержанием малых элементов и три минералого-геохимических комплексных стандарта: пирит PS = 1, сфалерит SF = 1; галенит GF = 1 [9]. Чтобы повысить чувствительность обнаружения малых элементов, мы применили дополнительное приспособление к спектрофотографу PGS = 2 — кварцевую цилиндрическую линзу [3]. Чувствительность анализа, таким образом, примерно на один порядок повысилась, а количество исследуемого вещества уменьшилось; отпала необходимость в суммировании нескольких спектров на одно место фотопластинки. Размер кратера составлял в основном 70–90 мкм.

Применимость лазерного микроспектрального анализа для установления средних содержаний и закономерностей изменения элементов-примесей в главных рудообразующих сульфидах рассмотрена нами на примере одного из свинцово-цинковых месторождений Средней Азии. Это месторождение принадлежит к стратиформному типу сфалерит-галенитовой формации в карбонатных осадочных породах. На основе первоначально имевшихся данных оно было отнесено к существенно галенитовому минеральному типу [8]. Однако по мере вскрытия новых рудных тел и участков исследования показали, что руды месторождения по количественным соотношениям сульфидов в главной массе ближе к пирит-галенит-сфалеритовому минеральному типу с сульфидами меди: PbZnCu отношение в среднем составляет 1:1:0,1.

По данным геологов, изучавших месторождение [6, 7], рудные тела пласто- и жилообразной формы залегают в девонских доломитах и известняках с прослойями аргиллитов, алевролитов, образующих антиклиналь, осложненную более мелкими брахиантиклиналями. Состав слагающих руд сульфидов в преобладающей массе руд сравнительно однообразный: пирит, сфалерит, галенит, марказит, халькопирит; в отдельных участках преобладают халькопирит, борнит с неизначительным количеством халькозина, блеклой руды и сфалерита.

Из нерудных минералов в значительных количествах постоянно присутствуют карбонаты и барит, сравнительно редко присутствует кварц. По качественным соотношениям сульфидов существенно различаются не только отдельные рудные тела, но и различные участки месторождения.

Исследователи этого месторождения выделяют несколько минеральных и текстурных типов руд и несколько минеральных ассоциаций и соответственно различных генераций главных рудообразующих сульфидов. Наиболее важное значение имеет карбонат-барит-сульфидная ассоциация. Сложенные в основном этой минеральной ассоциацией руды имеют брекчевые виды, прожилково-вкрапленные, кrustификационные колломорфные текстуры (табл. I, а, б). Главная масса дисульфидов железа образует либо сплошные почковидные колломорфные агрегаты, либо колломорфные корки, обрастающие обломки карбонатных пород. Как правило, почковидные образования пирита и марказита в разной степени замещены другими рудообразующими сульфидами. Последние либо слагают отдельные тонкие зоны, либо находятся в виде мельчайших включений, либо замещают почти нацело дисульфиды железа, с сохранением обрывков зон или отдельных частей почки или удлиненных расположенных радиально зерен дисульфида железа. Очень разнообразны структурные соотношения сульфидов,нередки тончайшие нитевидные разноорентированные жилки сфалерита, галенита, халькопирита внутри почковидных колломорфных скоплений. Для лазерного анализа выбирались наиболее чистые, лишенные включений участки размером не менее 100 мкм, чтобы кратер от лазерного луча не захватывал зерна других минералов (табл. I, в, г).

Участки руд по качественным соотношениям главных рудообразующих сульфидов можно разделить так: с преобладающим пиритом, богатые галенитом, пирит-галенит-халькопирит-сфалеритовые, пирит-халькопиритовые и пирит-борнитовые. Качественные соотношения элементов-примесей в отдельных сульфидах из разных участков заметно отличаются. По составу наиболее резко отличаются борнитовые руды, где почти совсем нет галенита и сфалерита, но появляются очень мелкие единичные зерна весьма редких минералов, таких, как реньерит, аргентит и никельсодержащий карролит.

СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ И ИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ В ГЛАВНЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ СУЛЬФИДАХ

Отбор материала для проведения анализов имел целью охарактеризовать состав и количество элементов-примесей в трех главных рудообразующих сульфидах - пирите, сфалерите, галените. Для борнита и халькопирита выполнены лишь единичные качественные анализы, так как отсутствуют необходимые для качественного ана-

лиза стандарты. Микроскопическое изучение показало, что в рудах, как уже было отмечено, преобладают тонкозональные почковидно-колломорфные скопления сульфида, состоящие из чередования тонких зон пирита, сфалерита, галенита, халькопирита в самых различных количественных соотношениях. Для анализа отбирались только те полированные шлифы, в которых можно было найти достаточно крупные выделения сульфида без включений. Как правило, в одном шлифе анализировалось два или три зерна каждого сульфида. Большой частью в одном и том же шлифе удавалось проанализировать либо два, либо три сульфида.

Отбор минералов для анализа производился также с расчетом охарактеризовать изменение количества и соотношение примесей в каждом сульфиде из разных рудных тел, в разных сечениях и на разных глубинах.

Результаты анализов по всем пробам, с одной стороны, отражены на графиках, где можно видеть поведение каждого элемента в отдельных пробах по разным сечениям и в какой-то мере обнаружить корреляции отдельных элементов в каждом сульфиде, а с другой — показаны в соответствующих таблицах, где приведены вычисленные средневзвешенные содержания (в зависимости от количества проб по каждому сечению) для отдельных минералов в разных рудных телах.

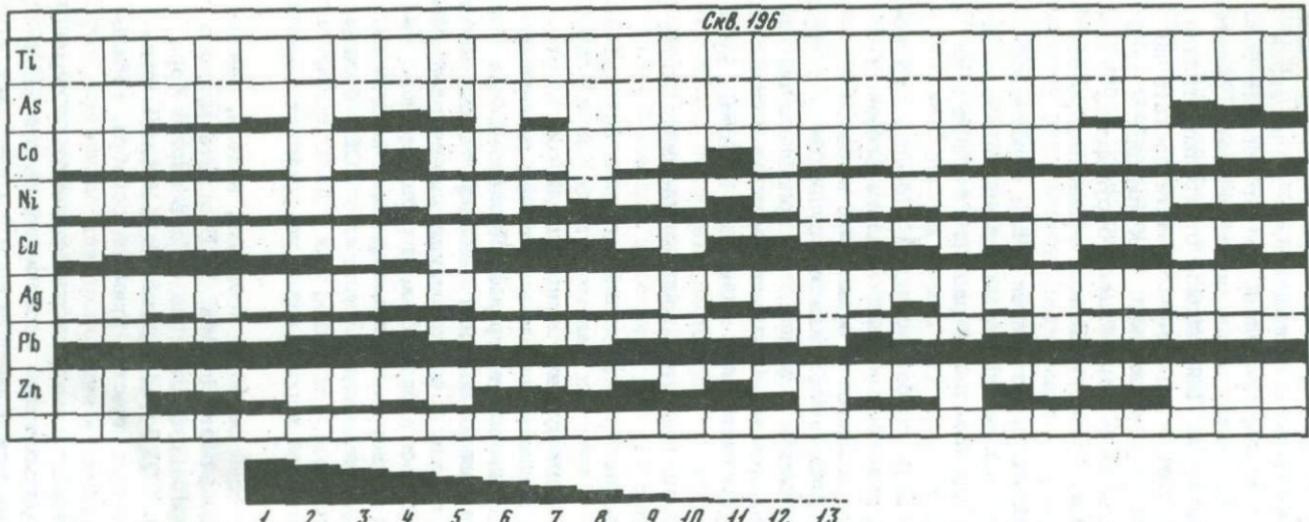
Рассмотрим закономерности поведения главных элементов — примесей в отдельных сульфидах.

Пирит. Макро- и микроскопическое изучение руд рассматриваемого объекта показывает, что в пределах разных рудных тел и отдельных пересечений по одному рудному телу минеральный состав руд довольно постоянно, однако существенно меняются, как уже упоминалось, количественные соотношения минералов. Последнее, как уже выявилось при рассмотрении данных лазерного анализа зерен, заметно сказывается и на количественных соотношениях элементов — примесей в сульфидах, и в частности в пирите. Так, в рудах рудного тела 5 много пирита, в рудном теле 8 — халькопирита, а количество сфалерита и галенита больше, чем пирита; руды скв. 3012 богаты борнитом и содержат теннантит.

Поведение элементов — примесей хорошо видно на графиках (фиг. 1, 2).

Среднее содержание примесей серебра, кобальта, никеля, свинца, и мышьяка в зернах пирита показано в табл. 1. В пирите рудного тела 5 они выше, чем в пирите рудного тела 8, а в пирите борнитового рудного тела (скв. 3012) по сравнению с пиритом рудного тела 5 резко возрастает количество примеси серебра, кобальта, меди и мышьяка.

Интересен расчет коэффициентов корреляции элементов в пиритах указанных трех типов рудных тел — число анализов при расчетах от 8 до 34; вычисляется коэффициент ранговой корреляции Спирмена. Обсуждаются значимые коэффициенты корреляции при уровне значимости $\alpha = 0,05$.



Фиг. 1. Данные лазерного микроспектрального анализа зерен пирита рудного тела 5

Содержание элементов (в %): 1 - 5; 2 - 3-4; 3 - 1; 4 - 0,7-0,9; 5 - 0,6-0,4; 6 - 0,3-0,1; 7 - 0,09-0,07; 8 - 0,06-0,04; 9 - 0,03-0,01; 10 - 0,009-0,007; 11 - 0,006-0,004; 12 - 0,003-0,001; 13 - 0,000 n

Фиг. 2. Данные лазерного анализа зерен цирита из руд участка I

a - рудное тело 5 (скв. 3101) и 8 (скв. 3131 и 3082); *b* - рудные интервалы различных скважин

Усл. обозначения те же, что и на фиг. 1

	<i>Скб. 3131</i>	<i>Скб. 3082</i>	<i>Скб. 3101</i>
<i>Ti</i>			
<i>As</i>	—	—	—
<i>Co</i>	—	—	—
<i>Ni</i>			
<i>Cu</i>	—	—	—
<i>Ag</i>			—
<i>Pb</i>	—	—	—
<i>Zn</i>	—	—	—

a

	<i>Скб. 196</i>	<i>Скб. 3016</i>	<i>Скб. 3012</i>	<i>Скб. 3003</i>
<i>Ti</i>			—	
<i>As</i>	—	—	—	—
<i>Co</i>	—	—	—	—
<i>Ni</i>	—	—	—	—
<i>Cu</i>	—	—	—	—
<i>Ag</i>				
<i>Pb</i>	—	—	—	—
<i>Zn</i>	—	—	—	—

б

Фиг. 2

Таблица 1

Средние содержания элементов-примесей в главных рудообразующих

Элементы-примеси	Пирит (82)			Сфалерит (27)		Галенит (26)	
	Участок I						
	р.т. 5	р.т. 8	скв. 3012	р.т. 5	р.т. 8	р.т. 5	р.т. 8
Ag	0,012	0,007	0,04	0,041	0,015	0,024	0,024
Co	0,035	0,02	0,07	0,007	-	-	-
Ni	0,023	0,014	0,011	0,007	-	-	-
Cu	0,2	0,4	0,5	1,0	0,6	0,018	0,008
Cd	-	-	-	0,06	0,14	-	-
Pb	0,4	0,2	0,1	0,4	0,4	-	-
Zn	-	-	-	0,5	0,2	-	-
Fe	0,2	0,2	0,2	-	-	0,35	0,03
As	0,025	0,015	0,3	-	-	-	-
Mn	-	-	-	0,05	0,03	-	-

Примечание: 1. а) - средневзвешенное по всем скважинам; б) то же, но без скв. 3012 для пирита, по 76 ан. и без скв. 3101 для сфалерита, по 24 ан. 2. Среднее по отдельным рудным телам участка I под-

Для пирита рудного тела очень характерен высокий коэффициент корреляции серебра с медью и со свинцом (табл. 2). Поскольку в анализированных зернах пирита под микроскопом не были обнаружены включения галенита и халькоцирита, то можно предполагать, что либо эти минералы дают субмикроскопические тонкодисперсные включения в пирите, либо все три элемента кристаллохимически как-то связаны в структуре пирита. Весьма показателен относительно высокий коэффициент корреляции меди с мышьяком. Несмотря на то что при этом видимые под микроскопом включения отсутствуют, можно предполагать наличие субмикроскопических включений блеклой руды, которая в других зернах пирита наблюдалась.

В рудном теле 8 серебро коррелирует положительно с никелем и кобальтом и отрицательно с медью (табл. 3). Отсюда можно сделать вывод о связи серебра с пиритом, поскольку другие минералы никель и кобальт практически не содержат.

На основании имеющихся анализов можно заметить, что по отдельным сечениям (скв. 3016 и 3012) в более глубоких частях рудных тел в пирите более высокие содержания серебра преобладают в тех случаях, где примесь кобальта больше, чем примесь никеля.

сульфидах по данным количественного лазерного микроанализа (вес. %)

Пирит (18)	Сфалерит (10)	Галенит (12)	Pирит (100)	Сфалерит (37)	Галенит (38)
			Участок II		
0,017	0,016	0,028	а) 0,016 б) 0,012	а) 0,026 б) 0,018	0,025
0,011	Не обн.	-	а) 0,032 б) 0,026	0,004	-
0,009	То же	-	а) 0,017 б) 0,018	0,003	-
0,04	0,04	0,004	0,25	0,9	0,01
-	0,055	-	-	0,09	Не обн.
-	2,0	-	0,3	0,8	-
-	0,05	0,05	-	0,3	-
-	-	0,7	0,2	-	0,4
-	-	-	0,06	-	-
-	0,02	-	-	0,03	-

считано как средневзвешенное по всем сечениям. З.-Элемент не определялся. 4. В скобках указано число анализов

Для пирита общей особенностью является отсутствие постоянной прямой зависимости содержания серебра от количества примеси свинца. Наиболее отчетливо это видно по средним значениям в отдельных сечениях рудных тел. Например, по рудному телу 8 (скв. 3131) и 5 (скв. 3101) при одинаковом содержании в пирите свинца около 0,3% в обоих сечениях, серебра - 0,007% и 0,12%, а по скв. 3012 при 0,1% Pb, 0,040% Ag. Вместе с тем в другом сечении (р.т. 5, скв. 3016) примесь свинца увеличивается до 0,5%, а серебра всего до 0,026%; в отдельных пробах при одинаковом содержании 1% свинца, серебра - 0,022 и 0,079%.

Как показал расчет корреляций элементов по лазерным анализам пирита (см. табл. 3) по одному сечению рудного тела 8 (скв. 3131) значительные величины коэффициента корреляции дают никель со свинцом, серебром, цинком, кобальтом и изменяется соответственно от 0,809 до 0,500.

С точки зрения связи с минеральными включениями невозможна объяснить высокий уровень корреляции никеля со свинцом, серебром и цинком, поскольку такие минералы отсутствуют. Очевидно, все эти элементы кристаллохимически связаны в пирите.

Не исключено, что причиной могла быть первично гелевая

Таблица 2

Корреляционные зависимости элементов в пирите (рудное тело 8, скв. 3101, 10 точек). Значимый коэффициент корреляции $r \geq 0,552$

	Ni	Cu	Ag	As	Zn	Pb
Ni	1	0,360	0,354	-0,058	0,018	0,394
Cu	0,360	1	0,878	0,558	-0,124	0,678
Ag	0,354	0,878	1	0,448	0,148	0,918
As	0,058	0,558	0,448	1	0,209	0,288
Zn	0,018	-0,124	0,148	0,209	1	0,176
Pb	0,394	0,678	0,918	0,288	0,176	1

Таблица 3

Корреляционные зависимости элементов в пирите (рудное тело 8, скв. 3131, 15 точек). Значимый коэффициент корреляции $r \geq 0,443$

	Ni	Co	Ag	Cu	Zn	Pb
Ni	1	0,500	0,590	-0,239	0,552	0,809
Co	0,500	1	0,652	-0,533	0,015	0,443
Ag	0,590	0,652	1	-0,591	0,158	0,468
Cu	-0,239	-0,533	-0,591	1	0,156	-0,421
Zn	0,552	0,015	0,158	0,156	1	0,374
Pb	0,809	0,443	0,468	-0,421	0,374	1

природа дисульфида железа, адсорбированного указанные элементы. Каков характер этой связи, без более детальных исследований на этот вопрос ответить однозначно затруднительно.

Весьма показателен относительно высокий коэффициент корреляции меди с мышьяком в пирите некоторых участков рудного тела 5 ($Cu - As = 0,558$) при более высоком коэффициенте корреляции меди с серебром (0,878). Несмотря на то что в этом случае отсутствуют видимые под микроскопом включения, можно предполагать, что присутствуют субмикроскопические включения блеклой руды, поскольку в других зернах таковые встречались.

В пирите из борнит-пиритовой ассоциации (скв. 3012) наряду с корреляцией серебра со свинцом (коэффициент корреляции 0,781) и с медью (0,708) характерен высокий коэффициент корреляции серебра с кобальтом (0,813).

К сожалению, нет возможности сопоставить данные лазерного и микрозондового анализов пирита из борнитовой руды, так как не были проверены микрозондом чистые зерна пирита. Интересно,

что, по данным лазерного анализа, содержание кобальта в пирите, как уже упоминалось, наиболее резко колеблется именно в борнитовой руде (от 0,00 до 0,3%). Возможно, что при воздействии на ранний пирит медьсодержащих растворов происходили частичное переотложение пирита и вынос кобальта. Подтверждением этого может служить появление среди борнита зерен медно-кобальтового сульфида — карролита.

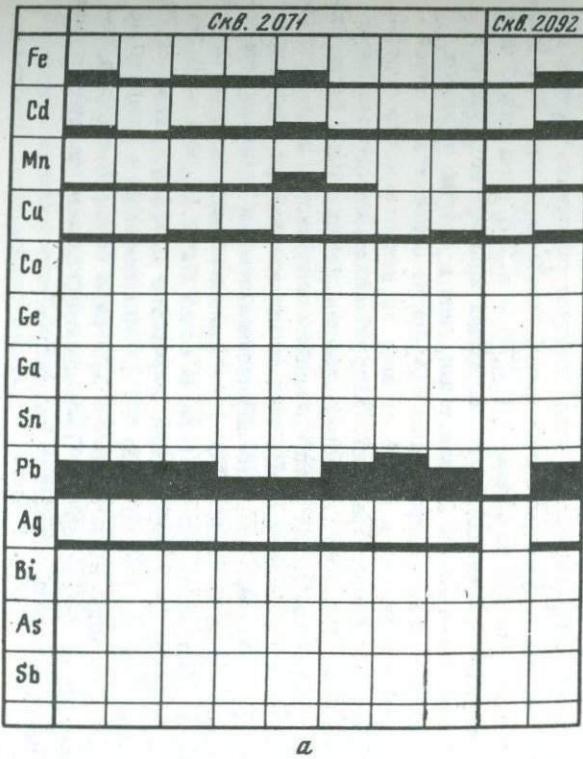
Интересные данные получены по соотношению кобальта и никеля в пиритах. Выявились значительные колебания этого соотношения в пределах отдельных образцов, а также отдельных сечений рудных тел. Так, в частности, для рудного тела 5 Co/Ni отношение колеблется от 0,5 до 3,2 (по 26 ан.). При этом по мощности рудного тела выявляется определенная закономерность изменения: для висячего бока средней части и лежачего бока эта величина соответственно составляет 1,13, 1,55 и 0,91. Если пренебречь отдельными резкими "отскоками" величины Co/Ni отношения (2,5 и 3,2), то соответственно средние величины Co/Ni отношения будут по всей мощности очень близкими — 0,85, 1,01, 0,91, с некоторым уменьшением от середины к висячему и лежачему бокам рудного тела. По рудному телу 8 (по 11 ан.) при колебании отношения от 0,77 до 4,5 средние значения (если не считать "отскоков") для висячего бока, средней части и лежачего бока соответственно составят 0,98, 1,47 и 1,11. Аналогичная закономерность выявляется и по борнитовому рудному телу (скв. 3012, по 9 ан.), где соответственно Co/Ni отношения в пирите из-за резкого увеличения содержания кобальта составляют 2,8, 7,8 и 3,0.

Следует заметить, что лазерный анализ зерен пирита, находящихся в одном и том же шлифе, иногда дает очень резкий разброс содержаний кобальта и никеля. Так, в одном образце в двух микроскопически ничем не отличающихся выделениях определено 0,630 и 0,009 вес.% Co и 0,105 и 0,021 вес.% Ni. В другом случае в одном зерне Co и Ni не обнаружены (возможно < 0,01), а в другом — 0,300 вес.% Co и 0,036 вес.% Ni. Интересно, что микрозондовым анализом в пиритах тех же участков устанавливаются также резкие "скачки" содержаний. Объяснить этот факт можно по-разному — либо пирит содержит субмикроскопические включения кобальтсодержащего минерала, либо вследствие тонкозонального строения его колломорфных выделений и гелевой природы пирита примеси в нем распределены неравномерно, зонально. Поскольку лазерный кратер по сравнению с микрозондом захватывает в десятки раз больший объем вещества, естественно, что полного совпадения данных обоих методов анализа по отдельным пробам трудно ждать. В то же время сопоставление средних значений по большому числу анализов показывает удивительную сходимость результатов.

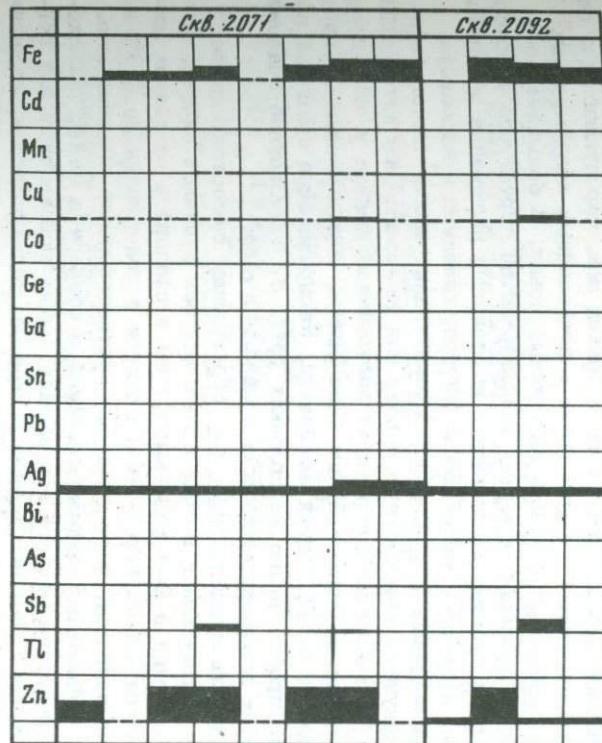
Сфалерит. При лазерном анализе сфалерита большое влияние на содержание примеси изоморфных элементов косвенно оказывают особенности структуры агрегатов сфалерита. В нашем примере большая часть выделений сфалерита находится в рудах: либо в виде тонких

	Снб. 3/31 р.т. 8	Снб. 3/101 р.т. 5	Снб. 3/082	Снб. 3/016	Снб. 3/111	Снб. 3/003
Fe						
Cd						
Mn						
Cu						
Co						
Ge						
Ga						
Sn						
Pb						
Ag						
Bi						
As						
Sb						
Tl						
Ni						

Фиг. 3. Данные лазерного анализа зерен сфалерита участка I
Усл. обозначения те же, что и на фиг. 1



a



b

Фиг. 4. Данные лазерного анализа зерен сфалерита (*a*) и галенита (*b*) участка II
Усл. обозначения те же, что и на фиг. 1

каемок, нарастающих на пиритовые корки, крустифицирующие обломки карбонатной породы, либо в виде тонких зон, чередующихся с пиритом, халькопиритом и марказитом в почковидных колломорфных агрегатах, либо слагает самостоятельные почки. В большинстве случаев этот сфалерит обладает тонкоизернистой структурой и содержит жит микро- и субмикроскопические пылевидные включения дисульфида железа, а нередко также халькопирита, галенита и карбоната. Сравнительно редки прожилки или очень тонкие жилки чистого сфалерита, секущего карбонатную породу или выполняющего нитевидные трещинки в почковидных агрегатах дисульфидов железа и относящегося, очевидно, к более поздним генерациям, образованным за счет переотложения более ранних выщелений. Распределение примесей по отдельным пробам видно на графиках (фиг. 3, 4). Средние содержания главных элементов-примесей показаны в табл. 1¹.

В сфалерите первого типа, т.е. образующем самостоятельные почки или находящемся в виде отдельных зон в почках пирита, содержание кадмия в 2-4 раза выше, чем в сфалерите из тонких жилок, а иногда наблюдаются резкие скачки в содержании до 0,3% и более или, наоборот, ниже предела чувствительности анализа (т.е. < 0,02). Снижение содержания кадмия в сфалерите может происходить и вследствие резкого обогащения пробы включениями или контактирующими с ним дисульфидами железа, халькопиритом, карбонатом, галенитом, каждым в отдельности или всеми вместе, когда абсолютный объем собственно сфалерита, попадающего в пробу резко снижается, что вполне естественно в тонкодисперсных коллоидальных смесях. По-видимому, этим следует объяснить низкое содержание кадмия в сфалерите отдельных участков рудных тел (скв. 3101, среднее по 11 анализам - 0,07% - в 2,5 раза ниже, чем во всех других скважинах), в то же время количество железа и меди в этом сфалерите в 2 раза выше, чем в других образцах.

Поскольку все анализированные сфалериты относятся к одной минеральной ассоциации и одной стадии, то непостоянство содержаний кадмия в зернах сфалерита находит также свое объяснение при допущении, что либо растворы, отлагавшие сфалерит, были коллоидами с неравномерным распределением элементов, либо существенно различными были условия раскристаллизации при диагенезе гелевых форм. Характерно, что лазерным методом в зернах сфалерита рудного тела 5 (скв. 3101) определен кадмий лишь в 0,0n %, а в зернах сфалерита рудного тела 8 (скв. 3131) - 0,1 - 0,2% Cd. В сфалерите из рудного тела 2 участка Дальнего (скв. 2071) обнаружены также только 0,0n % Cd. Микрозондовые анализы по сравнению с лазерными показали в 1,5 раза большее среднее содержание кадмия в сфалерите. По-видимому, данные лазерного анализа следует считать несколько заниженными.

¹ Кроме указанных в таблице элементов в сфалерите установлены: (в вес.%) в 2-х зернах Ge - 0,05, в 5-ти зернах Sn - 0,01 и в 7-ми зернах Bi - 0,01.

Таблица 4

Корреляционные зависимости элементов в сфалерите (рудное тело 8, скв. 3131, 8 точек). Значимый коэффициент корреляции $r \geq 0,595$

	Mn	Pb	Cu	Ag	Cd	Fe
Mn	-1	-0,190	-0,143	-0,333	-0,208	-0,167
Pb	-0,190	1	0,095	0,196	0,423	0,125
Cu	-0,143	0,095	1	0,792	-0,399	0,982
Ag	-0,333	0,196	0,792	1	-0,327	0,798
Cd	-0,208	0,423	-0,399	-0,327	1	-0,429
Fe	-0,167	0,125	0,982	0,798	-0,429	1

Таблица 5

Корреляционные зависимости элементов в сфалерите (рудное тело 5, скв. 3101, 11 точек). Значимый коэффициент корреляции $r \geq 0,527$

	Mn	Pb	Cu	Ag	Cd	Fe
Mn	1	-0,152	-0,336	-0,470	0,464	-0,016
Pb	-0,154	1	0,111	0,609	-0,025	0,314
Cu	-0,336	0,111	1	0,557	-0,545	-0,361
Ag	-0,470	0,609	0,557	1	-0,048	0,186
Cd	0,464	-0,025	-0,545	0,048	1	0,639
Fe	-0,016	0,314	-0,361	0,186	0,639	1

Анализ данных свидетельствует о непостоянстве содержания серебра в сфалерите, слагающем почковидные обособления или нарастающем кrustификационно на дисульфиде железа. Колебания содержаний серебра не всегда зависят от наличия включений галенита. Например, можно произвести даже такой расчет. При содержании в сфалерите около 2–3% Pb, содержание серебра составляет 0,01–0,03%, в среднем 0,016% (участок II). В галените из того же образца серебро составляет 0,02–0,04%, в среднем 0,03%, т.е. всего в два раза выше, чем в сфалерите. Количество свинца в сфалерите, таким образом, свидетельствует, что галенитовые включения в нем могут дать всего лишь 0,0007% Ag. Вывод один – основное количество серебра в сфалерите, установленное лазерным анализом, принадлежит самому сфалериту. Несмотря на различные по величине радиусы ионов серебра и цинка, все же следует предполагать вхождение серебра в структуру сфалерита.

Наряду с этим влияние на содержание серебра несомненно оказывают включения галенита, халькопирита, блеклой руды иногда микроскопические, а нередко, вероятно, и субмикроскопические.

Таблица 6

Среднее содержание (в вес.%) элементов-примесей в главных рудо-

Минерал	Число определений	Типы руд *	Cu	As	Ag
Пирит	16	1	0,31	0,10	0,025
	8	2	0,07	Не обн. (<0,01)	Не обн. (<0,01)
	8	3	0,30	0,62	Не обн.
	30	4	-	0,68	0,140
	32	Среднее без типа 4	0,23	0,24	0,011
	76	Среднее **	0,20	0,02	0,013
	16	1	0,14	0,09	0,015
	8	2	0,05	Не обн. (<0,01)	Не обн. (<0,01)
	6	3	0,17	0,05	0,040
	8	4	0,23	0,10	0,060
Сфалерит	30	Среднее без типа 4	0,12	0,05	0,018
	35	Среднее **	0,9	-	0,028
	16	1	-	0,18	0,05
	12	2	-	0,20	0,03
	12	3	-	0,030	0,06
	8	4	-	0,035	0,045
	40	Среднее без типа 4	-	0,04	0,047
Халькопирит	16	4	-	0,05	0,460
Борнит	12	4	-	-	0,197
Теннантит					

*1 – пирит–галенит–халькопирит–сфалеритовый тип руд (р.т. 5, обр. 196/280 и 3101/169); 2 – существенно пиритовый тип руд (р.т. 5, обр. 3101/129); 3 – существенно халькопиритовый с пиритом и бор-

Как лазерным, так и микролазерным анализом во многих зернах сфалерита устанавливается корреляция содержаний серебра с содержанием меди, свинца, а иногда и мышьяка (последний установлен в сфалерите только микролазерным анализом).

Доказательством связи серебра с тонкодисперсным халькопиритом служит расчет коэффициентов корреляции по лазерным количественным анализам (табл. 4, 5). Для одного сечения по рудным телам 8 и 5 очень четко выявились эта зависимость; коэффициенты корреляции $\text{Ag-Cu} = 0,792$ и $0,557$, а $\text{Ag-Fe} = 0,798$. При сравнении средних содержаний в сфалерите серебра, меди и свинца (см. табл. 1) можно видеть, что в большей мере содержание серебра повышается с увеличением количества меди, нежели свинца. Так при $\text{Cu} = 1.0$ и $\text{Pb} = 0.4$, $\text{Ag} = 0,0407$, а при $\text{Cu} = 0.6$ и $\text{Pb} =$

образующих сульфидах по данным микроЗондовых определений

Co	Ni	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
0,04	0,044	0,018	-	0,10	0,53	0,67
0,04	0,035	0,020	-	0,11	2,60	0,64
0,025	0,020	0,045	-	0,10	Не обн.	0,08
0,028	0,020	0,050	-	0,30	Не обн.	0,04
0,035	0,033	0,028	-	0,10	1,00	0,46
0,030	0,20	-	-	-	0,3	
Не обн. (<0,01)	Не обн. (<0,01)	0,15	0,47	Не обн.	0,10	-
0,005	0,01	0,12	0,15	Не обн.	0,025	-
0,008	Не обн.	0,20	1,80	0,005	Не обн.	-
0,020	Не обн.	0,23	1,26	0,015	Не обн.	-
0,005	0,003	0,16	0,80	0,002	0,04	-
0,01	0,01	0,09	0,03	0,04	0,8	-
0,008	Не обн.	0,020	-	Не обн.	0,04	0,72
0,005	0,005	0,010	-	Не обн.	1,66	0,22
0,003	0,007	0,027	-	0,01	Не обн.	0,04
Не обн.	Не обн.	0,030	-	0,005	Не обн.	Не обн.
0,005	0,004	0,019	-	0,003	0,6	0,32
0,005	Не обн.	0,02	-	0,015	Не обн.	Не обн.
0,05	Не обн.	0,10	2,11	0,02	Не обн.	8,06

нитом (р.т. 8, обр. 3082/252); 4 - существенно борнитовый с пиритом (обр. 3012/312-314).

** Среднее по лазерным анализам 1-го и 2-го типов руд.

0,4, Ag – 0,0148%. Содержание железа в сфалерите по лазерным полуколичественным анализам по отдельным пересечениям рудных тел колеблется от 0,05 до 1,0%, а по рудным телам 5 и 8 и участку II составляет соответственно 0,5, 0,2 и 0,05%. Среднее по анализам зерен из руд типа 1 и 2 составило 0,3%. По микропараллельным анализам сфалерита из этих же типов руд получается та же величина (табл. 6, тип руд 1 и 2). Нужно иметь в виду, что более высокие содержания железа в сфалерите, как правило, обусловлены примесью дисперсного дисульфида железа или халькопирита. В руде халькопирит–пиритового и борнит–пиритового типа, как показали микропараллельные анализы, количество железа возрастает в сфалерите в 4–5 раз по сравнению с содержанием железа в пирит–галенит–сфалеритовой руде.

По данным лазерных анализов, трудно подсчитать, какое количество марганца принадлежит сфалериту. В основном повышенные количества марганца, установленные лазерным анализом в сфалерите, получаются за счет включений карбонатов. Полуколичественные определения кальция и магния во всех пробах сфалерита обнаруживают явную корреляцию с содержанием марганца, даже в тех случаях, когда микроскопически карбоната не видно и содержания марганца не выше сотых долей процента.

Косвенным доказательством того, что связь марганца со сфалеритом отсутствует, могут служить и отрицательные коэффициенты корреляции марганца с железом, медью и кадмием, которые (см. табл. 4, 5) входят изоморфно в состав сфалерита. Микрозондовые анализы сфалерита из тех же образцов руд не обнаруживают марганца. Возможно, что его количество ниже чувствительности метода ($< 0,01\%$). То, что на содержание марганца в сфалерите совершенно определенно влияет загрязнение пробы карбонатом, видно по анализам сфалерита участка II, где находящийся среди карбоната сфалерит содержит марганца в 4 раза больше, чем среднее по всем пробам.

Галенит. Галенит, как правило, отлагается в пустотах часто с кальцитом или нарастает самым последним на почках и корках дисульфидов железа или на сфалерите. Самые мелкие его выделения наблюдаются внутри почковидных колломорфных скоплений или в неправильных трещинах внутри агрегатов других сульфидов. Это позволяет считать, что галенит отлагался в основном последним в пирит-галенит-сфалеритовой ассоциации.

Результаты лазерных анализов зерен галенита (фиг. 4, 5) дают основание для вывода, что количество элементов-примесей в галените значительно меньше подвержено изменениям, чем в пирите и в сфалерите. Количественным методом определялись серебро, медь и марганец. К сожалению, пределы чувствительности лазерного анализа на такие элементы, как сурьма и висмут, типичные примеси для галенита, не позволяют судить о закономерностях распределения малых количеств этих элементов (соответственно меньше 0,03 и 0,01%). Количество серебра относительно постоянно и колеблется в пределах 0,02–0,03%. Максимальный разброс содержаний по отдельным зернам галенита составляет 0,007–0,04%. Существенных различий в содержании серебра в галените по отдельным рудным телам не установлено (см. табл. 1). В отличие от сфалерита корреляция серебра и меди в галените не обнаруживается.

Сурьма обнаружена лишь в четырех пробах (10% от числа проб) в 0,0n% и как раз в тех зернах, где установлены включения блеклой руды. Постоянно примесью является также медь, в среднем около 0,01%, с пределом колебаний 0,002–0,014. Поскольку включения блеклой руды весьма редки, следует полагать, что медь входит изоморфно. Висмут не обнаружен совсем, что, так же как и присутствие весьма низких содержаний сурьмы (вероятно, преиму-

	Снб. 3131 р. т. 8	Снб. 3101 р.т. 5	Снб. 3141 р.т. 8	Снб. 3003 р.т. 5, 6
Fe	█	█	█	█
Cd				
Mn	█			
Cu		█	█	
Co				
Ge				
Ga				
Sn				
Pb				
Ag				
Bi				
As				
Sb	█			
Tl				
Zn	█	█	█	█

Фиг. 5. Данные лазерного анализа зерен галенита участка I
Усл. обозначения те же, что и на фиг. 1

Таблица 7

Сопоставление данных лазерного и микрозондового анализов (вес. %)

Номер образца	Пирит							
	Ag		Co		Ni		Cd	
	микро- зонд	лазер	микро- зонд	лазер	микро- зонд	лазер	микро- зонд	лазер
3101/123	Не обн.	0,018	0,04	Не обн.	0,03	0,01	0,02	Не опр.
3101/169	0,02	0,08	0,08	То же	0,035	0,01	0,015	То же
196/280	0,03	0,045	0,01	0,01	0,015	0,06	0,02	"
3081/252	Не обн.	0,004	0,025	0,016	0,02	0,03	0,045	"
Среднее *	0,014 (8)***	0,019 (12)	0,04 (8)	0,013 (5)	0,025 (8)	0,025 (12)	0,025 (8)	
Среднее **		0,013 (76)		0,03 (76)		0,019 (76)		

* Среднее по приведенным анализам.

** Среднее по всем имеющимся лазерным анализам в табл. 1.

*** Число проб.

Таблица 7 (окончание).

Номер образца	Сфалерит					
	Ag		Co		Cd	
	микро- зонд	лазер	микро- зонд	лазер	микро- зонд	лазер
3101/123	Не обн.	0,02	0,01	0,015	0,12	0,075
3101/169	0,02	0,04	0,01	0,02	0,12	0,05
196/280	0,01	Не опр.	Не обн.	Не опр.	0,18	Не опр.
3081/252	0,04	0,015	0,01	0,02	0,20	0,09
Среднее *	0,018 (10)	0,025 (6)	0,008 (9)	0,018 (6)	0,15 (10)	0,07 (6)
Среднее **		0,026 (37)		0,01 (35)		0,10 (27)

щественно 0,00n% позволяет считать галенит кристаллизующимся в относительно низкотемпературных условиях).

Заканчивая характеристику поведения элементов-примесей в главных сульфидах по данным лазерного микронализа, коротко остановимся на сопоставлении данных этого метода с данными, полученными микрозондовым анализом.

Для контроля результатов и для проверки было выбрано несколько полированных шлифов, различающихся по количественным соотношениям сульфидов, представляющих разные типы руд — пирит-халькопирит-галенит-сфалеритовый, существенно пиритовый, существенно халькопиритовый и борнит-пиритовый. В каждом из шлифов определялись составы главных сульфидов — пирита, сфалерита, халькопирита или пирита, борнита, блеклой руды. В табл. 4 показаны средние значения содержаний основных элементов-примесей в каждом сульфиде по отдельным типам руд и средние значения в целом для данного минерала без учета борнитового типа руды. Для сопоставления приведены средние значения содержаний тех же элементов по данным лазерных анализов. Для вычисления среднего использовано примерно одинаковое или близкое число анализов, сделанных разными методами. В целом сходимость получилась хорошая. Отсутствует сопоставление данных микрозондового и лазерного анализов по халькопириту, борниту и блеклой руде, так как для этих минералов количественные определения лазерным анализом из-за отсутствия стандартов не производились. Следует отметить, что сопоставление единичных анализов по каждому шлифу часто дает существенное расхождение (табл. 7), в то время как средние, полученные по 15–20 и большему числу анализов каждым методом, дают хорошую сходимость. Наиболее существенно расхождение в результатах анализов по кадмию в сфалерите; лазерный анализ дает занижение содержаний примерно в полтора раза. Причина этого остается пока не выясненной.

Не удалось провести сравнение результатов лазерного и микрозондового анализов для галенита, так как микрозондовым анализом примеси, содержащиеся в количествах, менее 0,03–0,05%, не могут быть определены количественно. В этом случае преимущество количественного лазерного анализа бесспорно.

О ГЕНЕРАЦИЯХ СУЛЬФИДОВ

Выделение различных генераций какого-либо минерала в руде часто обосновывается не только наличием разновременных минеральных ассоциаций или стадий минерализации, выделяемых по совокупности геологических, структурных и минералогических признаков, но и различием состава и количества элементов-примесей. Поэтому лазерный микронализ может быть полезен при выделении различных генераций среди главных рудообразующих минералов. Приведенные нами данные по пириту и сфалериту четко показывают, что

причины изменения или реактив колебаний в количестве какого-либо типоморфного элемента-примеси могут быть разные. Следует заметить, что нередко при изучении руд того или иного месторождения некоторые исследователи выделяют разные генерации минерала только на основании данных анализа, в зависимости от уровня содержаний изоморфных элементов. Это не всегда допустимо. В каждом случае нужно очень внимательно анализировать весь материал, тщательно сопоставлять корреляции тех или иных элементов и данные микроскопических наблюдений по возрастным соотношениям минералов. Так, например, если, по данным лазерного анализа двух выделений или зерен сфалерита, отмечается резкое различие в содержании кадмия, то это еще не значит что эти выделения относятся к разным генерациям. В изученных нами рудах в одном из шлифов содержание кадмия в разных почковидных обособлениях сфалерита изменялось от 0,05 до 0,2%. Это явление следует объяснить скорее всего неравномерностью распределения примесного элемента в коллоидном растворе или геле, из которого первоначально осаждался сфалерит. Если имеются участки руд, где количества серебра и свинца в двух выделениях сфалерита резко различны, то объясняется это не принадлежностью сфалерита к разным генерациям, а, как показывают микроскопические наблюдения, наличием различных количеств микровключений.

Вместе с тем имеется и другой случай, когда различаются на целый порядок по примеси серебра почковидный сфалерит и сфалерит, образующий тонкие прожилки в карбонате. Сфалерит в виде почек находится в ассоциации с дисульфидами железа и содержит обильные тонкодисперсные нераэличимые микроскопические включения (предположительно халькопирита); это подтверждается высоким содержанием меди и железа, определенным по лазерным анализам, а сфалерит, образующий тонкий прожилок в карбонатной породе, никаких включений не содержит и не ассоциирует с другими сульфидами. В этом случае более вероятно, что описанные два типа выделений сфалерита представляют две разные генерации. Это подтверждено благодаря лазерному микронализу, так как выделить монофракции для обычного химического анализа при таких малых количествах не представляется возможным. Кроме того, при обычном спектральном или химическом анализе нельзя быть уверенным в достаточной однородности и чистоте минерала, а использование электронного микрозонда не всегда возможно.

В изученных рудах примером двух разных генераций можно, по-видимому, считать пирит из пирит-галенит-сфалеритовой ассоциации и пирит из существенно борнитовой руды. По количественным соотношениям элементов-примесей, по форме выделений и по минеральной ассоциации эти два пирита различаются весьма существенно. На это вполне отчетливо указывают и данные лазерного анализа, и контрольные определения микрозондом. Резкие различия в содержаниях серебра, кобальта, никеля, мышьяка, свинца, цинка и кадмия видны на табл. 1.

Несмотря на упомянутые выше примеры, вопрос о генерациях в случае описываемого типа руд несомненно остается дискуссионным, учитывая специфические особенности колломорфных структур агрегатов сульфидов. Как уже упоминалось, оба главных сульфида — пирит и сфалерит образуют колломорфные почковидные, тонкоизональные выделения, часто тонкодисперсные смеси с другими сульфидами. Даже при микрозондовом анализе остается неоднозначным решение вопроса о чистоте пробы, ее мономинеральности. Связаны ли элементы-примеси с субмикроскопическими тонкодисперсными минеральными включениями или они закономерно распределены в структуре минерала — это вопрос, который остается до конца не решенным для минералов колломорфных образований.

О ЗОНАЛЬНОСТИ В РУДНЫХ ТЕЛАХ ВЫЯВЛЯЕМОЙ ПО ДАННЫМ ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗА

Еще одним аспектом использования данных лазерного анализа зерен сульфидов может быть выявление зональности в пределах рудного тела по изменению в них количества примесей отдельных элементов.

Как показано было Н.И. Ереминым [1, 2], методом лазерного микроанализа на ряде месторождений установлены различные типы зональности, в частности по изменению количества кобальта в зернах пирита и железа в зернах сфалерита. По изменению содержания кобальта в пирите некоторых колчеданных месторождений было выявлено наличие симметричной зональности отложения, названной Н.И. Ереминым концентрической или повторяющейся скрытой минерального-геохимической зональностью. Эта зональность выражается в резком увеличении количества кобальта в пирите в центральной части рудного тела и уменьшении его в стороны висячего и лежачего боков. Так же закономерно изменялись в пирите и примеси меди, цинка и серебра. Такая же закономерность для того же месторождения обнаружилась и по кобальту в халькопирите. В другом месторождении была выявлена аналогичная зональность по изменению железистости сфалерита, но уже не по лазерному анализу, а по данным микрозондового рентгено-спектрального анализа.

На примере рассматриваемого нами месторождения была также сделана попытка выявить зональность по примесным элементам в зернах пирита и сфалерита. По ряду скважин, пересекающих два рудных тела (рудные тела 5 и 6) от висячего к лежачему боку, была установлена вполне отчетливая закономерность изменения кобальта, никеля, серебра и меди в пирите. Среднее содержание элементов примесей в пирите, по данным лазерного микроанализа, были подсчитаны сначала по одной скважине (т.е. в одном пересечении) по трем интервалам, соответствующим висячему боку, середине и лежачему боку рудных тел 5 (табл. 8) и 8 (табл. 9),

Таблица 8

Зональное изменение средних содержаний примесей в пирите по мощности р.т. 5 по четырем пересечениям ($\pm 10-3\%$)

Часть р. т.	Число анализов	Co	Ni	Co/Ni	Ag	Cu
Висячий бок	17	30	25	1,2	14	181
Середина	80	63	23	2,7	36	261
Лежачий бок	12	28	27	1,0	7	74

а затем получены средние по нескольким скважинам, пересекающим в разных сечениях рудные тела 5 и 8. На графиках (фиг. 6) можно видеть, как содержания главных примесей увеличиваются к середине рудного тела и уменьшаются к висячему и лежачему бокам. Наиболее четко выявила эта закономерность по кобальту, меди и серебру, менее отчетливая картина получилась по никелю для рудного тела 5 и серебру для рудного тела 8.

Совершенно аналогичная повторяющаяся или симметричная зональность получилась и по изменению количества кобальта, никеля, серебра, кадмия, меди и железа в сфалерите рудного тела 5 (табл. 10 и фиг. 8, б). По рудному телу 8, возможно из-за недостаточного числа анализов и сложного чередования руды и прослоев вмещающих пород, в имеющемся сечении достаточно четкая картина получилась только для меди и железа.

При построении графиков выявляется корреляция одних элементов, и не выделяется корреляция других. Так, например, по табл. 8 и на графике (см. фиг. 8, а) никель в пирите ведет себя отлично от кобальта.

Какой-либо определенной закономерности изменения в пространстве количества примесей в зернах галенита не выявилось. Причина этого возможно кроется в недостаточном количестве анализов, а может быть, и из-за отсутствия этой закономерности в данном минерале, поскольку он отлагается в изученной ассоциации самым последним. Галенит в основном либо нарастает на корках дисульфида железа и сфалерита без существенных признаков замещения, либо выполняет поры, пустотки и трещинки в почковидных агрегатах. Исключительно редко наблюдается замещение пирита и сфалерита галенитом. Таким образом, галенит вряд ли может быть показателем изменения концентрации элементов в растворе в процессе рудоотложения.

Несомненно, полученные результаты необходимо расширить, проводя аналогичные анализы по другим сечениям рудных тел. Если подтвердится выявленная зональность на более обширном материале, то этот метод может иметь важное практическое значение. Осо-

Таблица 9

Распределение примесей в пирите по мощности р.т. 8, скв.

Тип руд	Характер выделений	Часть р.т.
Вкрапленные руды с кrustификацией сульфидами обломков карбонатной породы	Реликты почковидных образований с радиально лучистым строением, частично замещаются халькопиритом в средней части рудного тела и обрастаются сфалеритом и галенитом	Висячий бок
		Середина
		Лежачий бок

Таблица 10

Изменение содержания элементов примесей в сфалерите по мощности рудного тела 5 по данным скв. 3101 ($n=10^{-3}\%$)

Часть р.т.	Число анализов	Ag	Cu	Cd	Pb
Висячий бок	4	46	100	60	300
Середина	5	52	1350	85	235
Лежачий бок	2	5	1200	50	Не обн.

Таблица 10 (окончание)

Часть р. т.	Число анализов	Sn	Fe	Co	Ni
Висячий бок	4	20	600	10	8
Середина	5	20	1000	22	18
Лежачий бок	2	Не обн.	70	5	5

бенно при увязке по скважинам контактов и границ отдельных рудных тел. В некоторых сечениях, особенно на выклинивании рудных тел, где происходит как бы расщепление мощного тела на несколько "языков", разделенных неоруденелыми породами, может появиться зональность в каждом ответвлении, а, может быть, она сохранится в целом на всю мощность.

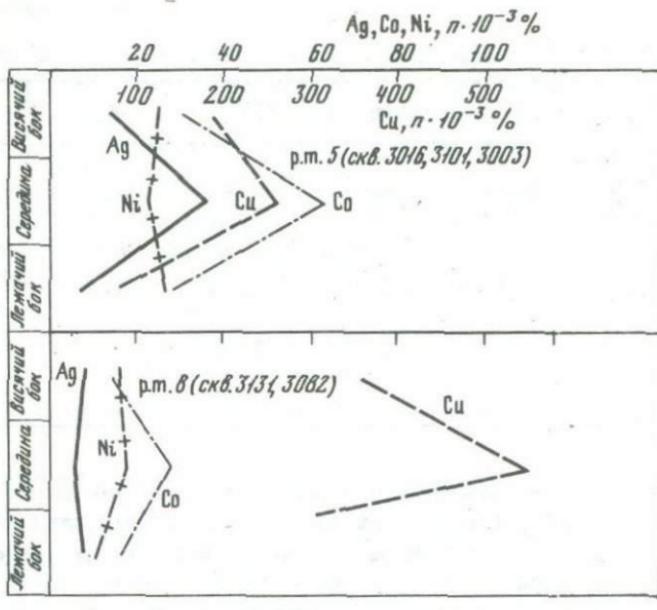
3131 ($\text{n} \cdot 10^{-3}\%$)

Число анализов	Co	Ni	Co/Ni	Ag	Cu
4	15	16	0,99	8	365
5	28	18	1,74	6	556
6	18	12	1,50	8	315

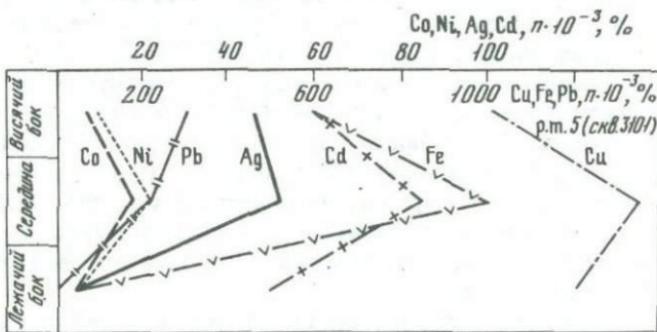
Если принять то объяснение зональности, полученной по примесным элементам, которое предлагает Н.И. Еремин для изученных им колчеданных месторождений, то из него и для описываемого месторождения следуют интересные генетические выводы. Суть этой гипотезы в том, что повторяющаяся зональность возникает при гидротермально метасоматическом способе рудоотложения вследствие дифундирования гидротермального раствора в стороны от рудоконтролирующей трещины или тектонически нарушенной, ослабленной зоны. При этом в центральных частях, естественно, имело место обогащение образующегося сульфида примесными элементами, а по мере просачивания растворов в стороны концентрация компонентов убывала.

Таким образом, приведенные нами выше данные о поведении примесей в пирите и повторяющейся зональности могут считаться доказательством в пользу образования пирита путем отложения из гидротермального раствора, дифундировавшего в стороны от каких-то ослабленных зон, поверхностей отслоения или зон брекчирования и трещиноватости.

То, что в сфалерите проявлена та же, что и в пирите, закономерность изменения количества примесей, может иметь следующее объяснение. Растворы, несущие цинк, медь и свинец, могли накладываться на ранее отложенный дисульфид железа, частично замещая (или растворяя) его, и отлагать халькопирит, сфалерит и галенит в соответствующей последовательности. При этом такие элементы, как кобальт и никель, возможно и серебро, извлекались из пирита и наследовались отлагающимися халькопиритом, отчасти и сфалеритом. Это объяснимо и с точки зрения кристаллохимии этих сульфидов. Соответственно пирит обеднялся примесями, и они концентрировались в халькопирите и сфалерите. Причем кобальт и серебро, по-видимому, в большем количестве концентрировались в халькопирите, отлагавшемся несколько раньше, чем сфалерит. Если пирит не замещался другим сульфидом и не был перекристаллизован, то в нем могло сохраниться более высокое содержание примесей.



a



б

Фиг. 6. Изменение содержаний элементов-примесей по мощности рудных тел 5 и 8 участка I;

а - в зернах пирита (60 анализов); *б* - в зернах сфалерита (14 анализов)

Подтверждение этого можно отчасти видеть в том, что наиболее обогащены примесями почки дисульфида железа скрытокристаллической структуры, в которых под микроскопом отчетливого замещения другим сульфидом не обнаружено. Вполне вероятно, что этот дисульфид железа, будучи слаборакристаллизованным гелем, изначально обогащен тонкодисперсными субмикроскопическими частицами других сульфидов. Обычно наряду с высоким содержанием се-

ребра в таких выделениях пирита присутствует повышенное количество меди и свинца. Вопрос в том, были ли эти металлы в дисульфиде железа при его первичном отложении или они адсорбированы из раствора позднее — при отложении основной массы других сульфидов, вряд ли можно решить однозначно.

ВЫВОДЫ

1. На основании лазерного микроспектрального анализа достаточно уверенно можно определять состав и количество главнейших элементов-примесей в рудообразующих сульфидах.
2. Сопоставление микрозондового и лазерного микроанализов зерен пирита и сфалерита показывает относительно небольшие расхождения в содержании элементов-примесей при сравнении результатов анализов по отдельным образцам и в большинстве случаев почти полное совпадение средних содержаний, рассчитанных для каждого сульфида по нескольким десяткам образцов (35–75 проб). Наиболее существенно расхождение в данных анализов по содержанию кадмия в сфалерите и пирите. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

В связи с большой локальностью микрозондового анализа можно использовать его в небольшом объеме, лишь для контроля тех выводов, которые делаются на основе более массовых и систематических лазерных анализов. В частности, микрозондовый анализ подтверждает вывод, сделанный на основании лазерных анализов, — с увеличением содержания меди в пирите и в сфалерите возрастает содержание серебра. Вместе с тем микрозондовый анализ позволяет дополнительно установить, что присутствие кадмия, так же как и количество марганца в пирите и халькопирите, не зависит от примеси цинка.

3. Проведенное исследование закономерностей изменения содержаний элементов-примесей в главных рудообразующих сульфидах основано на более чем 160 лазерных анализах (1700 элементоопределений). Показано достаточно отчетливо, что содержание серебра в сфалерите и кобальта, никеля и серебра в пирите в отдельных рудных телах заметно отличается; последнее явно связано с изменением количественных соотношений главных рудообразующих сульфидов. Установлено относительно постоянное содержание серебра в галените, в сфалерите и пирите из разных рудных тел и участков.

4. Исследование корреляций элементов-примесей в отдельных сульфидах позволило выяснить, что наиболее повышенные содержания серебра в пирите и сфалерите в значительной мере обусловлены тонкодисперсными примесями борнита и халькопирита. Коэффициенты корреляции серебра с медью значительно выше, чем со свинцом. В тех участках, где содержание меди в сфалерите существенно повышается, содержание серебра в сфалерите в 1,5–2 раза выше, чем в галените.

5. Существенные различия в количестве какого-либо одного или нескольких элементов-примесей в разных зернах одного и того же сульфида, образующего колломорфные выделения в одном полированном шлифе, не могут быть основанием для выделения разных генераций.

Весьма сложные и меняющиеся соотношения примесей во всех колломорфных образованиях, как пирита так и сфалерита, объясняются сложностью процесса формирования руд. С одной стороны, осаждение дисульфидов железа в виде гелей из гидротермального раствора приводит к неравномерному распределению в них примесей, с другой - воздействие растворов, привносящих цветные металлы, приводит к перераспределению элементов в процессе замещения пирита сфалеритом, халькопиритом и галенитом.

6. По лазерным анализам устанавливается, что содержание элементов-примесей в главных сульфидах закономерно изменяется по мощности рудных тел. Выявлены симметричные (повторяющаяся) зональность, выражаясь в уменьшении количества примесей в сфалерите и пирите от середины рудного тела к висячему и лежачему бокам.

Последнее позволяет предполагать, что растворы, вначале привносившие такие элементы, как Fe, Co и Ni, а затем Cu, Ag, Zn и Cd, двигались по ослабленным зонам и диффундировали в обе стороны от трещин или поверхностей отслоения. Косвенно это указывает и на метасоматический характер полиметаллического оруднения.

7. Недостатком количественного лазерного микроспектрального анализа можно считать невозможность с его помощью устанавливать низкие содержания элементов, в частности тысячные доли процента Cd, Sb, Tl, Bi в таких сульфидах, как пирит, галенит. В то же время эти элементы играют важную роль как индикаторы температурных условий формирования руд и как элементы, которые могут быть извлечены при переработке руд.

8. Использование количественного лазерного микроспектрального анализа зерен сульфидов может иметь важное практическое значение как при подсчете запасов элементов примесей, так и при оценке качества руд. Экономический эффект от использования этого метода анализа как заменяющего химический анализ должен быть проверен. Без сомнения отбор мономинеральных фракций и их химический анализ являются значительно более трудоемкими, а следовательно, и более дорогостоящими.

9. Имеющиеся данные о средних содержаниях некоторых элементов в сульфидах, изученных нами, полученные с помощью химических и полуколичественных обычных спектральных анализов очень хорошо согласуются с данными, полученными нами с помощью количественного лазерного микроспектрального анализа. Установленная нами в зернах главных сульфидов корреляция между содержаниями серебра и меди отмечается и по химическим анализам проб руды при опробовании керна скважин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.И., Сергеева Н.Е. Пирит Джусинского колчеданно-полиметаллического месторождения на Южном Урале. — Геол. рудн. месторожд., 1974, № 2.
2. Еремин Н.И. Скрытая минералого-geoхимическая зональность колчеданных рудных тел. — Геол. рудн. месторожд., 1977, № 6.
3. Креплин П. Кварцевая цилиндрическая линза для фотографирования спектров слабой интенсивности или малой энергии с помощью спектро-графа с плоской дифракционной решеткой "РВЗ-2". — Йенское обозре-ние, 1974, № 5.
4. Моисеева М.И. Сфалерит. Галенит. — В кн.: Минералы Узбекистана. Ташкент, Фан, 1975.
5. Моисеева М.И., Михайлова Ю.В. Пирит. — В кн.: Минералы Узбе-кистана. Ташкент: Фан, 1975.
6. Чеботарев Г.М. К геохимической характеристике полиметаллических месторождений Западного Узбекистана. — Научные труды Ташкент. ун-та. Нов. сер., 1964, вып. 234.
7. Чеботарев Г.М. О распределении таллия в минералах одного из полиметаллических рудных полей Узбекистана. — В кн.: Вопросы минерало-гии и geoхимии. Ташкент, 1964.
8. Шадлун Т.Н., Добровольская М.Г. Рудные формации свинцово-цинковых месторождений. — В кн.: Рудные формации эндогенных месторожде-ний. т. 2. М., Наука, 1976.
9. Schrön W., Rosler H. Drei neue geochemisch-mineralogische Komplexstandar-te: Galenit — GF-1, Sphalerit SF-1 und Pyrit PS-1. — Z. angew. Geol., 1975, Bd. 21, N 1.

Т.Н. ШАДЛУН

ТЕКСТУРЫ РУД КАК ПОКАЗАТЕЛИ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ СТРАТИФОРМНЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Среди многообразия стратиформных свинцово-цинковых месторождений в осадочных толщах выделяются различные типы. Как было отмечено В.И. Смирновым [12], эти месторождения не только в своем залегании, но и образовании подчинены напластованию вулканогенно-осадочных или осадочных слоистых толщ. Объединяет их как сходство условий нахождения, так и длительность формирования.

В отношении генезиса этих месторождений ведется длительная дискуссия в течение многих десятилетий, и лишь в самое последнее время наметилось сближение позиций у исследователей, придерживающихся крайне противоположных взглядов [14].

Установление условий формирования стратиформных свинцово-цинковых месторождений в осадочных геосинклинальных толщах различного возраста с разной степенью метаморфизма как вмещающих пород, так и руд является весьма сложной задачей. Для ее решения привлекается весь арсенал методов, имеющихся в распоряжении геологов-рудников. Одним из методов, который должен использоваться в совокупности с многими другими, но имеет несомненно важное значение, должен быть анализ текстурных и структурных особенностей руд и минеральных агрегатов. Несомненно, что сам по себе, без увязки с геологическими данными и геохимическими особенностями месторождений, этот аспект изучения руд не может дать однозначного ответа на вопросы, возникающие при решении проблемы генезиса. Однако и без изучения строения руд многие задачи не могут быть решены.

Сложность расшифровки процесса рудообразования по взаимоотношениям минералов и минеральных агрегатов во многом определяется конвергентностью структур и текстур руд. Внешний облик руд и особенно их структуры, будучи связаны как с процессами осадконакопления и диагенезиса, так и с гидротермально-метасоматическими процессами, часто могут показаться на первый взгляд неразличимыми. Для уверенной идентификации нужны детальные исследования как текстур, так и структур и сопоставления с рудами из других формаций, для которых по геологическим и геохимическим признакам устанавливаются достаточно объективно условия формирования. Только имея уже определенные "эталоны" можно с достаточной долей уверенности считать те или иные текстурные типы

характерными для месторождений определенного генезиса. В качестве таких эталонов нами выбраны и будут рассмотрены текстурно-структурные особенности руд представителей месторождений трех типов: 1) для которых наиболее вероятен гидротермально-осадочный генезис, сингенетичное формирование с вмещающими песчано-глинисто-известковистыми осадками юрского возраста, месторождение Санта-Люсия на Кубе, 2) в которых значительная часть руд была отложена из коллоидных гидротермальных растворов в зонах брекчирования карбонатных пород среднепалеозойского возраста, месторождение Учкулач в Узбекистане, 3) в которых руды претерпели вместе с вмещающими их породами верхнепротерозойского возраста интенсивный региональный метаморфизм, месторождение Холдинское в Северном Прибайкалье.

ОСОБЕННОСТИ ТЕКСТУР И СТРУКТУР ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНЫХ РУД В КАРБОНАТНО-ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ ТОЛЩАХ

Как было отмечено, весьма характерным как по геологическому расположению, так и по структурно-текстурным особенностям руд месторождением первого типа является Санта-Люсия.

Геологическое положение месторождения Санта-Люсия освещено в работах С. Антонеева и А. Нормана [20] и А. Жидкова и Н. Халтурина [28]. Месторождение находится на флангах антиклинария Пинар дель Рио, рудовмещающая толща юрского возраста залегает моноклинально, осложнена мелкой складчатостью и дизъюнктивными нарушениями, рудоносная зона ограничена разломами. Рудовмещающий комплекс сложен песчаниками, алевролитами; в подчиненном количестве содержатся известняки, доломиты, аргиллиты. Минералого-петрографическое изучение состава рудовмещающей толщи [28] показало, что для всех пород, включая и прослои сульфидов, характерна ритмичная слоистость. Выделяются как двухкомпонентные, так и многокомпонентные ритмы, такие, как аргиллиты-сульфиды, карбонатные породы - сульфиды, доломиты - сульфиды, алевролиты - аргиллиты - карбонаты - сульфиды. Сульфидные слои чередуются с углистыми аргиллитами, алевролитами, содержащими до 3% органического углерода. Породы претерпели складчатость вместе с сульфидными прослойями и очень слабый региональный метаморфизм зеленосланцевой фации.

Сульфидные пластообразные залежи состоят преимущественно из тонкоглобулярного пирита, в ассоциации со сфалеритом, галенитом. Для рудообразующих сульфидов характерно низкое содержание элементов-примесей. Серебро, медь, сурьма, кадмий, никель присутствуют в тысячных долях процента. В пирите не обнаружен кобальт, но присутствует мышьяк. Данные изотопного состава серы сульфидов показали широкий разброс значений со средним $\delta^{34}\text{S} = -25\text{‰}$, что подтверждает образование сульфидов за счет биогенной серы в процессе осадконакопления.

На табл. I, а видно исключительно тонкое ритмичное чередование в сплошной сульфидной руде слойков, состоящих из смеси дисульфидов железа со сфалеритом и карбонатом. При этом нижний слой, состоящий в основном из карбоната — сидерита с небольшой примесью дисперсных сульфидов, количество которых резко увеличивается кверху, сменяется прослойем сплошных сульфидов с подчиненными карбонатами, кварцем, глинистыми минералами. Прослой сидерита пересечен перпендикулярно слоистости диагенетическими жилками кварца и пирита. На табл. I, б показан слоек мощностью около 2 мм, в котором в сульфидной массе видны линзочки нерудных минералов, намечающие еще более тонкую слоистость. При большем увеличении (табл. I, в) виден характер срастаний дисульфидов железа со сфалеритом и чередование слойков сульфидов и карбонатов мощностью соответственно 80 и 30 мк. В слойках сульфидов первоначально, вероятно, отлагался марказит, который при диагенезе перешел в пирит. Об этом свидетельствует присутствие пластинчатых и копьевидных форм дисульфида (табл. II, а), а иногда и реликтов марказита. В процессе диагенетических изменений первоначальные дисперсные (илистые) осадки постепенно укрупняются и раскристаллизовываются. В отдельных слоях и линзочках можно увидеть наряду с зернами и глобулями размером 1–5 мкм (табл. II, б) укрупненные выделения сфалерита, галенита и кристаллические зерна дисульфида железа, достигающие 60–70 мкм (табл. II, в), образованные в результате собирательной кристаллизации.

Возможно, что процесс диагенеза продолжался и в период складчатых деформаций всей толщи с не вполне затвердевшим сульфидным осадком, так как более крупные, выросшие из основной смеси сульфидов обособленные выделения чистого сфалерита, рассекаются (по-видимому, еще пластичным) агрегатом, состоящим из глобул дисульфида железа и карбоната или глинистых минералов.

О пластических деформациях свидетельствуют некоторые текстурные особенности. Так, в слоистой карбонат–сульфидной руде, состоящей из ритмично чередующихся слойков сидерита (мощностью 1–1,5 мм) и слойков дисульфидов железа со сфалеритом (мощностью 2–2,5 мм), обнаруживается ряд мелких смещений, которые затухают очень быстро, на коротком расстоянии, будучи, очевидно, образованы в не вполне консолидированной массе осадка. Под микроскопом видно, как изогнутые сидеритовые слойки пронизаны жилковидными обособлениями дисульфидов железа и как бы разрезаны. Вместе с тем в сульфидной массе сохраняется тонкое глобулярное строение пирита среди сфалеритового цемента, а слойки сидерита обладают более крупнозернистыми структурами.

Одна из разновидностей слоистой сульфидной руды представлена на табл. III, а. Здесь видно ритмичное чередование слоев, состоящих из тонкодисперсных дисульфидов железа (пирита и марказита) с большим количеством мельчайших пор и пустот, слойков сфалерита либо с дисперсным пиритом (табл. III, б), либо с крупнопластин-

чатыми сростками пирита-марказита и слоев карбоната с дисперсными дисульфидами и обособлениями сфалерита и галенита (табл. III, в). Особенno интересны конкреционные образования округлой и овальной формы (размером от 2 мм до 2 см), вытянутые по слоистости. Эти конкреции состоят из сидерита с дисперсными сульфидами или тонкого прорастания сидерита и сфалерита. Образование этих конкреций несомненно связано с диагенетическими процессами. В самой крупной конкреции видны реликты слоистости, отмеченные прерывистыми цепочками тонких зерен или дисперсными сульфидами и вместе с тем слоистость как бы раздвигается растущей конкрецией.

Детальное изучение взаимоотношений минералов в агрегатах сульфидов и нерудных минералов, слагающих слоистые руды, не обнаруживает явлений замещения дисульфидов железа сфалеритом или галенитом. Все особенности строения руд свидетельствуют о сингенетичном отложении сульфидов и минералов вмещающих пород. Различные проявления диагенеза и эпигенеза создают разнообразие форм выделений сульфидов (глобулы, кристаллические зерна, полоски, линзочки, жилки), в то же время можно считать, что они образуют единый парагенезис, одну минеральную ассоциацию вместе с нерудными минералами — карбонатами, глинистыми частицами или углеродистым веществом. Последнее, по всей вероятности, не сохраняется в процессе изготовления шлифов, что обусловливает большую пористость отдельных прослоев руд.

Наряду со всеми отмеченными особенностями строения руд, характерными чертами их состава являются: значительное преобладание дисульфидов железа и сфалерита над галенитом, отсутствие сложных сульфидов и, как уже было отмечено, исключительно низкое содержание элементов-примесей.

Таким образом, совокупность всех изложенных выше признаков позволяет считать руды месторождения сингенетичными с осадконакоплением, и, следовательно, текстуры руд являются отражением седиментационных и диагенетических процессов.

Удивительно сходны по текстурам с рудами Санта-Люсии руды раннего этапа месторождений Атасуйского района в Казахстане, в частности Жайрема, охарактеризованные в ряде работ [7, 8]. Для руд этого месторождения характерны аналогичные описанным ритмично-слоистые текстуры с чередованием тонких слойков глобулярного пирита или пирита и сфалерита с глинисто-кремнисто-карбонатной породой, часто с углистым веществом. От руд Санта-Люсии их отличают более крупные размеры фрамбоидов пирита и выделений сфалерита и галенита.

В рудах Жайрема, как и в рудах Санта-Люсии, развиты конкреции. В слоистых рудах мелкие стяжения округлой и овальной формы приурочены к сфалерит-пиритовым слойкам и состоят из кальцита со сфалеритом. Строение и состав конкреций, их соотношения со слоистостью имеют много общего с тем, что было сказано выше. Кроме того, проявлены деформации слоистых руд в период их пла-

тичного состояния и конседиментационные нарушения. Исследователями этих руд отмечается и собирательная кристаллизация, приводящая к образованию метакристаллов пирита и других минералов. Анализ всего комплекса текстурных и геологических признаков привели авторов упомянутых выше работ к заключению о гидротермально-осадочном происхождении слоистых сфалерит-пиритовых руд Жайрема.

Аналогичные руды были описаны и в месторождении Текели как реликты среди руд, преобразованных метаморфизмом [9, 15, 16]. К этому же типу принадлежат руды Озерного месторождения; в литературе имеются детальные описания строения этих руд [2]. Руды отмеченных месторождений сближают не только наличие тонкослоистых текстур, преобладание глобулярных форм дисульфида железа, тесная ассоциация его со сфалеритом и присутствие углеродистого вещества, но и геологическое положение, характерrudовмещающих толщ, состоящих из известково-углисто-глинистых осадков. Признаки сингенетического накопления рудного вещества везде подкрепляются текстурными особенностями руд.

СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РУД, ОТЛОЖЕННЫХ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В ЗОНАХ МЕЖСЛОЕВОГО БРЕКЧИРОВАНИЯ В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Обратимся к следующему примеру – стратиформному месторождению Учкулач, образованному в карбонатных породах в результате циркуляции гидротермальных растворов в зонах брекчирования и отслоения.

Описание геологической обстановки месторождения Учкулач дано было ранее в ряде работ [1, 10, 15]. Согласно указанным авторам, район рудного поля находится в пределах узкого протяженного миогеосинклинального прогиба, сформированного в среднем палеозое в предорогенную стадию формирования складчатой системы Южного Тянь-Шаня. Месторождение приурочено к приосевой части крупной антиклинали, ограниченной разломами и сложенной в основном карбонатными и вулканогенно-осадочными отложениями девона. Антиклинальная структура осложнена мелкими брахи-антеклиналями, к которым приурочены отдельные рудные участки.

Наряду с значительной дислоцированностью осадков и общим моноклинальным залеганием пород, характерно проявление ритмичности. Вмещающая оруденение свита состоит из доломитов, известняков, переслаивающихся с аргиллитами и подстилающихся туфами кислого состава.

В различных горизонтах стратиграфического разреза широко проявлены зоны внутрипластиового дробления, обусловившие появление брекчий и способствовавшие локализации руд. Оруденение представлено в каждом рудном участке несколькими залежами, преиму-

щественно согласными с напластованием вмещающих карбонатных пород. Пласто- и линзообразные рудные тела разделены слабо минерализованными и безрудными прослоями руд. Рудные тела, частично пологозалегающие, частично относительно крутопадающие, флексурноизогнутые. Вмещающие породы слабо метаморфизованы, оклорудные гидротермальные изменения проявлены ограниченно в перекристаллизации и перегруппировке карбонатов, баритизации, доломитизации и незначительном окварцевании.

Руды по составу различаются в зависимости от преобладания той или иной минеральной ассоциации. Имеются руды пиритовые с различным количеством галенита, сфалерита, халькопирита, сфалерит-галенит-баритовые; руды борнит-пиритового состава с подчиненными халькопиритом, халькоzinом и блеклой рудой. Г.М. Чеботарев [15] выделяет ранние диагенетические дисульфиды железа, сингенетичные с известняками и алевролитами, обладающие тонкослоистыми текстурами. Сульфидно-кварцевая и сульфидно-кальцитовая ассоциация имеют незначительное развитие, главной и преобладающей является сульфидно-баритовая. Последняя слагает основную массу руд.

Элементы-примеси в рудообразующих минералах распределены неравномерно, в повышенных количествах присутствуют серебро, кобальт, никель (изредка достигают первых десятых долей процента, чаще всего сотых), и концентрируются иногда в почковидных скрытокристаллических агрегатах дисульфида железа с тонкодисперсными включениями других сульфидов.

Типичными текстурами этих руд можно считать брекчиевидные и крустикационные с колломорфно-зональными оторочками сульфидов вокруг обломков алевролитов или карбонатной породы (табл. IV, а, б) с выполнением полостей кальцитом и баритом. Прожилково-вкрапленные текстуры развиты в тех участках, где брекчирование пород не проявлено достаточно четко, но породы нарушены и трещиноватость способствовала проникновению растворов (табл. IV, в). Локально проявлены участки сплошной сульфидной руды, сложенной дисульфидами железа и сфалеритом (табл. IV, г).

В брекчиевидных рудах на каждом обломке породы можно видеть тонкую кайму дисульфидов железа. Пирит и марказит либо находятся в срастании, либо раздельно слагают зоны в почковидных колломорфных агрегатах. Обычно кайма дисульфида железа обрастает более тонкой каймой сфалерита, а на нее нарастает галенитовая каемка — еще более узкая. Изредка галенит отлагается между пиритом и сфалеритом; при этом он либо опережает отложение сфалерита, либо проникает по ослабленной границе уже после отложения сфалерита. Значительно реже можно видеть отдельные почковидные агрегаты с чередованием зон сфалерита и галенита (табл. V, а). Пирит иногда образует мелкоглобулярные агрегаты, а сфалерит выполняет промежутки между глобулями или заполняет более крупные полости — нарастает на почковидном агрегате пирита. Сфалерит и халькопирит часто проникают вдоль отдельных зон

в колломорфно-зональном почковидном скрытокристаллическом агрегате пирита (табл. VI, а) или замещают тонкодисперсный цемент между глобулями дисульфида железа (табл. VI, б).

Явления замещения дисульфидов железа сфалеритом и халькопиритом развиты очень широко и разнообразны по формам. Можно видеть, как сфалерит замещает пирит, проникая от границы пиритовой каймы с карбонатом вдоль тончайших зон (шириной 3–5 мкм) в тонкодисперсной скрытокристаллической почке пирита. Замещение сфалеритом развивается в пирите по сети тончайших трещин усыхания (табл. VII, а), иногда вся почка дисульфида железа почти нацело замещается с сохранением реликтов радиально-лучистого строения.

Очень характерно заполнение мельчайших пор в почковидных дисульфидах железа халькопиритом и галенитом. Галенит вообще менее активен, чаще всего выполняет полости, захватывая перекристаллизованный карбонат, цементируя его идиоморфные зерна (табл. VII, б), или образует прожилковидные выделения, частично замещая пирит. Можно видеть и замещение галенитом мелкозернистого карбоната. Сравнительно редко карбонат замещается сфалеритом. Исключительно редки случаи замещения колломорфного пирита поздним карбонатом. Очень отчетливо проявлены разные стадии замещения борнитом колломорфного пирита (табл. VI, в). Борнит частично замещает карбонат и корродирует барит. Барит вдоль спайности частично замещается сфалеритом.

Описанные взаимоотношения сульфидов друг с другом и с карбонатными вмещающими породами совершенно отчетливо показывают, что дисульфиды железа, преимущественно в виде геля, отлагались в полостях и на поверхности обломков пород и в значительно меньшей степени – путем замещения. Сульфиды цветных металлов в основном замещали дисульфиды железа, чему способствовали скрытокристаллические тонкозернистые структуры и большая пористость и трещиноватость их агрегатов.

В целом текстуры и структуры руд вполне однозначно указывают на отложение сульфидов после появления в породах свободных полостей и на неравновесные отношения между более ранними дисульфидами железа и более поздними растворами, привносившими цветные металлы и отлагавшими их в виде сульфидов частью в полостях, а частью метасоматически на месте дисульфида железа, обпадавшего весьма благоприятным для замещения тонкодисперсным или скрытокристаллическим строением.

Нельзя исключать и того, что частично сульфиды цветных металлов в тонкодисперсном состоянии могли содержаться и в первичных гелях дисульфида железа. Позднее поступившие растворы не только привносили цветные металлы, но и переотлагали сульфиды меди и цинка, заключенные в дисульфидах железа. Переотложение, проявленное в виде тонких прожилков халькопирита в сфалерите, сфалерита в пирите и галенита в сфалерите, секущих одновременно и дисульфиды железа, могло быть и более поздним, связанным с локальным появлением растворов, непривносящих металлов.

Образование борнита, видимо, связано с локальным появлением растворов, обладавших повышенной концентрацией меди и серебра, интенсивно взаимодействовавших с колломорфным пиритом.

Таким образом, описанные особенности текстур, микротекстур и структур позволяют сделать вывод, что карбонат-барит-сульфидная ассоциация состоит из двух главных парагенезисов — карбонат-марказит-пиритового и халькоопирит-галенит-сфалеритового; самой поздней является теннантит-борнитовая ассоциация.

Уместно, вероятно, провести некоторые сравнения со сходными месторождениями, имеющими общие черты как в геологическом положении и составе руд, так и в текстурах руд.

Одним из таких месторождений, по нашему мнению, следует считать Седмочисленницы в Болгарии. Геология и генезис этого месторождения неоднократно описывались [6, 24]; недавно были также описаны особенности состава главных рудообразующих минералов [19].

Руды этого месторождения чрезвычайно похожи по текстурным особенностям на руды Учкулача. В них широко распространены брекции, колломорфные каймы дисульфидов железа вокруг обломков доломитов и тонкослоистые колломорфные микротекстуры сфалерита. Сфалерит лишь более интенсивно замещает доломит и образует более богатые сфалеритовые руды, которые, в свою очередь, брекчируются и сфалерит обрастается более поздними генерациями колломорфного почковидного дисульфида железа.

Характерно также наличие в этом месторождении серебросодержащей теннантит-борнитовой ассоциации обособленной пространственно от пирит-галенит-сфалеритовой. Обе указанные ассоциации сопровождаются выделением кальцита, доломита и барита. И. Минчевой-Стефановой руды месторождения по текстурным и геологическим признакам относятся к низкотемпературным гидротермально-метасоматическим.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНЫХ РУД, ЗАЛЕГАЮЩИХ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ СЛАНЦАХ

Наиболее сложными для расшифровки генетического смысла текстур и структур являются руды стратиформных месторождений, залегающих в сильно метаморфизованных, превращенных в сланцы породах.

В качестве примера, как уже было нами сказано выше, мы рассмотрим Холоднинское месторождение в Северном Прибайкалье.

Геологическая характеристика Холоднинского месторождения приведена в ряде работ [3, 11, 12]. Рудное поле находится в пределах Бодайбинского синклинального прогиба Байкальской складчатой области. В качестве структуры второго порядка выделяется Олокитский прогиб, в краевой части которого расположено месторождение. Глубоко метаморфизованные осадки верхнепротерозойского возраста

слагают сложно построенную синклинальную структуру, по оси которой проходит центральный глубинный разлом. Месторождение приурочено к крыльям синклинальной складки, осложненной пликативными структурами высоких порядков. Породы, вмещающие рудные залежи, относятся к черносланцевой подсвите, состоящей из графитсодержащих слюдисто-карбонатных, кварцево-слюдянных сланцев, графитистых кварцито-песчаников, графитсодержащих песчанистых мраморизованных известняков и других интенсивно метаморфизованных разностей осадочных пород. Присутствие в породах цистена, ставролита, граната указывает на метаморфизм амфиболитовой фации. Высокотемпературные метасоматические порфиробластические породы приурочены к многочисленным субпараллельным разломам.

Рудная зона включает как пластообразные стратиформные рудные тела, повторяющие сложную складчатость вмещающих пород, так и секущие залежи, контролируемые продольными разрывными нарушениями и зонами порфиробластических и кварц-мусковитовых сланцев. Рудные тела представляют либо чередование полосчатых густовкрапленных сульфидов и почти сплошных колчеданных массивных руд с прослойями графитистых слабо минерализованных сланцев в пределах пластообразных залежей, либо прожилково-вкрашенные руды с различной густотой вкрапленности сульфидов, линзочек, прожилков и скоплений, повторяющих или секущих плойчатость сланцев.

Главные рудообразующие минералы – пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, пирротин, кварц, мусковит, кальцит. Сporадически встречаются арсенопирит, блеклые руды, магнетит, графит, плагиоклаз, дистен, ганит, биотит. Исследователями, изучавшими месторождение, выделены следующие минеральные ассоциации: ранняя пиритовая с подчиненными сфалеритом и галенитом, кварц-халькопирит-галенит-пирит-сфалеритовая, слагающая главную массу руд пластообразных тел, кварц-карбонат-пирит-сфалеритовая, образующая как согласные, так и секущие полосы с своеобразными структурами и связанная с поздними стадиями регрессивного метаморфизма. Ассоциация пирит-галенит-сфалерит-халькопирит-пирротиновая, слагающая прожилково-вкрашенные руды, накладывается на две первые ассоциации.

Совокупность геологических признаков, данных минерографического изучения, термобарометрических и изотопных исследований привели к выводу [5, 11] о формировании руд первоначально в связи с осадконакоплением в субмаринных условиях с участием магматической серы, привносившейся вместе с металлами из глубинного источника гидротермальными растворами. Вторым этапом, в течение которого создавался современный облик руд, был сложный и длительный период метаморфизма и метасоматизма, изменивший руды вместе с вмещающими их породами.

Сложный и длительный метаморфизм, выразившийся в прогressive стадию в перекристаллизации, переотложении ранних сульфидов, а в регressive стадию в отложении гидротермальными растворами более поздних ассоциаций, обусловил многообразие по-

лосчатых и прожилковых текстур и относительно крупнозернистые структуры минеральных агрегатов.

К наиболее распространенным текстурам относятся различного облика полосчатые, реликтовые, слоистые и вкрапленно-прожилково-полосчатые, представляющие чередование полос или слоев или согласных со сланцеватостью неправильных прожилковидных обособлений сульфидов, с вмещающими породами (табл. VIII, *a, b, e*). Реже встречаются участки с пятнистой и массивной текстурами — в основном в рудах, сложенных кварц-пирит-сфалеритовой ассоциацией, иногда в рудах колчеданно-полиметаллического типа, сложенных галенит-сфалерит-халькопирит-пирротиновой ассоциацией. Более редки отчетливо секущие сланцеватость или реликтовую слоистость прожилковые текстуры руд пирит-пирротинового состава (табл. VIII, *i*) и брекчиевые текстуры руд сфалерит-пиритового состава. К частному проявлению последних, вероятно, следует отнести руды, получившие условное название "шариковых" [11] из-за присутствия округлых обломковидных обособлений кварца в пирит-сфалеритовой массе.

Конвергентность большинства полосчатых и прожилково-полосчатых текстур данного типа месторождений состоит в том, что такие текстуры могут образоваться как в процессе метаморфизма — т.е. переотложения и перегруппировки первично слоистых руд с участием метаморфогенных растворов, так и в результате гидротермального метасоматического процесса из-за унаследования текстур вмещающих пород.

Наиболее типичными особенностями проявления первичных гидротермально-осадочных процессов в текстурах и микротекстурах, как это было показано нами выше, следует считать ритмическую слоистость в рудах, присутствие дисульфидов железа в виде тонко-дисперсных (илистых) скоплений или очень тонких глобулярных и фрамбоидальных выделений в массе глинистого или известково-песчано-глинистого и кремнистого вещества.

Реликты указанных первичных структур можно видеть в некоторых участках Холоднинского месторождения. Так, среди кварца обнаружаются пиритовые глобулы размером 5–10 мкм (табл. IX, *a*). Среди тонкослоистых руд, обогащенных галенитом, можно встретить иногда порфиробласти пирита с заключенными в них глобулями пирита. Характерно, что в некоторых порфиробластах пирита подобные глобулы состоят из галенита, кварца или сфалерита (табл. IX); при этом в окружающей массе кварца также присутствуют скопления глобулей галенита, реже сфалерита наряду с более крупными выделениями этих же сульфидов прожилковидной неправильной формы. Существует предположение [3, 4], что глобулы галенита и сфалерита в кварце и пирите представляют собой реликтовые образования первичных руд, сохранившиеся, так же, как и глобулы пирита. Однако нам это кажется маловероятным по двум признакам. Во-первых, в описанных нами рудах Санта-Люсии, где исключительно широко развиты глобулярные структуры пирита, ни разу не были встречены

глобулы сфалерита или галенита, хотя оба эти сульфида теснейшим образом связаны, как и пирит, с осадконакоплением. Во-вторых, в холоднинских рудах глобулы сфалерита и галенита появляются только там, где эти же сульфиды отлагаются по трещинкам в пирите или между зернами пирита, корродируя его, т.е. где налицо явные признаки более позднего отложения этих сульфидов. К реликтам первичных гелевых форм дисульфида железа можно отнести изредка встречающиеся концентрически-зональные почковидные перекристаллизованные образования кварц-пиритового состава.

На примере колчеданных руд в вулканогенных толщах уже давно было показано [16, 17], что процессы метаморфизма руд протекают неравномерно не только в разных месторождениях в зависимости от интенсивности метаморфизма, но и в пределах одного месторождения. Благодаря этой неравномерности сохраняются реликты первичных структур и текстур и реликты отдельных стадий метаморфизма. Лишь при очень сильном региональном метаморфизме, протекающем при высоких давлениях и температурах, как, например, на месторождениях Маунт-Морган и Брокен-Хилл в Австралии [21, 23] или при наложении еще и контактowego высокотемпературного воздействия, могут быть полностью преобразованы сульфидные руды, без сохранения каких-либо реликтов первичных текстур и структур.

Несмотря на то что в рудах Холоднинского месторождения довольно существенную роль играют реликтовые тонкослоистые ритмично-слоистые текстуры (см. табл. VIII, а), особенно в серноколчеданной руде, структуры свидетельствуют о полной перекристаллизации руд. Очень характерны чередование слоев с разной величиной и с разной густотой вкрапленности зерен сульфидов и ориентированное расположение зерен по сланцеватости (табл. X, а), совпадающей чаще всего с направлением слоистости. В полосчатых рудах пирит обычно обнаруживает гранобластические структуры с полигональными очертаниями зерен (табл. X, б). Одним из признаков интенсивного метаморфизма колчеданных руд, как известно, является их относительная крупнозернистость, гранобластические и порфиробластовые структуры. По сравнению с тонкодисперсными или тонкозернистыми структурами агрегатов гидротермально-осадочных руд в метаморфизованных рудах Холоднинского месторождения размер зерен во много раз больше. Если сравнить с размером глобулы, то эта разница составит два порядка, так как в среднем размер зерен в пиритовых агрегатах составляет 0,2–0,3 мм, а отдельные порфиробласти достигают 10–20 мм, в то время как глобулы пирита имеют размер 0,005–0,007 мм и меньше.

Массивные и грубополосчатые руды, сложенные кварц-галенит-сфалерит-пирротиновой или кварц-халькопирит-сфалерит-пиритовой ассоциацией, имеют сходные структуры агрегатов. Как правило, зерна пирита обнаруживают признаки дробления, трещиноваты и в разной степени подвергались корродированию цементирующими их сульфидами-халькопиритом, сфалеритом, галенитом (табл. X, в, г). Взаимоотношения минералов свидетельствуют об определенно позд-

нем отложении сульфидов цветных металлов. Но конвергентность структур, как уже было нами сказано, не позволяет однозначно решать вопрос, были ли эти сульфиды привнесены магматогенными гидротермальными растворами после прогрессивного подэтапа метаморфизма пиритовых руд или были переотложены в стадию метаморфической перегруппировки и переотложения в период перекристаллизации слоистых пиритовых руд.

Можно, однако, достаточно уверенно по структурным соотношениям пирита со сфалеритом судить о неравновесности этой пары сульфидов в начале отложения сфалерита, так как пирит подвергался частичному замещению с образованием подобия скелетных форм его зерен. Частично пирит при отложении сфалерита мог переотлагаться и образовывать (кристаллизуясь совместно с ним) метакристаллы причудливой формы. Поздний кварц тоже имеет коррозионные границы с пиритом — наряду со сфалеритом он отлагается между зерен и по трещинам. Отчетливое замещение пирита и сфалерита галенитом проявлено в разной степени (см. табл. IX, 6) и свидетельствует о некотором нарушении равновесия в ходе последовательного отложения минералов одной ассоциации. Кристаллизация сфалерита этой ассоциации также происходила, видимо, в несколько непостоянных условиях, об этом говорит неоднородность структуры его агрегатов, даже в пределах одного небольшого участка изменяющаяся от мелкозернистой до относительно крупнозернистой.

Взаимоотношения минералов кварц-халькопирит-пирит-пирротиновой ассоциации, образующей секущие слоистость и полосчатость прожилки (см. табл. VIII, 1), с ранее образованными ассоциациями метаморфических минералов вмещающих пород и сопровождающих их сульфидов в совокупности с данными термобарометрии привели к выводу [11] об образовании этой ассоциации в регressiveный этап метаморфизма при снижающейся температуре. Судя по текстурам этих руд, отложению этой ассоциации предшествовали или сопутствовали тектонические подвижки, обусловившие появление секущих трещин и дробление. Иногда можно видеть брекчевидную микротекстуру в участке пирротиновой руды. Раздробленные пирит, кварц и обломки сланцев заключены в пирротиновом цементе. В других участках этого типа руд пирротин замещает относящиеся к более ранней ассоциации кварц и пирит.

Часто в ассоциации с пирротином встречаются порфиробласты арсенопирита размером до 2-5 мм. Соотношение мышьяка и серы в этом арсенопирите свидетельствует об образовании его при относительно низких температурах. Судя по тому, что в некоторых идиобластах сохраняются реликты пирита, можно предполагать, что в метаморфических растворах, возможно за счет выноса из раннего пирита, локально повышалась концентрация мышьяка и происходил рост порфиробластов арсенопирита с использованием железа и серы пирита. Совершенно ровная граница с пирротином свидетельствует о их полной равновесности. В то же время более поздний

кварц, развиваясь по той же границе, отчетливо замещает только арсенопирит, но совершенно не корродирует пирротин.

На месторождении в ряде участков были встречены кварц-пирит-сфалеритовые руды с неодничными текстурными особенностями, названные, как уже было сказано ранее, "шариковыми". В них мелкозернистый агрегат сфалерита как будто цементирует раздробленные, иногда угловатые, а чаще округленные зерна пирита разной формы и величины и округлые, овальные зреня кварца, более крупные, чем пиритовые (табл. XI, *a, б*). Эти руды слагают иногда узкие полосы в окварцованных породах от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров. Они пересекают скопления пирита с пирротином; при этом видно, что пирит подвергается трещиноватости, дроблению (табл. XI, *б*). Текстурные и структурные особенности этих агрегатов совершенно отчетливо показывают, что их образование связано с явлениями милонитизации. Очевидно, отложение сфалерита сопровождалось брекчированием и отчасти истиранием и растворением более ранних пирита и кварца. Частично при этом пирит замещался сфалеритом и здесь же переотлагался в виде мелких скелетных зерен. Поскольку описанный тип руд пересекает срастания пирита с пирротином, но пирротина сам не содержит, пирротин, очевидно, отлагался раньше, чем сфалерит. Вероятно, "шариковые" милонитоподобные образования кварц-пирит-сфалеритового состава по времени близки к периоду отложения поздней пирротин-содержащей ассоциации, но их образованию предшествовали деформации агрегатов более ранних ассоциаций.

Очень характерная деталь, отмечающаяся только в метаморфизованных рудах, — это структура разложения в выделениях блеклой руды (табл. XII, *a, б*). В этом случае за счет блеклой руды сложного состава образуется агрегат, состоящий из тонкого срастания изометрических зерен серебросодержащего тетраэдрита и сфалерита и очень мелких метакристаллов арсенопирита (размер зерен минералов 10–20 мкм). Видимо, в условиях значительных давлений и температур нестехиометрическая блеклая руда становится неустойчивой и распадается на указанные минералы. Можно заметить, что подобные образования отмечаются в подвергшихся метаморфизму колчеданных рудах уральских и алтайских месторождений, но не встречаются в неметаморфизованных рудах с колломорфными структурами и текстурами.

Особенностью метаморфизованных руд можно считать появление в тесной ассоциации с сульфидами наряду с пылевидной вкрапленностью в кварцевой массе пород, тонкозернистых скоплений графита или сильно графитизированного углеродистого вещества. В описываемых рудах подобные скопления представляют тонкие срастания графитизированного вещества либо с пирротином (табл. XII, *в, г*), заключенным внерудной массе, либо с тонкозернистым сфалеритом, располагающимся среди более крупнозернистого сфалерита.

Насколько можно судить по имеющейся литературе, текстуры руд и структурные взаимоотношения в различных минеральных аг-

регатах Холоднинского месторождения можно сравнить с таковыми месторождения Брокен-Хилл в Австралии. Если говорить о минеральном составе руд последнего, то он очень близок к холоднинскому. Отличие состоит главным образом в ничтожной роли пирита и в наличии значительно более богатых галенитом руд в брокенхильских залежах и, возможно, в общих масштабах оруденения. Руды Брокен-Хилла пережили и более глубокий метаморфизм, поскольку вмещающие породы представлены частично альмандин-амфиболитовой, а частично гранулитовой фациями. Хотя все еще существуют различные точки зрения на генезис этого месторождения, большинством исследователей последнего десятилетия [23, 26] очень убедительно доказывается, что руды претерпели региональный метаморфизм вместе с вмещающими породами. Нельзя не отметить, что структуры, обусловленные метаморфизмом руд этого месторождения, описал П. Рамдор еще в 1950 г. [25].

К сожалению, о текстурах руд Брокен-Хилла почти нет данных в литературе; Л. Лоуренсом [23] более детально рассмотрены лишь некоторые структурные особенности. Ряд авторов подчеркивает однородность структур, равномерную крупнозернистость (размер зерен 0,5–1,0 до 2–5 мм) минеральных агрегатов, широкое развитие гранобластовых структур агрегатов, сложенных гранатом, ортоклазом, кварцем, сфалеритом, пирротином. Особенностью состава руд является ничтожная роль пирита. Л. Лоуренс указывает, что гранобластовые структуры характерны для стадии прогрессивного метаморфизма, в то время как брекчевые текстуры и микротекстуры образуются в регрессивную стадию, когда породы гранулитовой фации превращались в кварц-серicitовые сланцы, а хрупкие минералы дробились. Особенно отчетливо дробление кварца и сфалерита, которые цементируются пластичными галенитом, халькопиритом, реже пирротином. Руды пересекаются зонами рассланцевания, в пределах которых сульфиды, в частности пирротин, подвергаются рекристаллизации, в сфалерите появляется вторая система двойникования, наложенная на более ранние двойники, галенит переотлагается в виде прожилков или в нем появляются трещины кливажа в трех направлениях с углом 120°.

Большая часть отмеченных структурных особенностей проявлена также в рудах Холоднинского месторождения, где вследствие более низкой ступени прогрессивного метаморфизма не проявились столь резко различия в структурах агрегатов ранней и поздней стадии метаморфизма.

ВЫВОДЫ

1. Особенности строения руд должны рассматриваться в совокупности со всеми другими признаками используемыми для выяснения условий образования руд – геологическим положением, строением и составом рудовмещающих толщ, данными о вещественном составе руд, элементах-примесях, изотопном составе серы сульфидов.

2. Облик текстур и микротекстур руд различных типов стратиформных богатых дисульфидами железа свинцово-цинковых месторождений неодинаков и несомненно отражает специфику условий формирования каждого из рассмотренных представителей трех типов месторождений.

3. Наиболее существенными отличиями строения руд гидротермально-осадочных месторождений, залегающих в известково-песчано-глинистых осадочных толщах, является преобладание ритмично-слоистых текстур, исключительно тонкое переслаивание сульфидов со слоями глинистых, гидрослюдистых минералов или карбонатов, в частности сидерита, и углеродистого вещества. Весьма характерны очень тонкозернистые и глобулярные структуры дисульфидов железа, теснейшее прорастание их с тонкодисперсными сфалеритом и галенитом. Типичны признаки диагенетических преобразований в форме конкреций, укрупненных пятен и линзочек сульфидов, синседиментационные деформации.

4. Строение руд, отложенных гидротермальными растворами в зонах тектонических деформаций, внутрислоевых нарушений в терригенно-карбонатных толщах путем выполнения полостей и частично метасоматически, характеризуется развитием брекчевидных, кrustификационных, прожилково-вкрашенных текстур. Очень типичны колломорфные микротекстуры с разнообразно проявленными концентрически-зональными почковидными скоплениями сульфидов и корками, обрастающими обломки породы. Агрегаты сульфидов обладают признаками выпадения в виде гелей, скрыто и тонкокристаллическими структурами. Широко проявлены концентрически-зональные чередования и явления замещения по зонам и трещинам дегидратации дисульфидов железа сульфидами меди, цинка и свинца.

5. Типичной особенностью строения сильно метаморфизованных руд стратиформных месторождений в осадочных или вулканогенно-осадочных породах, превращенных в графитисто-кварцево-слюдистые сланцы или амфиболиты и кварциты являются их полосчатые текстуры, чередование полос или прослоев пород с различной густотой вкрапленности сульфидов, вплоть до сплошных сульфидных руд. Весьма характерная черта этих руд — их относительная крупнозернистость, отсутствие тонкодисперсных смесей или колломорфных скоплений сульфидов. Реликтовые структуры или признаки отложения в виде гелей и ритмично-слоистых осадков играют весьма значительную роль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельская В.В., Вольфсон Ф.И. Геотектонические позиции и систематика стратиформных свинцово-цинковых месторождений. М.: Наука, 1977.
2. Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р. Текстуры и структуры гидротермально-осадочных колчеданно-полиметаллических руд Озерного месторождения. Новосибирск: Наука, 1975.

3. Дистанов Э.Г., Ковалев К.Р. Особенности формирования метаморфизованных гидротермально-осадочных колчеданно-полиметаллических руд Холоднинского месторождения. - В кн.: Вопросы генезиса стратиформных свинцово-цинковых месторождений Сибири. Новосибирск: Наука, 1977.
4. Еремин Н.И., Кузнецова Т., Конкин В.Д., Ручкин Г.В. Состав главных рудообразующих сульфидов Холоднинского месторождения в связи с особенностями его генезиса. - Тр. ЦНИГРИ. М., 1977, вып. 126.
5. Заири Н.М., Кузнецова Т.П. и др. Источники серы и некоторые вопросы генезиса Холоднинского колчеданно-полиметаллического месторождения. - Литол. и полезн. ископ. 1976, № 2.
6. Минчева-Стефанова Й. Полиметаллическое месторождение Седмочисленницы. - В кн.: Двенадцать рудных месторождений Болгарии. София, 1974.
7. Митряева Н.М., Муратова Д.Н. Явления диагенеза и оползневые нарушения в рудах стратиформных свинцово-цинковых месторождений Центрального Казахстана. Литол. и полезн. ископ., 1974, № 2.
8. Митряева Н.М., Паталаха Г.Б. Текстуры и структуры руд свинцово-цинковых месторождений. - В кн.: Атлас текстур и структур руд цветных металлов Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1976.
9. Паталаха Г.Б. Гидротермально-осадочные конкреционные руды месторождения Текели. - Геол. рудн. месторожд. 1975, № 6.
10. Панкратьев П.В., Михайлов Ю.В., Видусов Т.Э. Типы руд и генетические особенности месторождения Учкулач (участок Дальний). - Записки Узбекского отделения Всесоюзного Минералогического Общества. вып. 31. Ташкент: Фан, 1978.
11. Ручкин Г.В., Конкин В.Д., Кузнецова Т.П. Метаморфизм колчеданно-полиметаллических руд Холоднинского месторождения. - Геол. рудн. местор. 1973, № 6.
12. Ручкин Г.В., Бушуев В.П., Варламов В.А. и др. Холоднинское месторождение - представитель докембрийских колчеданно-полиметаллических месторождений. - Геол. рудн. местор. 1975, № 5.
13. Смирнов В.И. Фактор времени в образовании стратиформных рудных месторождений. - Геол. рудн. местор., 1970, № 6.
14. Холодов В.Н., Головин Е.А., Каледа Г.А. К дискуссии о так называемых "стратиформных" месторождениях. - Литол. и полезн. ископ., 1971, № 4.
15. Чеботарев Г.М. О распределении таллия в минералах одного из полиметаллических рудных полей Узбекистана. - В кн.: Вопросы минералогии и геохимии. Ташкент: Наука, 1964.
16. Шадлун Т.Н. Некоторые закономерности проявления метаморфизма в богатых пиритом свинцово-цинковых рудах Текелийского месторождения. - Геол. рудн. местор., 1959, № 5.
17. Шадлун Т.Н. Колчеданные руды. - В кн.: Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. М.: Недра, 1964, гл. X.
18. Шадлун Т.Н. Перекристаллизация гелей: Перекристаллизация руд при процессах метаморфизма. - В кн.: Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат, 1958, гл. III, XIV.
19. Шадлун Т.Н., Минчева-Стефанова Й., Добровольская М.Г., Бонев И., Кортман Р.В. Условия нахождений и типоморфные особенности состава сфалерита и галенита главнейших формаций свинцово-цинковых месторождений Болгарии и Советского Союза. - В кн.: Состав и структура минералов как показатель их генезиса. М.: Наука, 1978.

20. Antoneev S., Norman A. Estructura geologica, composition material y genesis de las menas del yacimiento Santa Lucia: Resumenes Primera Jornada Cientifico-Tecnica. Habana, 1974, t. II.
21. Hobbs B.E., Ransom D.M., Vernon R.H., Williams P.F. The Broken Hill orebody - a review of recent work. — Miner. Depos., 1968, vol. 3, N 4.
22. Lawrence L.J. The thermal metamorphism of a pyritic sulfide ore. — Econ. Geol., 1972, vol. 67, N 4.
23. Lawrence L.J. Polymetamorphism of the sulphide ores of Broken Hill, N.S.W., Australia. — Miner. Depos., 1973, vol. 8, N 3.
24. Minčeva-Stefanova J. Über die Formen der Erzkörper und die Textur der Erze aus den Polymetal-lagerstätten vom Typ "Sedmočislenici" in Bulgarien. — Ber. Dtsch. geol. Ges. DDR, 1965, vol. 10, N 3.
25. Ramdohr P. Die Lagerstätte von Broken Hill in New South Wales. — Beitr. Mineral., 1950, N 2.
26. Scott S.D., Both R.A., a Kissin S.A. Sulfide petrology of the Broken Hill Region, New South Wales. — Econ. Geol., 1977, vol. 72, N 8.
27. Zhidkov A., Ovsiannikov V., J. del Pino. Papel de la materia orgánica en la formación del yacimiento Santa Lucia. — Rev. Miner. Cuba, 1975, vol. 2.
28. Zhidkov A.Y., Jalturin N.L. Mineralización estratiforme piritico-polimetálica, zona la Oriental-Baritina. — Rev. Miner. Cuba, 1976, vol. 2, N 3.

А.Д. ГЕНКИН, В.А. КОВАЛЕНКЕР, Ю.Г. САФОНОВ

ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РУД И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ТРУБООБРАЗНЫХ РУДНЫХ ТЕЛ КОЧБУЛАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Трубообразные рудные тела, обнаруженные на месторождении Кочбулак, представляют новый для Карамазарской рудной области структурно-морфологический тип рудных тел. Приуроченность рудных тел к вулканическим породам и развитие специфических брекчий вулканических пород обычно являются основанием для предположений об эксплозивном происхождении таких тел.

Исследование трубообразных тел Кочбулакского месторождения привело авторов к выводу о формировании этих тел в ходе гидротермального процесса, подобно "когидротермальным" трубчатым телам, выделенным Л. Бринером [1]. Этот вывод базируется на данных детального изучения текстур руд и структурных особенностей рассматриваемых тел. Характерной чертой этих тел является многообразие текстурных разновидностей руд. Четко выражены элементарные и комбинированные текстуры руд, являющиеся индикаторами определенных механизмов рудообразования. Выявление и детальное описание таких текстур, как нам представляется, имеет общее методическое значение, тем более что они характеризуют сравнительно мало изученный тип рудных тел.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам Кочбулакской геологоразведочной партии и рудника за большую помощь в сборе каменного материала.

УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ И СТРОЕНИЕ ТРУБООБРАЗНЫХ ТЕЛ

Кочбулакское месторождение располагается в среднекарбоновых вулканических породах. На месторождении представлены золотоносные сульфидно-кварцевые жилы и метасоматические залежи, контролируемые кругопадающими разломами и внутриформационными пологопадающими разрывными нарушениями [2, 3].

Трубообразные рудные тела залегают в северной части месторождения среди андезитовых порфиритов и их лавобрекчий, моноклинально падающих на север под углами 30–50°. Эти тела приурочиваются к субмеридиональным разломам, занимающим поперечное положение по отношению к простиранию толщи вмещающих порфиритов. В их локализации важное значение имеют места изгибов

рудоконтролирующих разломов по простиранию, а также участки сочленения основных тектонических швов и более мелких оперяющих разрывов. Судя по данным геологоразведочных работ, на глубине рудоконтролирующие нарушения очевидно причленяются к внутриформационным нарушениям, отмеченным выше.

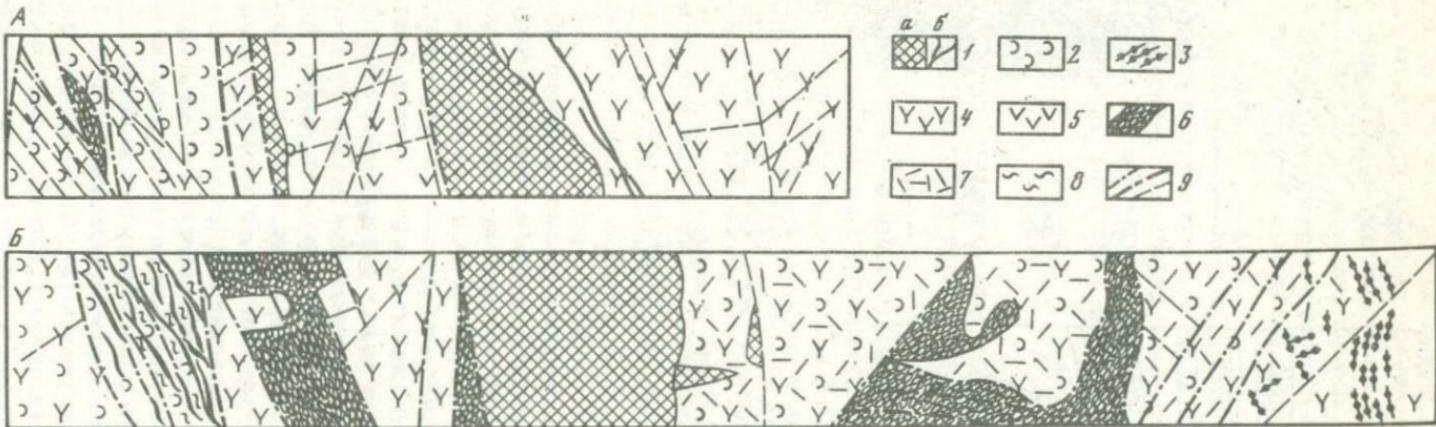
Морфологические особенности рассматриваемых тел определяются пространственными соотношениями ограничивающих их разрывных нарушений. В горизонтальном сечении эти тела, как правило, имеют линзовидные, эллипсовидные четкообразные очертания. Изометрические сечения их редки. По падению форма тел невыдержанная. Отмечается сужение тел к нижним горизонтам. В отдельных телах, имеющих крутое склонение, фиксируются коленообразные изгибы в местах развития пологих разрывов, в частности на контакте порфиритов с лавобрекчиями.

Внутреннее строение тел неодинаково. Среди них можно выделить во-первых, тела, сложенные главным образом сильно трещиноватыми порфиритами, и, во-вторых, тела, в которых существенную роль играют брекчии вулканических пород.

Тела первой группы в горизонтальном сечении имеют преимущественно линзовидные очертания. Внутреннее строение этих тел во многом определяется разрывами, субпараллельными по отношению к основному шву (фиг. 1, А). Вблизи шва интенсивно проявляется дробление пород и их гидротермальное изменение — серицитизация и, в меньшей степени, окварцевание, пиритизация. Строение этих тел усложняется дайками диабазов и андезито-базальтов, пересекающих линзообразные тела вдоль вытянутой оси или диагонально.

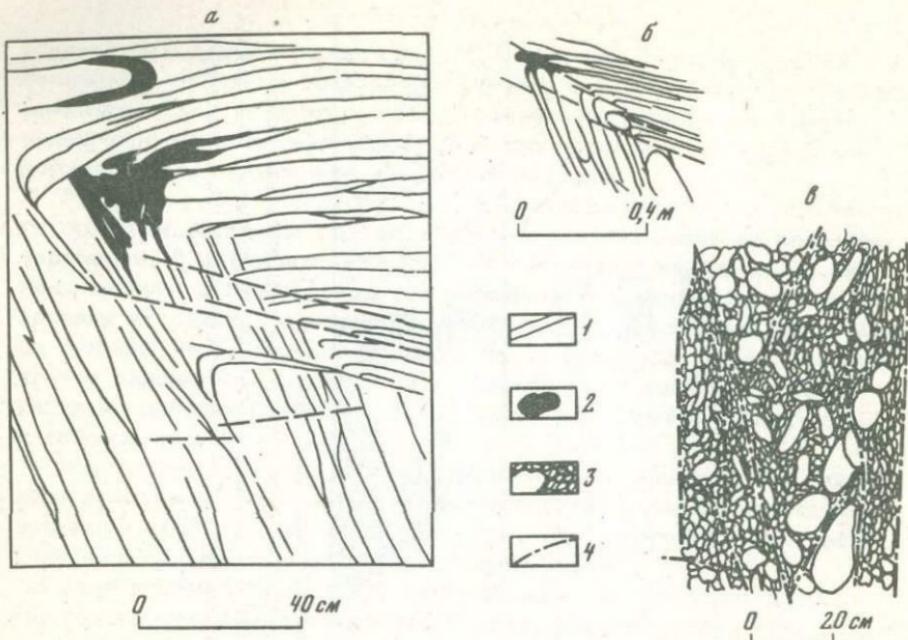
Трубообразные тела второй группы в значительной степени (на средних и нижних горизонтах) сложены брекчиями вулканических пород (фиг. 1, Б). На верхних горизонтах эти тела, как и тела первой группы, представлены в основном минерализованными трещиноватыми породами. Форма этих тел по сравнению с формой тел первой группы в горизонтальном сечении в целом более близка к изометрической.

Брекчии, развитые в трубообразных телах, заслуживают специального рассмотрения. На фиг. 1, Б, где отображен один из наиболее представительных участков развития брекчий, видно пространственное положение двух их основных разновидностей: 1) "метатектонических брекчий" и 2) тектонических брекчий. К "метатектоническим брекчиям" мы относим породы, состоящие из фрагментов вмещающих андезитовых порфиритов, сцементированных тонкозернистым серицитовым агрегатом. Количество цемента в них колеблется от 1-2 до 20-30% от объема породы. Размеры обломков по длинной оси изменяются от долей сантиметра до десятков сантиметров. Формы их разнообразны — от неправильных угловатых до округлых, шаровидных. Округлыми очертаниями, как правило, характеризуются обломки пород, заключенные в серицитовый агрегат (фиг. 2). Угловатые формы имеют обломки при небольшом количестве цементирующей серицитовой массы.



Фиг. 1. Детали строения трубообразных рудных тел (зарисовки стенок рассечек А и Б).

1 - кварц-сульфидная минерализация: а - в рудных столбах и б - прожилках; 2 - серицитизированные породы; 3 - серицитовые прожилки; 4 - андезитовые порфиры; 5 - дайки диабазовых порфиритов; 6 - метатектонические брекчии; 7,8 - породы: 7 - интенсивно трещиноватые и 8 - рассланцованные; 9 - тектонические нарушения и трещины



Фиг. 2. Сопряжение двух систем трещин в андезитовых порфиритах (а, б) и брекчии (в) в зоне тектонических нарушений (зарисовки участков стенок выработок)

1 – серicitовые прожилки; 2 – кварц–серicitовые и серicitовые агрегаты; 3 – брекчии; 4 – тектонические швы

Метатектоническими брекчиями сложены жилоподобные и линзообразные тела, ограничивающиеся обычно тектоническими швами. Местами можно видеть, что в пределах брекчий тектонические плоскости служат гранями обломков с одной или нескольких сторон. Цементирующая масса метатектонических брекчий представлена тонкозернистыми агрегатами серицита с подчиненными количествами кварца, карбоната, пирита, иногда эпидота. Наблюдаются теневые структуры фенокристаллов полевого шпата. Вблизи тектонических швов цемент нередко имеет сланцеватую структуру. В этих участках окружные обломки становятся гладкими и легко отделяются от цементирующей массы, что, очевидно, объясняется механическим вращением обломков в тектонических зонах.

Описываемые брекчевые образования являются продуктом совместного проявления тектонических и гидротермально метасоматических процессов. На примере, показанном на фиг. 2, можно видеть все стадии формирования метатектонических брекчий: 1) интенсивное трещинообразование и дробление, 2) замещение пород серicitовым агрегатом, 3) перемещение обломков, их вращение с приобретением ими окружных форм. Возможно окружные формы облом-

ков пород на отдельных участках возникали при перемещении обломков в гидротермальном растворе. Однако прямыми доказательствами такого механизма формирования авторы не располагают.

В трубообразных телах наблюдаются также метасоматические псевдобрекчи, образующиеся при замещении интенсивно трещиноватых пород в участках активного проявления гидротермальной минерализации.

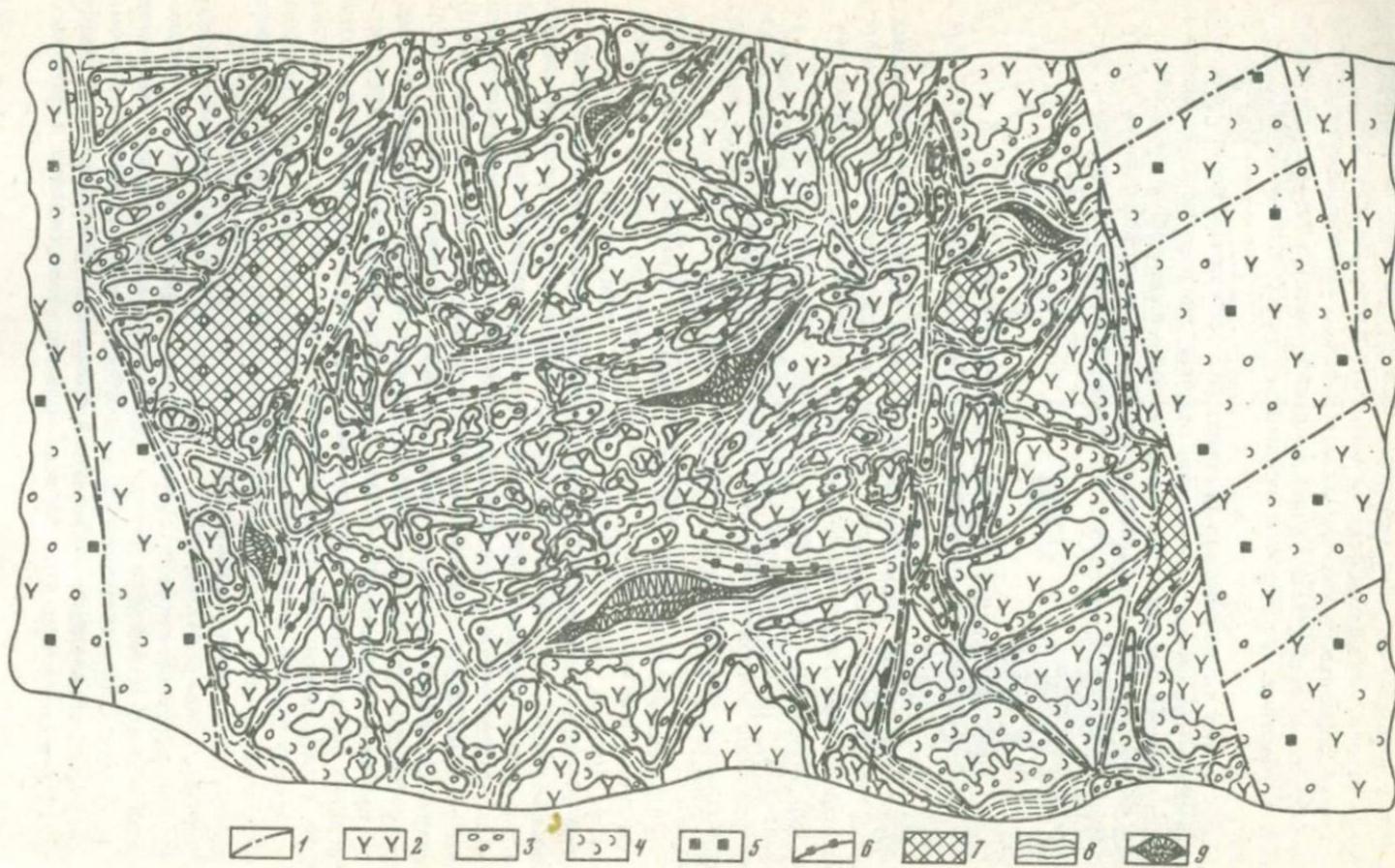
Собственно тектонические брекчи, развивающиеся вдоль основных рудоконтролирующих разломов, обычны для подобных нарушений в вулканических породах. Они представлены в основном мелкоблочным материалом с цементом в виде тектонической глиники и массы тонкоперетертых пород. Эти брекчи идентичны во всех трубообразных телах.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ТРУБООБРАЗНЫХ ТЕЛАХ

Трубообразные тела резко выделяются среди вмещающих эфузивных пород, подвергшихся площадной пропилитизации, как места интенсивного проявления гидротермальной минерализации. Для них характерны серицитизация пород, развитие серицитовых и кварцевых метасоматитов с рассеянными сульфидными минералами, а также наличие участков концентрированного развития сульфидно-кварцевых минеральных ассоциаций, слагающих рудные столбы трубообразной формы.

Минеральные ассоциации гидротермального изменения пород развиты здесь наиболее широко, особенно характерен серицит, который, как отмечалось выше, является основным компонентом цемента метатектонических брекчий, а также серицитовых метасоматитов, развивающихся вблизи тектонических нарушений по интенсивно трещиноватым порfirитам. На средних и нижних горизонтах серицитовыми метасоматитами частично сложены внешние зоны трубообразных тел, во внутренней части которых преимущественно распространена сульфидно-кварцевая минерализация. Верхние горизонты трубообразных тел характеризуются развитием кварц-серицитовых и кварцевых метасоматитов. Серицитизация пород проявляется отчетливо, но собственно серицитовые метасоматиты наблюдаются лишь в отдельных небольших участках.

Рудные столбы в целом повторяют форму трубообразных тел, имея линзовидные очертания в горизонтальном сечении в телаах первой группы и более изометричные сечения в телаах второй группы. Рудные столбы не выдержаны по падению. В них нередко встречаются участки слабоминерализованных пород. Характерна частая смена минеральных ассоциаций и текстурных разновидностей руд, особенно в рудных столбах трубчатой формы. Общей закономерностью развития рудной минерализации является преимущественное распространение пирит-кварцевых и кварцевых ассоциаций на верхних и нижних



горизонтах и полисульфидно-кварцевых образований - на средних горизонтах.

Размещение рудных минеральных ассоциаций в целом контролируется мелкой трещиноватостью. Наиболее четко это видно на примере участков рудных столбов штокверкового строения (фиг. 3) и участков развития рудных прожилков вблизи гнездовых и линзовидных рудных скоплений. Вместе с тем детальный анализ трещиноватости в рудных столбах не позволяет выделить значительных разрывных нарушений или выдержаных зон трещиноватости, которые контролировали бы локализацию рудных столбов. Четко выраженные рудоконтролирующие разломы со сдвиговыми перемещениями, по которым можно связать формирование трубообразных тел в целом, по-видимому, обеспечивали общую повышенную проницаемость пород в этих участках. Однако смещения по этим разломам не могли привести к созданию открытых полостей значительных размеров. В пределах трубообразных тел представлены лишь локальные разобщенные полости, возникавшие в процессе "крупноблокового" брекчирования пород. Высокая "пустотность" рудных столбов, отраженная в текстурах руд, очевидно, является следствием агрессивности рудообразующих растворов, проявляющейся и в других минерологических особенностях рудной минерализации.

ТЕКСТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ РУД И ТЕКСТУРЫ - ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ РУДООТЛОЖЕНИЯ

Характерной особенностью состава руд трубообразных тел является повышенное содержание в них сульфидов, позволяющее относить их к умеренносульфидным (по Н.В. Петровской). Упоминавшееся выше многообразие текстур руд обусловливается различными сочетаниями рудных и жильных минералов и их соотношениями сrudо-вмещающими породами.

Гидротермально измененные породы внешних зон рудных тел содержат в основном рассеянную пиритовую минерализацию с вкрапленными, гнездовыми, реже прожилковыми текстурами. Прожилки сульфидов (пирита, блеклых руд) чаще встречаются вблизи рудных столбов.

Основными текстурными разновидностями руд в рудных столбах являются: 1) штокверковые, брекчевые, гнездовые, реже массив-

Фиг. 3. Штокверковое строение рудного столба (зарисовка стенки рассечки)

1 - разрывные нарушения; 2 - андезитовые порфиры; 3 - метасоматический кварц; 4 - серицит; 5 - пирит; 6 - пиритовые прожилки и полоски; 7 - линзовидные обособления пиритовых агрегатов; 8 - ритмически-полосчатый тонкозернистый кварц; 9 - друзовидный кварц

ные руды, сложенные золотоносным кварцем, пиритом, реже блеклыми рудами, на верхних горизонтах; 2) брекчиеидные, массивные, сложенные кварцем, блеклыми рудами, пиритом, на средних и нижних горизонтах. На нижних горизонтах представлены также прожилково-вкрапленные и гнездовые руды; в составе этих руд из рудных минералов основное значение имеет пирит.

К массивным разновидностям руд мы относим те, в которых количество фрагментов пород составляет менее 20%. Брекчиеидные руды возникают при развитии кварцевых и сульфидно-кварцевых агрегатов по нескольким системам трещин и при интенсивном замещении вмещающих порфиритов, сохраняющихся лишь в разобщенных фрагментах. Общее количество последних может колебаться в пределах 30 – 70%. Наблюдаются также унаследованные брекчиеидные текстуры, обусловленные замещением кварцем и рудными минералами метатектонических брекчий. При объеме новообразованных минеральных агрегатов, составляющем менее 30%, в породах четко различаются либо руды штукверкового строения, либо руды прожилковые или гнездовые.

Такова общая характеристика текстурных разновидностей руд. Изучение деталей многообразных соотношений минеральных агрегатов и вмещающих пород позволяет различать следующие текстуры: 1) связанные с выщелачиванием андезитовых порфиритов и последующим выполнением полостей; 2) обусловленные замещением этих пород сульфидно-кварцевыми агрегатами; 3) интерминерализационного выщелачивания и перекристаллизации минеральных агрегатов; 4) выполнения остаточных полостей. Более сложные соотношения отражают текстуры многократного пересечения минеральных агрегатов. Остановимся детальнее и проиллюстрируем конкретными примерами лишь некоторые текстуры, представляющие интерес для выяснения способа рудоотложения.

При анализе брекчиеидных текстур основное значение имеет установление природы фрагментов андезитовых пород. Наблюдение в забоях выработок, а также изучение штуков показывают, что эти фрагменты не претерпели характерного для брекчевых текстур изменения своего первоначального положения, а лишь отделены друг от друга агрегатами кварца (см. фиг. 3).

В штутфе из верхней части трубообразного рудного тела (табл. I,^a) различаются два основных типа агрегатов кварца: кварц, замещающий андезитовые порфириты (табл. I, a, 2), и кварц, окаймляющий в виде полосок замещенные и незамещенные фрагменты андезитовых порфиритов (табл. I, a, 3). Метасоматический кварц, местами сопровождающийся серицитом, представлен неравномерноэзернистыми, иногда скрытокристаллическими агрегатами, среди которых наблюдаются мелкие реликты андезитовых порфиритов. Характерной особенностью халцедоновидного кварца, окаймляющего фрагменты андезитовых порфиритов, является тонкоритмичное строение его полосок. Степень изменения андезитовых порфиритов весьма неравномерная. Некоторые фрагменты, в том числе и мелкие, сохраняются незаме-

щенными, другие же – полностью превращены в агрегаты кварца и первоначальные очертания фрагментов распознаются лишь по окружающим их полоскам тонкоритмичного халледоновидного кварца. Полоски кварца, непосредственно граничащие с андезитовым порфиритом, точно повторяют причудливо извилистые, реже прямолинейные контуры фрагментов андезитового порфирита.

Анализ взаимоотношений агрегатов кварца и андезитовых порфиритов позволяет установить последовательность образования сложной текстуры рудной массы. Просачивавшиеся по трещинам в андезитовых порфиритах недосыщенные кремнеземом растворы произвели выщелачивание пород, приводившее к расширению трещин и появлению полостей выщелачивания. Поровая инфильтрация растворов обусловливала местами замещение порфиритов серцит–кварцевыми и пирит–кварцевыми агрегатами. При пересыщении кремнеземом продолжавших циркулировать растворов происходило отложение кремнезема в полостях выщелачивания в виде полосок кварца вокруг в различной степени замещенных фрагментов андезитовых порфиритов. Остаточное пространство в полостях заполнялось наиболее поздним белым кварцем (табл. I, а, 4) прожилки которого местами пересекают кварц более ранних генераций.

В более интенсивно нарушенных участках каймы ритмично–полосчатого кварца около обломков андезитовых порфиритов, превращенных в пирит–кварцевые агрегаты, становятся более мощными. Увеличивается и относительное количество более поздних генераций кварца, представленных местами шестоватым, аметистовидным кварцем, выполняющим остаточные полости.

На средних горизонтах, где проработка пород растворами была наиболее интенсивной и где возникновение более крупных полостей выщелачивания сочеталось с их приоткрыванием во время интерминерализационных подвижек, местами наблюдаются полосчатые текстуры агрегатов кварца, пирита и блеклых руд.

Характерной особенностью полосчатых текстур пирит–кварцевых агрегатов является закономерно повторяющаяся во многих образцах смена фестончатых кварцевых и пиритовых полосок с различным внутренним строением, симметрично располагающихся около андезитовых порфиритов (табл. I, б). Непосредственно к андезитовому порфириту (табл. I, б, 1) примыкает темный метасоматический тонкозернистый кварц (табл. I, б, 2), сменяющийся кварц–пиритовым агрегатом (табл. I, б, 3), в котором пирит образует среди кварца идиоморфные зерна размером от сотых долей миллиметра до нескольких миллиметров. Ближе к центральной части образцов с симметрично–полосчатыми текстурами в полосках вместе с кварцем и пиритом появляются блеклые руды и фаматинит (табл. I, б, 8), а в центре образцов располагаются сложные срастания блеклой руды и кварца (табл. I, б, 9) с друзовыми пустотами и массивные агрегаты блеклой руды и фаматинита.

Описанная выше полная последовательность минеральных агрегатов симметрично–полосчатых текстур не является повсеместной.

Местами некоторые полоски вообще отсутствуют, что свидетельствует о различном развитии отдельных участков рудных тел. Полоски 3, 4, 5, 6 присутствуют неизменно во всех образцах, тогда как минеральные агрегаты с участием блеклых руд и фаматинита нередко выпадают из последовательности, и центральная часть образцов оказывается сложенной кварцем с тонкораспределенным пиритом и обильными друзовыми пустотами. Не менее характерно срезание пиритовых, кварцевых и кварц-пиритовых агрегатов минеральными агрегатами с блеклыми рудами в результате интерминерализационных подвижек.

Полосчатые текстуры, несмотря на ограниченное распространение, весьма важны для выяснения последовательности рудоотложения. Образование полосок, сложенных блеклыми рудами, после предшествующих их отложению интерминерализационных подвижек, прожилки блеклых руд в кварц-пиритовых агрегатах и замещение ими пирита позволяют относить блеклые руды и находящиеся с ними в срастании рудные минералы к самостоятельной стадии минерализации. Неповсеместное развитие блеклых руд свидетельствует об определенной автономности развития отдельных участков трубообразных рудных тел.

В строении руд, помимо рассмотренных выше агрегатов с преобладающим кварцем, широкое участие на верхних и нижних горизонтах рудных тел принимают кварц-пиритовые агрегаты, в которых пирит развит в равных, а иногда и в больших количествах, чем кварц. Для гнездовидных обособлений кварц-пиритовых агрегатов среди окварцованных брекчий андезитовых порфиритов характерно сочетание крупнозернистых и мелко-тонкозернистых образований пирита (табл. II, а). Реликты андезитовых порфиритов встречаются среди таких агрегатов редко. В ряде образцов можно, однако, наблюдать развитие агрегатов пирита непосредственно по андезитовым порфиритам (табл. II, б), в результате выщелачивания их растворами и отложения кварц-пиритовых масс в возникших полостях. Развитие этого процесса приводит к образованию значительных по объему скоплений разнозернистого пирита, находящегося в сложных соотношениях с фрагментами андезитового порфирита, имеющими облик обломков. Так, в образце существенно пиритовой руды (табл. III) крупные зерна пирита размером до 1 см образуют местами фестончато изгибающиеся полоски, окаймляющие фрагменты андезитовых порфиритов. Между полосками крупнозернистого пирита располагаются тонкозернистые кварц-пиритовые агрегаты. Такие текстуры возникли, очевидно, в результате сочетания просачивания растворов по параллельным трещинам, выщелачивания вдоль них андезитовых порфиритов, выполнения полостей крупнозернистым пиритом и замещения андезитовых порфиритов кварц-пиритовыми агрегатами. Дальнейшее усложнение текстур бывает вызвано последующим проникновением крупнозернистого белого кварца, частично (табл. III) или полностью заместившего андезитовый порфирит, полоски крупнозернистого пирита и тонкозернистые кварц-пиритовые агрегаты.

С образованием позднего кварца связанны широко распространенные явления дезинтеграции и коррозии агрегатов пирита, а также его перекристаллизации и переотложения. В полосках пирита (табл. III) все его крупные зерна отделены друг от друга прожилочками кварца, в которых под микроскопом наблюдаются новообразованные кристаллки пирита различных размеров. Явления дезинтеграции пирита широко развиты и в других изученных образцах (табл. II) с преобладающим пиритом. Формы зерен пирита в них необычайно разнообразны. Наряду с мелкими и крупными хорошо образованными кристаллами встречаются полуокруглые, округлые и овальные зерна. Особого внимания заслуживает рассмотрение весьма своеобразных оvoidных и округлых зерен пирита (табл. IV, a), напоминающих окатанные пиритовые гальки. Зерна могут достигать 10 мм и более в поперечнике. Характерно, что к скоплениям таких зерен пирита иногда бывают приурочены выделения цементирующей их блеклой руды и тонко рассеянные или "сгустковые" выделения золота.

Начальная стадия образования оvoidов пирита характеризуется появлением среди крупнозернистых агрегатов пирита сферических трещин (табл. IV, б). Дальнейшее проникновение поздних растворов и кристаллизация кварца приводят к дезинтеграции и всесторонней коррозии зерен пирита. Внутреннее строение оvoidов пирита, представляющих при структурном травлении не агрегат зерен, а монозерна, часто имеющие такое же зональное строение (табл. IV, в), как и крупные кристаллы пирита, подтверждает образование необычных форм пирита при воздействии растворов.

Таким образом, при образовании кварц-пиритовых агрегатов мы сталкиваемся не только с интенсивным воздействием растворов, производивших замещение и выщелачивание андезитовых порфиритов, но и с выщелачиванием пирита.

Значительно меньше распространены в рудах упомянувшиеся на-ми агрегаты блеклых руд, к которым бывают приурочены разнообразные по морфологии выделения фаматинита (табл. V, а), халькостибита, эмплектита, халькопирита, галенита, сфалерита, моусонита, самородного золота, алтита, сильванита, калаверита, гессита, петцита и других второстепенных рудных минералов.

В участках наиболее широкого развития блеклых руд, встречающихся на средних горизонтах некоторых трубообразных тел, они образуют крупные плитообразные блоки субгоризонтального залегания, гнезда и прожилки различных направлений. Среди сплошных агрегатов блеклых руд с массивной текстурой иногда наблюдаются обломки андезитовых порфиритов, размер которых 1 м по длиной оси. Представляет интерес способ образования таких массивных скоплений блеклой руды.

В образце, обогащенном блеклыми рудами (табл. V, б), блеклые руды образуют сплошные агрегаты и совместно с кварцем и пиритом тонкие полоски, окаймляющие агрегаты блеклых руд и обломки андезитовых порфиритов. Центральную часть образца занимает плот-

ный тонкозернистый фарфоровидный кварц. Детальное рассмотрение участков, сложенных массивной блеклой рудой и фаматинитом, позволяет обнаружить среди них большое число мельчайших реликтов андезитовых порфиритов и проследить все переходы от таких участков к сходным по форме обломкам андезитовых порфиритов. В тонкополосчатых образованиях кварца, пирита и блеклой руды удается установить, что от полосок блеклой руды отходят прожилки, секущие полоски тонкоритмичного кварца, последние местами срезаются и окаймляются блеклой рудой. Наблюдаются локальное дробление полосок пирита и рассечение и замещение зерен пирита блеклой рудой. Кварц в полосках блеклой руды более крупно-зернистый.

Приведенные данные показывают, что блеклая руда отложилась позже образования чередования полосок тонкоритмичного кварца и пирита, обусловливая перекристаллизацию кварца и замещение пирита. Основная масса блеклой руды, слагающая совместно с фаматинитом массивные агрегаты, возникла на месте андезитовых порфиритов. Следует подчеркнуть, что в участках максимального развития блеклая руда отлагается предпочтительно не за счет кварца, в котором она образует лишь тонкие прожилки и полоски, а на месте андезитовых порфиритов, значительно легче поддававшихся коррозии. Выщелачивание последних было обусловлено активным воздействием рудообразующих растворов на стадии отложения блеклых руд.

ВЫВОДЫ

Рассмотрение особенностей строения рудных тел и текстур руд позволило установить последовательность и условия образования минеральных агрегатов трубообразных тел.

Отложению рудной минерализации предшествовали дробление и сопряженная интенсивная серицитизация, а также окварцевание и пиритизация андезитовых порфиритов. Рудообразование осуществлялось в две стадии. В первую, кварц-пиритовую стадию происходили окварцевание, пиритизация, местами серицитизация андезитовых порфиритов и отложение в полостях выщелачивания полосчатых кварц-пиритовых агрегатов, внутреннее строение которых отражает колебания в насыщении растворов кремнеземом и серой. Минеральные агрегаты второй рудной стадии, которая по преобладающему развитию блеклых руд и теллуридов может быть названа блеклорудно-теллуридной, отлагаются в участках, сложенных минералами ранней рудной стадии путем замещения этих минералов, выполнения вновь образованных полостей в полосчатых кварц-пиритовых агрегатах, замещения андезитовых порфиритов и образования в них прожилков. В послерудную стадию процесс минерализации завершается образованием кварц-баритовых агрегатов, которые в кварцевых жилах других участков месторождения елагают самостоятельные прожилки, а в трубообразных телах выполняют остаточные полости.

Для трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения характерно многообразие текстурных разновидностей руд, среди которых широко развиты текстуры, являющиеся показателями механизма рудообразования. К таким текстурам относятся следующие текстуры: 1) обусловленные выщелачиванием андезитовых порфиритов и последующим выполнением полостей рудными минеральными агрегатами; 2) замещения андезитовых порфиритов кварц-пиритовыми агрегатами; 3) связанные с интраминерализационным выщелачиванием и перекристаллизацией ранних минеральных агрегатов; 4) выполнения остаточных полостей.

Изучение текстур руд и структурных особенностей локализации оруденения указывает на важную роль в образовании рудных столбов процессов интраминерализационного выщелачивания, замещения, перекристаллизации, переотложения.

Полученные данные свидетельствуют о формировании трубообразных рудных тел в ходе гидротермального процесса, в начальную стадию которого проявлялось интенсивное гидротермальное изменение трещиноватых пород и образовывались специфические метатектонические брекчии, а позже возникали рудные столбы с концентрированным оруденением.

Следует подчеркнуть, что при образовании рудных столбов сами рудоносные растворы создавали пути своей миграции. Активное воздействие растворов на вмещающие породы и более ранние минеральные агрегаты в течение всего процесса рудообразования приводило не только к интенсивному изменению андезитовых порфиритов, но и к их выщелачиванию и отложению рудных агрегатов в возникающих полостях. При коррозии растворами ранних кварц-пиритовых агрегатов происходило переотложение пирита и появление его многочисленных генераций. Эти явления развивались при неоднократном подновлении тектонической трещиноватости.

Проведенные исследования показывают, что при решении вопросов генезиса руд и механизма отложения слагающих руды минеральных агрегатов большое значение имеют традиционные методы изучения текстур руд, нередко игнорируемые при широком привлечении современных физико-химических методов анализа процессов рудообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бринер Л. Брекчевые и галечные столбчатые тела, связанные с эпигенетическими рудными месторождениями. Пер. с англ. - В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. вып. 2. М.: Мир, 1964.
2. Рудные формации и основные черты металлогенеза золота в Узбекистане. Ташкент: Фан, 1969.
3. Сафонов Ю.Г. Структурные особенности золоторудных месторождений в областях с различной историей геологического развития. - В кн.: Структурные условия формирования эндогенных рудных месторождений. М.: Наука, 1973.

В.А. КОВАЛЕНКЕР, Н.В. ТРОНЕВА, В.В. ДОБРОНИЧЕНКО

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА
ГЛАВНЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ
ТРУБООБРАЗНЫХ РУДНЫХ ТЕЛ
КОЧБУЛАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В пределах Кочбулакского рудного поля располагаются несколько рудоносных зон, в которых в зависимости от особенностей залегания и морфологии выделяется три основных типа золото–сульфидно–кварцевых рудных тел: секущие крутопадающие жилы, пологие минерализованные зоны и трубообразные тела¹. Особый интерес представляют рудные тела последнего типа, имеющие сложное внутреннее строение, разнообразные текстуры руд, повышенное содержание сульфидов и имеющие сходство по составу минерализации с рудными телами молодых вулканогенных месторождений Крипл–Крик, Сильвертон–Теллурайд, Рошия Монтана и др.

Количество сульфидов в трубообразных телах варьирует в широких пределах, образуя скопления в отдельных участках. Руды имеют весьма сложный минеральный состав. Среди рудных минералов преобладает пирит. Значительные скопления на некоторых горизонтах рудных тел образует блеклая руда. В меньшей степени распространены халькопирит, галенит, сфалерит. Постоянно встречаются теллуриды – алтант, гессит, петцит, сильванит, калаверит, креннерит, костовит, колорадит, теллуромисмутит, теллуроантимон, тетрадимит, риккардит, вейсит, самородный теллур, а также различные редкие сульфиды и сульфосоли – эмплектит, халькостибит, висмутин, буланжерит, буронит, ратит и др.

Анализ строения рудных тел, особенностей текстур и структур руд и последовательности образования минеральных ассоциаций свидетельствует о длительности и сложности многостадийного процесса формирования руд. Приведенная ниже схема основывается на детальном изучении соотношений минералов и их агрегатов в забоях горных выработок, штуфах и полированных шлифах и исследованиях состава главных рудообразующих минералов. Она подтверждается широким распространением в рудах брекчевидных текстур (остроугольные и в различной степени окатанные обломки, представляющие образования ранних пирит–серicit–кварцевой и кварц–пиритовой ста-

¹ Геологическое строение Кочбулакского рудного поля и текстурные особенности руд трубообразных рудных тел рассмотрены в статье А.Д. Генкина, В.А. Коваленкера и Ю.Г. Сафонова в данном сборнике.

дий минерализации цементируются и разъедаются агрегатами поздних кварца и рудных минералов блеклорудно-теллуридной стадии), развитием разнообразных структур замещения (кварца и карбонатов сульфидами и теллуридами, сульфидов и теллуридов кварцем и карбонатами, сульфидов и сульфосолей теллуридами и т.д.), зональным строением кристаллов пирита и блеклой руды, явлениями разложения ранних минералов и новообразованием других минералов за счет освободившихся при этом элементов, а также закономерными изменениями состава пирита, блеклой руды и самородного золота из минеральных ассоциаций разных стадий минерализации.

Выделяются четыре основные стадии минерализации, охватывающие период от предрудного метасоматического преобразования вмещающих пород до образования пострудных низкотемпературных жил с баритом, карбонатами и кварцем.

В первую стадию минерализации (пирит-серицит-кварцевую) проходило окварцевание вмещающих вулканогенных пород, сопровождаемое серицитизацией и образованием пирита.

Формирование собственно рудной минерализации осуществлялось в течение второй и третьей стадии. Во вторую (кварц-пиритовую) стадию отлагались большие массы кварца и пирита с тонкодисперсным золотом. Самородное золото выделялось совместно с метаколлоидным кварцем. Отложение кварца и пирита происходило как путем замещения окварцеванных и серицитизированных обломков вмещающих пород, так и путем выполнения трещинных полостей с образованием малопротяженных разноориентированных ритмично-полосчатых кварц-пиритовых жил и прожилков.

В третью (блеклорудно-теллуридную) стадию минерализации отложились минеральные ассоциации с блеклой рудой, халькопиритом, сфалеритом и Галенитом, сульфосолями меди, висмута, свинца, олова, сурьмы, самородным золотом и теллуридами. Образование ассоциаций происходило в основном путем замещения или цементации раздробленных кварц-пиритовых агрегатов ранней продуктивной стадии. При этом возникало и небольшое количество пирита поздних генераций.

В заключительную, четвертую стадию процесса формировались баритовые и кварц-карбонатные жилы и прожилки, пересекающие агрегаты минералов ранних стадий минерализации.

Комплексный подход к изучению руд, включающий как традиционные методы текстурно-структурных исследований и минерографии, так и использование тонких современных аналитических методов, позволил выявить на основании детального изучения главных рудообразующих минералов особенности сложного процесса формирования полиминеральной и многокомпонентной рудной минерализации трубообразных тел.

При изучении минеральных парагенезисов и последовательности их отложения, выделении стадий Минерализации мы основывались на широко известных принципах, разработанных в трудах академика А.Г. Бетехтина и его последователей [2, 10, 13 и др.]. Поэтому

здесь охарактеризованы только аналитические методы, используемые при изучении химизма минералов.

Исследования химического состава пирита, блеклой руды и самородного золота, часто представленных весьма мелкими выделениями, находящимися в тесных срастаниях друг с другом и другими рудными или нерудными минералами, выполнены на микрозонде MS-46 фирмы "Камека" с компьютером НР-98301 фирмы "Хьюлетт-Паккард". Перед проведением анализа полированные шлифы напылялись углеродной пленкой, толщиной 200–300 Å для обеспечения поверхностной проводимости кварца с включениями рудных минералов.

Во всех минералах определялись железо, сера, медь, серебро, золото, свинец, сурьма, мышьяк, теллур, цинк, олово и висмут. Аналитическими линиями служили: K_a для Fe, S, Cu, Zn; K_β – Pb, As; L_a – Ag, Sb, Te, Sn, Bi. В качестве эталонов использовались стехиометрические FeS_2 , $CuFeS_2$, NiAs, PbS и чистые металлы – Au, Ag, Sb, Te, Sn, Zn, Bi. Анализ проводился при напряжении 26,5 кв и токе 40 нА для эталона FeS_2 . Относительно высокие напряжения и ток зонда были использованы с целью повышения предела обнаружения ряда элементов. Каждое зерно минерала анализировалось в 5–10 точках с экспозицией 10 с в каждой точке.

Основное внимание при анализе обращалось на правильность определения фона для элементов-примесей, который измерялся как рядом с аналитической линией, так и на чистом эталоне данного элемента. Этим удалось добиться снижения порога обнаружения ряда элементов-примесей в минералах. Предел обнаружения серебра в пирите составил 0,02–0,03 вес. %, меди в самородном золоте – 0,03–0,04 вес. %, серы в самородном золоте – 0,05 вес. %, золота в блеклой руде – 0,2 вес. %.

Для пересчета измеренных значений в истинные концентрации элементов использована программа НР-1 [12].

Предел обнаружения на микрозонде золота, сурьмы, мышьяка, никеля и кобальта оказался недостаточным для изучения закономерностей распределения этих элементов в пиритах. Эти исследования удалось выполнить с помощью методики количественного химико-спектрального микроанализа минералов, разработанной в ИГЕМ АН СССР Г.Е. Белоусовым и В.В. Доброниченко. Методика рассчитана на одновременное определение широкого круга элементов из навески 1–5 мг.

В основу метода положено предварительное химическое разложение пробы и упаривание раствора досуха в присутствии графитового порошка (коллектора) и последующее спектральное определение элементов по способу "вдувания–просыпки" на полуавтомате АИ-3. Параметры метода приведены в табл. 1. Правильность результатов анализа определяется качеством стандартных эталонных образцов известного состава и высокой их однородностью. Анализ стандартных образцов выполнялся различными методами, обладающими малой погрешностью и контролировался стандартами PS-1 и S-1 (ГДР).

Таблица 1

Основные характеристики метода химико-спектрального количественного определения элементов

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, Å	Чувствительность определения (навеска 5 мг), %	Интервал определяемой концентрации, %	Относительное стандартное отклонение, %
Au	2675	0,0004	0,0004-0,2	20
Ni	3050	0,0005	0,0005-0,2	25
Co	3044	0,0005	0,0005-0,2	10
As	2780	0,005	0,005-2,0	10
Sb	2877	0,002	0,002-2,0	12
Cu	2824	0,01	0,01-8,0	13
Sn	2840	0,001	0,001-1,0	12
Zn	3282	0,001	0,001-2,0	20
Cd	3261	0,002	0,002-6,8	15

Определение содержаний селена в пиритах выполнено В.Д. Сидельниковой по известной методике [6].

Пирит. Выделения пирита имеют чрезвычайно разнообразные формы и размеры. По ряду признаков (морфология и размер кристаллов, степень деформированности, пространственное положение, соотношение с другими минералами руд и т.д.) выделяется пять основных генераций пирита. Отложение наиболее раннего пирита I сопровождало процессы окварцевания и серicitизации вмещающих пород (I стадия минерализации). Пирит этой генерации образует равномерную вкрапленность в метасоматически измененных породах. Его количество варьирует от 2-3 до 5-7 объемн. %, и закономерно возрастает у контакта с рудными телами. Обычно выделения пирита I представлены мелкими (0,1 - 0,5 мм) кубическими кристалликами, морфология которых вблизи рудных тел становится более сложной вплоть до появления пентагондодекаэдров. При наблюдениях под микроскопом в зернах этого минерала устанавливаются многочисленные мелкие включения кварца, часто располагающиеся зонально, параллельно граням кристаллов.

В минеральных агрегатах II (кварц-пиритовой) стадии присутствует две генерации пирита. Пирит II представлен преимущественно крупными пентагондодекаэдрическими кристаллами. Они повсеместно несут следы деформаций, раздроблены, часто корродируются кварцем, карбонатами, блеклой рудой, халькопиритом, теллуридами и самородным золотом. При травлении появляется сложное зональное строение. Очень часто пирит II представлен различного размера остроугольными, иногда округлыми обломками кристаллов, сце-

ментированными минералами блеклорудно-теллуридной (III) стадии минерализации. При травлении обломков пирита обнаруживаются фрагменты сложной зональности, свойственной пириту II. В участках рудных тел, представленных ритмично-полосчатыми кварц-пиритовыми образованиями, агрегаты пирита II слагают, как правило, ближайшие к зальбадам полоски.

Пирит III генерации слагает вторую и третью пиритовые полоски в ритмично-полосчатых агрегатах. Он представлен удлиненными иискаженными пентагондодекаэдрическими кристаллами. В отличие от пирита II менее деформирован. Нередко наблюдаются случаи срезания полосок, сложенных пиритом III, агрегатами блеклорудно-теллуридной стадии минерализации. При взаимодействии растворов, отложивших минералы этой стадии, с пиритом II и III генераций, образуются мелкие, часто округлые зерна пирита IV. Они обрастают кристаллы и обломки кристаллов более раннего пирита, проникают в них по сети тонких прожилков. Характерной особенностью пирита IV является розово-серый оттенок, а также наблюдаемая в некоторых случаях оптическая анизотропия. В эту же блеклорудно-теллуридную стадию возникли метакристаллы пирита - V, развивающиеся в блеклой руде или среди агрегатов алтита, халькопирита и самородного золота. В количественном отношении пирит IV и V генераций имеет подчиненное значение.

Состав всех пяти генераций пирита, характеризующих оруденение на всех горизонтах рудных тел, изучен на микрозонде (табл. 2). Содержания элементов-примесей (золото, селен, сурьма, мышьяк, никель, кобальт) определены методом количественного химико-спектрального анализа в пиритах I, II, III генераций (табл. 3).

Полученные данные показывают, что пириты различных генераций характеризуются свойственными для каждой из них содержаниями элементов-примесей и величинами их отношений. Для пирита I типичны низкие содержания золота, селена, значительное преобладание мышьяка над сурьмой и кобальта над никелем. В пирите II заметно возрастают содержания золота и селена, концентрации сурьмы и мышьяка испытывают значительные вариации (отношение Sb/As изменяется от 0,21 до 6,15) и в целом наблюдается преимущественное по сравнению с мышьяком увеличение содержаний сурьмы. Для пирита III характерно изменение в пользу никеля соотношений никеля и кобальта и еще большее увеличение содержаний золота.

Данные анализа на микрозонде (табл. 2) показывают, что более поздние пириты IV и V генераций характеризуются очень высокими концентрациями мышьяка и сурьмы вплоть до образования мышьяковистых (пирит IV) и сурьмянистых (пирит V) разновидностей этого минерала. От ранних к поздним генерациям увеличивается медистость пиритов. Максимальные содержания меди, так же как содержания сурьмы и мышьяка, отмечаются в пиритах IV и

V генераций, образованных в блеклорудно-теплурдную стадию минерализации.

Таким образом, изучение различных генераций пирита выявило характерные особенности состава пирита. Поскольку отложение пирита в ранние стадии (пирит-серицит-кварцевую и кварц-пиритовую) не сопровождалось выпадением из растворов значительных количеств других рудных минералов, закономерности изменения в пиритах содержаний элементов-примесей могут в достаточной мере полно отражать вариации состава минералообразующего раствора. Очевидно, что растворы, вызвавшие интенсивное окварцевание и серицитацию вмещающих пород (I стадия), были относительно бедны рудными компонентами. При воздействии на алюмосиликатные породы они, вероятно, извлекали из темноцветных минералов железо, которое, соединяясь с привнесенной растворами серой, образовывало пирит.

Более сложный состав имеют растворы, отложившие большие массы кварца и пирита во II (кварц-пиритовую) стадию минерализации. Они, судя по составу и количеству элементов-примесей в пиритах II и III генераций, содержали более высокие концентрации рудных элементов, причем активность золота, селена, сурьмы, меди в поздних порциях раствора заметно возрастила.

Блеклая руда. В трубообразных рудных телах блеклая руда является вторым по распространенности рудным минералом. Агрегаты зерен блеклой руды, находящиеся в срастаниях с кварцем, пиритом, халькопиритом, фаматинитом, галенитом и сфалеритом или образующие мономинеральные скопления в кварце, отмечаются во всем вертикальном диапазоне оруденения. Изучение взаимоотношений минеральных агрегатов показало, что основная масса блеклой руды была отложена после кристаллизации кварц-пиритовых агрегатов II стадии минерализации. Об этом свидетельствуют многочисленные случаи коррозии, пересечения, замещения и цементации кварца и пирита блеклой рудой.

Наблюдения под микроскопом позволяют увидеть, что агрегаты блеклой руды состоят как минимум из 3-4 разновидностей этого минерала, отличающихся оптическими свойствами. Благодаря этому удается изучить структурные соотношения этих разновидностей и наметить возрастную последовательность кристаллизации. Было замечено также, что с определенными разновидностями (генерациями) блеклой руды ассоциируют присущие только им устойчивые комплексы минералов. Это обстоятельство также принималось во внимание. Всего было выделено пять генераций блеклой руды, для которых на микрозонде был изучен состав.

Блеклая руда I генерации, обладающая в отраженном свете характерным розово-лиловым оттенком, встречается в виде обособленных, округлых или удлиненных участков с извилистыми границами среди блеклой руды II, замещающей ее. Блеклая руда I нередко находится в срастании с фаматинитом. В ней довольно часто

Таблица 2

Состав пирита разных генераций (по данным рентгеноспект

Генерация	Номер образца	Элементы, вес. %		
		Fe	Cu	Ag
I	1	45,66	0,21	0,04
	1а	45,67	0,04	0,02
	1б	45,96	0,08	0,02
	2	46,09	Не обн.	0,08
	3	45,43	0,21	Не обн.
	4	46,27	Не обн.	То же
II	5	45,88	То же	"
	6	46,85	0,08	"
	7	46,36	0,22	0,04
	8	46,59	Не обн.	Не обн.
	9	46,54	0,03	То же
	10	48,72	0,18	0,04
среднее по пириту II		46,40	0,08	0,02
III	11	46,20	0,88	0,09
	3а	46,05	0,68	0,02
	3б	45,91	0,82	Не обн.
	6а	45,68	0,33	0,10
	7а	47,04	0,55	0,04
	12	46,81	0,34	0,02
среднее по пириту III		46,28	0,60	0,04
IV	3в	44,34	1,61	0,02
	3г	42,27	2,41	Не обн.
	8а	42,55	0,48	То же
среднее по пириту IV		43,05	1,50	0,01
V	9а	46,05	0,53	Не обн.
	10а	47,56	0,59	0,17
	13	47,80	1,03	0,02
среднее по пириту V		47,14	0,72	0,06

наблюдаются овальные включения сильванита, эмплектита и нового минерала курамита (Cu_3SnS_4).

В блеклой руде II, вблизи ее границ с блеклой рудой I всегда отмечаются скопления мелких ксеноморфных выделений гессита, алтита, халькопирита. Реже встречаются мелкие включения самородного золота, халькостибита, колорадоита, располагающиеся не обязательно вблизи с реликтами блеклой руды I. Под микроскопом эта генерация блеклой руды имеет серый цвет со слабым коричневатым оттенком. Зеленоватая блеклая руда III генерации чаще всего образует прожилки, пересекающие агрегаты блеклой руды I и II генераций, а также выделения фаматинита. Содержит многочисленные мелкие включения халькостибита и кварца, а также (при

рального анализа на микрозонде)

	Элементы, вес. %			Сумма	$\frac{S + As + Sb}{Fe + Cu + Ag}$
	S	As	Sb		
	52,46	Не обн.	Не обн.	98,35	1,994
	52,80	То же	То же	98,53	2,012
	52,89	"	"	98,95	2,000
	53,11	"	"	99,31	2,003
	53,01	0,35	0,11	99,11	2,030
	52,49	0,27	Не обн.	99,03	1,982
	53,65	Не обн.	То же	99,52	2,036
	52,99	То же	"	99,92	1,967
	51,52	0,15	0,16	98,45	1,927
	51,31	0,18	Не обн.	98,08	1,921
	53,06	Не обн.	То же	99,63	1,985
	51,38	То же	"	100,33	1,830
	52,56				1,972
	53,95	Не обн.	Не обн.	101,12	2,000
	53,44	То же	То же	100,21	1,994
	53,26	"	"	99,99	1,991
	52,26	0,08	0,11	98,56	1,979
	52,34	0,35	0,06	100,38	1,927
	53,58	0,16	0,05	100,95	1,982
	53,13	0,105	0,04		1,979
	50,90	0,07	Не обн.	96,93	1,941
	51,93	0,42	То же	97,05	2,046
	48,33	6,32	0,80	98,51	2,077
	50,39	2,28	0,27		2,021
	52,62	0,06	0,27	99,53	1,973
	49,61	0,46	1,27	99,67	1,814
	51,32	0,07	0,74	100,97	1,843
	51,18	0,187	0,760		1,877

замещении фаматинита) халькопирита и моусонита. Блеклая руда IV по времени отложения вероятно близка к блеклой руде III. Она обычно слагает периферические участки блеклорудных агрегатов. Отличается от блеклой руды III генерации более темным зеленовато-серым оттенком и тем, что включения кварца отсутствуют. В виде включений в ней присутствуют халькостибит, буронит, а также мелкие метакристаллы пирита V. Наиболее поздние выделения блеклой руды V, тесно ассоциирующей с халькопиритом, галенитом, сфалеритом, иногда с самородным золотом, слагают тонкие прожилки, пересекающие агрегаты блеклых руд ранних генераций, висмутин, калаверит, сильванит.

Блеклая руда, как известно, является одним из наиболее слож-

Таблица 3

Содержания элементов-примесей (г/т) в пиритах разных гене-

Генерация	Номер образца	Au	Se	As
I	14	5,1	10,0	1700
	15	6,6	20,0	370
	16	Не обн.	4,4	840
	17	То же	20,0	230
	18	"	14,0	210
	19	"	16,0	2000
	20	"	14,0	3000
	21	12,0	50,0	1000
	22	15,0	12,0	1470
	23	Не обн.	82,0	200
среднее по пириту I		3,9	24,2	1102
II	24	24,0	Не опр.	860
	24a	37,2	То же	176
	25	11,5	"	110
	26	5,0	150,0	200
	26a	10,0	60,0	120
	27	10,0	80,0	180
	28	15,4	Не опр.	Не опр.
	29	55,0	110,0	600
	30	Не обн.	125,0	100
	31	18,0	140,0	170
	32	29,2	Не опр.	Не опр.
	33	20,0	110,0	300
	33a	21,0	Не опр.	Не опр.
	34	Не опр.	То же	130
	35	15,2	100,0	120
среднее по пириту II		19,4	108,0	238
III	36	10,1	Не опр.	Не опр.
	37	14,3	То же	То же
	37a	18,0	"	"
	38	22,0	"	"
	38a	18,4	"	"
	38б	30,0	"	"
	38в	12,0	"	"
	39	89,0	"	"
	40	35,4	"	"
	41	25,8	"	"
среднее по пириту III		27,5	-	-

раций (по данным количественного химико-спектрального анализа)				
	Sb	Ni	Co	Ni/Co
	80	110	140	0,79
	250	140	250	0,56
	140	120	220	0,55
	40	478	140	0,56
	40	85	200	0,43
	50	82	250	0,33
	40	46	140	0,33
	48	46	130	0,35
	20	66	130	0,51
	40	48	124	0,39
	75	82	172	0,48
				0,16
	2200	62	300	0,21
	340	50	80	0,63
	40	44	50	0,88
	46	55	160	0,34
	50	45	90	0,50
	38	52	110	0,47
	Не опр.	60	90	0,67
	3000	42	100	0,42
	50	41	180	0,23
	480	50	52	0,96
	Не опр.	60	300	0,20
	180	54	100	0,54
	160	50	90	0,56
	300	186	340	0,55
	64	58	120	0,48
	534	61	144	0,48
				3,40
	Не опр.	470	160	2,94
	То же	360	200	1,80
	"	300	190	1,58
	"	240	100	2,40
	"	180	200	0,90
	"	350	72	4,86
	"	280	180	1,56
	"	360	350	1,03
	"	170	100	1,70
	"	400	100	4,0
	-	311	165	4,0
				-

ных типов сульфосолей, обладающим широкими вариациями состава. Изоморфизм элементов в блеклых рудах обусловлен особенностями структуры этого минерала [1].

В настоящее время кристаллохимическая формула блеклой руды, отражающая особенности структуры и состава минерала, чаще всего представляется в виде $(R^+, R^{2+})_{12}X_4S_{13}$, где $R^+ - Cu, Ag; R^{2+} - Cu, Fe, Zn, Hg, Cd, Sn; X - Sb, As, Te, Bi$ [3, 7, 11 и др.].

Изучение состава 45 зерен блеклой руды различных генераций (табл. 4) показало, что содержания основных минералообразующих элементов и их соотношения испытывают значительные вариации. Все анализы блеклой руды удовлетворительно рассчитываются на кристаллическую формулу. Главными минералообразующими элементами являются медь, серебро, железо, цинк, сурьма, мышьяк, теллур и сера. Золото, свинец, висмут обнаруживаются в составе минерала редко или в весьма малых количествах. Ртуть, кадмий, селен ни в одном из анализировавшихся образцов не установлены.

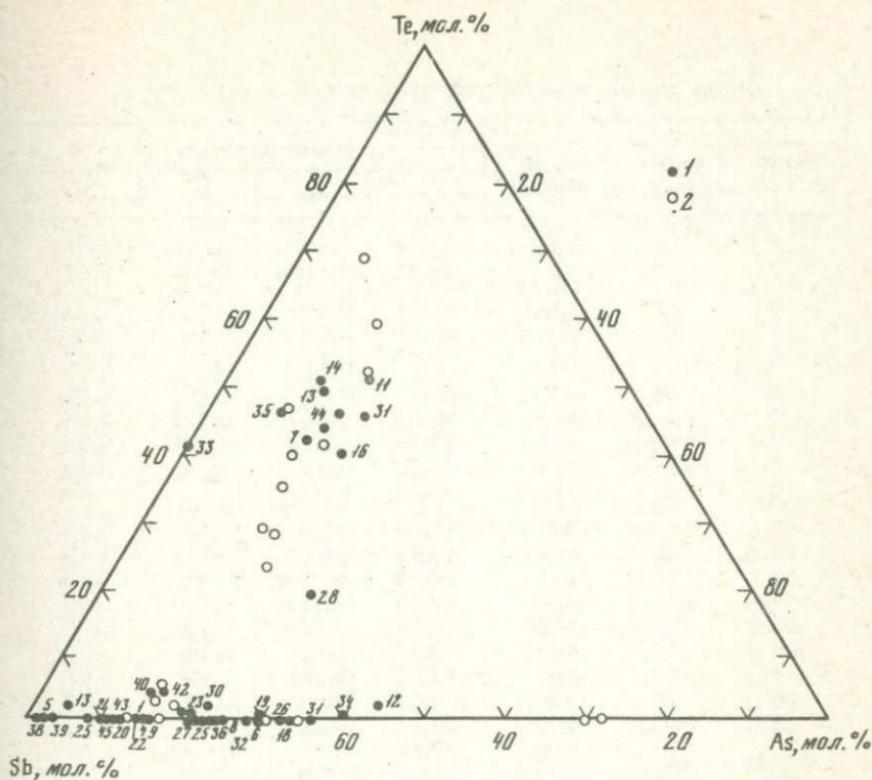
Наибольшей изменчивостью обладают содержания полуметаллов — сурьмы, мышьяка и теллура, а также двухвалентных катионов — железа и цинка. На треугольной диаграмме состава блеклых руд, построенной в координатах Sb—Te—As (фиг. 1), показаны наблюдаемые изменения в соотношениях этих элементов. Помимо данных табл. 4, на диаграмму нанесены данные М.И. Новгородовой с соавторами [7], также изучавшей состав блеклой руды из трубообразных рудных тел. На диаграмме видно, что изученные блеклые руды представлены минералами смешанного состава, являющимися промежуточными членами двух изоморфных серий — тетраэдрит — голдфиллит и теннантит — тетраэдрит с преобладанием в подавляющем числе образцов тетраэдритовой составляющей.

Присутствие минералов ряда теннантит — тетраэдрит в месторождениях различных типов, в том числе и золоторудных, — явление достаточно обычное [11]. Однако широкое развитие в рудах минералов тетраэдрит — голдфиллитовой серии является одной из характерных черт изученного месторождения.

В результате исследования состава блеклой руды на микрозонде установлено, что процентное содержание тетраэдритовой составляющей ($\frac{Sb}{Sb + As + Te} \cdot 100$) в минерале закономерно изменяется (см. табл. 4, фиг. 2). Для блеклой руды I генерации характерны минимальные значения этой величины (в среднем 45%) вследствие того, что место сурьмы в минерале занято атомами теллура. В блеклой руде II содержание тетраэдритовой молекулы возрастает (в среднем 69%). Еще более увеличивается оно в блеклой руде III (в среднем 74%), IV (77%) и V генераций (92%).

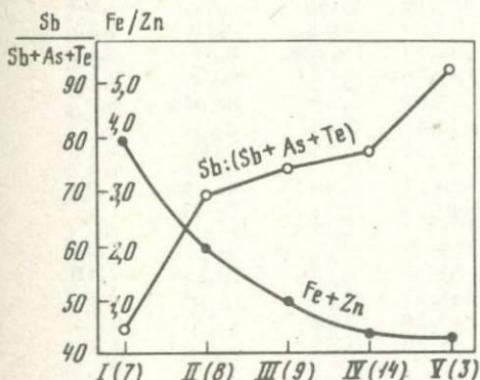
Таким образом, общая тенденция состоит в увеличении сурьмянистости блеклых руд от ранних к поздним генерациям минерала, хотя и в каждой из генераций отношения сурьмы и мышьяка могут испытывать значительные вариации (см. табл. 4).

Весьма изменчивыми соотношениями характеризуются также со-



Фиг. 1. Состав блеклой руды в координатах Sb-Te-As

1 — номера анализов блеклой руды см. в табл. 4; 2 — по данным М.И. Новгородовой и др. [7]



Фиг. 2. Изменение состава блеклой руды разных генераций

в скобках — число анализов каждой генерации блеклой руды

держания в блеклой руде двухвалентных катионов — железа и цинка (см. табл. 4, фиг. 3). Встречаются разновидности минерала как с резким преобладанием железа над цинком, так и с обратными соотношениями. Анализ полученных данных показывает, что в ранних (I и II) генерациях блеклой руды железа всегда больше, чем цинка, в блеклой руде III атомные количества этих элементов примерно одинаковы, а в поздних генерациях минерала цинк резко преобладает над железом. Увеличение цинковистости блеклых руд

Таблица 4

Состав блеклой руды из трубообразных рудных тел

Номер п/п	Генера- ция	Номер образца	Элементы, вес. %				
			Cu	Ag	Au	Fe	
1	IV	1в	38,24	0,12	Не обн.	1,05	
2	IV	42	38,82	Не обн.	То же	1,85	
3	IV	11а	37,61	0,26	"	2,14	
4	III	43	39,99	0,03	"	3,26	
5	II	44	39,65	0,14	"	1,82	
6	III	45	38,46	0,81	"	4,31	
7	I	45а	30,05	12,92	0,72	7,24	
8	III	45б	37,56	1,17	Не обн.	3,98	
9	II	45в	36,06	0,33	То же	3,83	
10	II	45г	38,39	1,00	"	4,67	
11	I	46	45,39	0,02	"	0,20	
12	III	46а	43,48	0,07	"	3,42	
13	V	47	46,88	Не обн.	"	0,13	
14	?	48а	43,15	0,03	1,03	1,06	
15	?	48б	43,94	Не обн.	0,72	0,45	
16	?	48в	42,53	0,05	2,26	2,60	
17	?	48г	42,55	Не обн.	1,69	1,08	
18	IV	48д	38,53	То же	0,24	1,67	
19	IV	48е	39,28	0,05	0,30	2,14	
20	V	48ж	38,45	0,05	Не обн.	1,58	
21	IV	49	36,15	0,36	То же	2,68	
22	III	49а	39,16	0,36	"	3,48	
23	II	49б	38,64	0,62	0,12	4,21	
24	II	6б	39,34	Не обн.	0,26	4,10	
25	V	6в	37,78	0,80	0,08	2,40	
26	II	6г	37,89	0,33	Не обн.	8,07	
27	IV	6д	32,42	0,48	0,25	3,07	
28	I	6е	39,82	1,29	0,30	4,10	
29	IV	9б	39,17	0,39	Не обн.	1,31	
30	IV	13а	39,13	0,21	То же	1,19	
31	I	50	34,91	8,14	0,27	6,63	
32	IV	50а	39,66	0,12	Не обн.	2,45	
33	I	51	44,17	0,48	То же	0,98	
34	II	52	40,26	0,66	"	5,14	
35	I	52а	44,85	0,52	0,12	1,18	
36	III	42а	39,21	0,33	Не обн.	3,66	
37	IV	12б	37,59	0,20	То же	1,73	
38	III	12в	37,11	0,37	"	2,64	
39	III	12г	37,51	0,59	"	3,28	
40	IV	12д	39,13	0,36	"	0,90	
41	III	12е	36,77	0,29	"	3,48	
42	II	12ж	40,45	0,15	"	3,97	
43	IV	12з	39,37	0,26	"	2,10	
44	I	12и	36,59	7,76	0,15	4,68	
45	IV	12к	38,28	0,17	Не обн.	2,36	

Элементы, вес. %

Zn	Sn	Te	As	Sb	Bi	Pb
6,63	0,09	Не обн.	2,85	26,64	Не обн.	Не обн.
5,53	0,09	То же	4,12	24,78	То же	То же
5,31	0,06	"	4,37	24,97	"	"
4,02	0,11	"	2,77	26,05	"	"
1,07	0,04	"	0,54	30,32	"	"
3,79	0,22	0,06	5,49	21,73	"	"
1,64	0,11	11,17	2,46	11,70	0,87	"
4,08	0,15	Не обн.	4,80	24,05	Не обн.	"
2,59	0,09	То же	2,86	26,35	0,10	"
2,25	0,12	"	4,57	23,85	Не обн.	"
0,20	Не обн.	15,48	3,25	9,44	0,80	"
0,18	0,10	0,57	8,49	17,66	Не обн.	0,17
1,13	0,10	0,39	0,71	24,32	То же	0,41
0,24	Не обн.	15,47	2,27	11,66	0,81	0,21
0,37	0,04	14,71	2,43	11,35	Не обн.	Не обн.
0,78	0,03	14,62	3,59	10,22	То же	То же
0,64	0,04	14,71	3,10	11,98	"	"
5,42	0,24	Не обн.	6,70	19,69	"	"
5,39	Не обн.	0,16	5,96	23,17	0,07	0,18
5,94	То же	Не обн.	1,95	27,81	Не обн.	0,22
6,35	0,07	То же	1,92	28,04	То же	Не обн.
3,42	0,09	"	2,67	26,77	"	То же
2,73	0,09	0,26	3,98	25,08	"	"
2,56	0,09	Не обн.	4,37	23,77	"	"
5,85	0,09	То же	1,51	25,70	"	0,68
5,00	0,06	"	5,03	17,74	"	Не обн.
8,17	0,09	"	3,82	23,93	"	То же
2,32	0,04	6,21	4,99	17,00	"	0,28
5,69	0,13	0,51	1,68	27,23	"	0,21
5,62	0,07	0,52	2,12	26,29	0,42	Не обн.
1,09	Не обн.	13,03	3,35	9,73	0,58	То же
4,92	0,09	Не обн.	5,39	22,79	Не обн.	"
1,00	Не обн.	12,10	Не обн.	17,00	То же	"
2,47	То же	0,24	7,60	18,59	"	"
0,22	0,04	14,77	1,67	13,46	"	"
3,29	0,04	Не обн.	4,87	24,02	"	"
6,28	0,04	То же	8,46	25,12	"	"
4,05	0,14	"	0,36	32,05	"	"
3,58	0,17	"	0,66	32,03	"	"
5,24	0,06	1,34	2,64	25,36	"	"
3,16	0,16	Не обн.	1,58	29,86	"	"
2,42	0,09	1,50	2,85	24,90	"	"
4,43	0,06	Не обн.	2,26	26,02	"	"
1,14	Не обн.	13,48	2,71	11,40	"	"
5,81	0,06	Не обн.	3,73	24,97	"	"

Таблица 4 (продолжение)

Номер п/п	Генера- ция	Номер образца	Элементы, вес. %	Сумма	Формульные коэффициенты
			S		Cu
1	IV	1в	24,91	100,53	9,93
2	IV	42	27,61	102,87	9,58
3	IV	11а	25,88	100,60	9,61
4	III	43	24,99	101,23	10,25
5	II	44	24,48	98,07	10,68
6	III	45	24,86	99,82	9,87
7	I	45а	20,08	98,96	8,58
8	III	45б	25,22	100,98	9,96
9	II	45в	24,99	97,17	9,59
10	II	45г	25,38	100,22	9,84
11	I	46	25,52	100,30	11,75
12	III	46а	26,10	100,24	10,86
13	V	47	27,12	101,19	11,76
14	?	48а	24,39	100,32	11,45
15	?	48б	24,90	98,91	11,61
16	?	48в	24,90	101,57	11,01
17	?	48г	24,91	100,70	11,16
18	IV	48д	35,61	98,10	9,92
19	IV	48е	25,25	101,95	9,96
20	V	48ж	24,90	100,90	9,99
21	IV	49	25,76	101,84	9,37
22	III	49а	25,14	101,09	10,07
23	II	49б	26,07	101,80	9,76
24	II	6б	23,94	99,70	10,28
25	V	6в	24,01	100,70	9,95
26	II	6г	24,68	98,81	9,59
27	IV	6д	24,36	97,10	8,68
28	I	6е	24,73	101,08	10,23
29	IV	96	23,75	100,09	10,33
30	IV	13а	25,32	100,90	10,11
31	I	50	22,90	100,63	9,33
32	IV	50а	25,51	100,92	10,06
33	I	51	25,06	100,86	11,31
34	II	52	25,92	100,98	10,00
35	I	52а	25,57	102,14	11,48
36	III	42а	26,58	102,00	9,79
37	IV	12б	23,82	103,27	9,62
38	III	12в	27,16	103,89	9,34
39	III	12г	26,98	104,86	9,38
40	IV	12д	25,70	100,74	10,08
41	III	12е	24,21	99,50	9,78
42	II	12ж	25,87	102,17	10,21
43	IV	12з	24,80	99,30	10,29
44	I	12и	23,32	101,26	9,75
45	IV	12к	26,66	102,03	9,59

Формульные коэффициенты

Ag	Au	Fe	Zn	Sn	Te	As
0,02		0,31	1,67	0,01	-	0,63
-	-	0,52	1,33	0,01	-	0,86
0,04	-	0,62	1,32	0,01	-	0,95
0,01	-	0,95	1,00	0,02	-	0,60
0,02	-	0,56	0,28	0,01	-	0,12
0,12	-	1,26	0,95	0,03	0,01	1,20
2,17	0,07	2,35	0,46	0,02	1,59	0,60
0,18	-	1,16	1,01	0,02	-	1,04
0,05	-	1,16	0,67	0,01	-	0,65
0,15	-	1,32	0,56	0,02	-	0,99
0,01		0,06	0,05	-	2,00	0,71
0,01	-	0,97	0,04	0,01	0,07	1,30
-	-	0,04	0,27	0,01	0,05	0,16
0,01	0,09	0,32	0,06	-	2,04	0,51
-	0,06	0,14	0,10	0,01	1,94	0,54
0,01	0,19	0,76	0,20	0,01	1,88	0,79
-	0,14	0,32	0,14	0,01	1,92	0,69
-	0,02	0,49	1,36	0,03	-	1,46
0,01	0,02	0,62	1,33	-	0,02	1,28
0,01	-	0,47	1,50	-	-	0,43
0,05	-	0,73	0,58	0,01	-	0,42
0,05	-	1,02	0,86	0,01	-	0,58
0,09	0,01	1,21	0,67	0,01	0,03	0,85
-	0,02	1,22	0,65	0,01	-	0,97
0,12	0,01	0,72	1,50	0,01	-	0,34
0,05	-	2,32	1,23	0,01	-	1,08
0,08	0,02	0,94	2,12	0,01	-	0,86
0,20	0,02	1,20	0,58	0,01	0,80	1,09
0,66	-	0,40	1,46	0,02	0,07	0,38
0,03	-	0,35	1,41	0,01	0,07	0,47
1,28	0,08	2,02	0,28	-	1,74	0,76
0,02	-	0,71	1,21	0,01	-	1,16
0,08	-	0,29	0,26	-	1,54	-
0,09	-	1,45	0,61	-	0,03	1,60
0,08	0,01	0,34	0,06	0,01	1,88	0,36
0,05	-	1,04	0,80	0,01	-	1,03
0,03	-	0,50	1,56	0,01	-	1,84
0,06	-	0,76	0,99	0,02	-	0,08
0,09	-	0,93	0,87	0,02	-	0,14
0,06	-	0,26	1,31	0,01	0,17	0,58
0,04	-	0,05	0,82	0,02	-	0,36
0,02	-	1,14	0,59	0,01	0,19	0,61
0,04	-	0,62	1,13	0,01	-	0,50
1,22	0,01	1,42	0,30	-	1,79	0,61
0,02	-	0,67	1,41	0,01	-	0,79

Таблица 4 (окончание)

Номер п/п	Генера- ция	Номер образца	Формульные коэффициенты			
			Sb	Bi	Pb	S
1	IV	1в	3,61	-	-	12,82
2	IV	42	3,19	-	-	13,51
3	IV	11а	3,33	-	-	13,12
4	III	43	3,48	-	-	12,69
5	II	44	4,26	-	-	13,07
6	III	45	2,91	-	-	12,65
7	I	45а	1,74	0,08	-	11,36
8	III	45б	3,21	-	-	12,77
9	II	45в	3,66	0,01	-	13,19
10	II	45г	3,19	-	-	12,89
11	I	46	1,27	0,06	-	13,09
12	III	46а	2,30	-	0,01	12,92
13	V	47	3,19	-	0,03	13,43
14	?	48а	1,61	0,06	0,02	12,83
15	?	48б	1,57	-	-	13,04
16	?	48в	1,38	-	-	12,78
17	?	48г	1,64	-	-	12,95
18	IV	48д	2,65	-	-	13,07
19	IV	48е	3,06	0,01	0,01	12,68
20	V	48ж	3,77	-	0,02	12,82
21	IV	49	3,74	-	-	13,05
22	III	49а	3,59	-	-	12,82
23	II	49б	3,31	-	-	13,05
24	II	6б	3,24	-	-	12,40
25	V	6в	3,78	-	0,05	12,53
26	II	6г	2,34	-	-	12,38
27	IV	6д	3,34	-	-	12,91
28	I	6е	2,28	-	0,02	12,59
29	IV	9б	3,76	-	0,02	12,46
30	IV	13а	3,55	0,03	-	12,97
31	I	50	1,36	0,05	-	12,13
32	IV	50а	3,02	-	-	12,82
33	I	51	2,26	-	-	12,70
34	II	52	2,44	-	-	12,79
35	I	52а	1,80	-	-	13,00
36	III	42а	3,13	-	-	13,16
37	IV	12б	3,36	-	-	12,08
38	III	12в	4,21	-	-	13,55
39	III	12г	4,19	-	-	13,38
40	IV	12д	3,41	-	-	13,12
41	III	12е	4,15	-	-	12,77
42	II	12ж	3,28	-	-	12,94
43	IV	12з	3,55	-	-	12,86
44	I	12и	1,59	-	-	12,32
45	IV	12к	3,26	-	-	13,24

$\frac{\text{Sb}}{\text{Sb} + \text{As} + \text{Te}} \cdot 100$	$\frac{\text{Cu} + \text{Ag} + \text{Au}}{\text{Fe} + \text{Zn} + \text{Sn}}$	$\frac{\text{Sb} + \text{As} + \text{Te}}{(\pm \text{Bi}, \text{Pb})}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Zn}}$
85	9,95:1,99	4,24	0,19
79	9,58:1,86	4,05	0,39
78	9,65:1,94	4,28	0,47
85	10,25:1,97	4,08	0,95
97	10,70:0,84	4,38	1,99
71	9,99:2,24	4,11	1,33
43	10,82:2,83	4,01	5,17
75	10,14:2,19	4,25	1,14
85	9,64:1,84	4,31	1,73
76	9,99:1,90	4,13	2,35
31	11,75:0,11	4,04	1,20
56	10,87:1,02	4,71	1,28
95	11,76:0,32	3,40	0,15
38	11,54:0,38	4,22	5,33
39	11,61:0,24	4,05	1,40
34	11,20:0,96	4,05	3,80
39	11,30:0,46	4,25	2,29
64	9,94:1,88	4,11	0,36
70	9,98:1,95	4,36	0,47
89	9,99:1,97	4,20	0,31
90	9,42:2,37	4,16	0,49
86	10,12:1,89	4,17	1,19
80	9,86:1,89	4,19	1,80
77	10,30:1,88	4,21	1,87
92	10,07:2,23	4,12	0,48
69	9,64:3,55	3,42	1,87
79	8,78:3,07	4,20	0,44
55	10,45:1,78	4,17	2,07
91	10,43:1,88	4,21	0,27
88	10,14:1,77	4,12	0,25
45	10,69:2,30	3,91	7,13
72	10,08:1,93	4,18	0,58
59	11,39:0,55	3,80	1,11
60	10,09:2,06	4,07	2,38
45	11,57:0,40	4,04	6,27
75	9,84:1,84	4,16	1,31
65	9,65:2,06	5,20	0,32
98	9,40:1,77	4,29	0,76
97	9,47:1,82	4,33	1,07
82	10,14:1,57	4,16	0,20
86	9,82:1,89	4,51	1,29
84	10,23:1,74	4,08	1,92
88	10,33:1,75	4,05	0,55
40	11,00:1,72	3,99	4,79
80	9,61:2,08	4,05	0,48

от ранних к поздним генерациям приводит к закономерному уменьшению величины Fe/Zn отношения в ряду последовательно кристаллизующихся генераций минерала (см. табл. 4, фиг. 2). Характерно, что и сфалериты, ассоциирующие с блеклой рудой V, обладают чрезвычайно низкими ($O_{Op} - O_{n}$ вес. %) содержаниями железа.

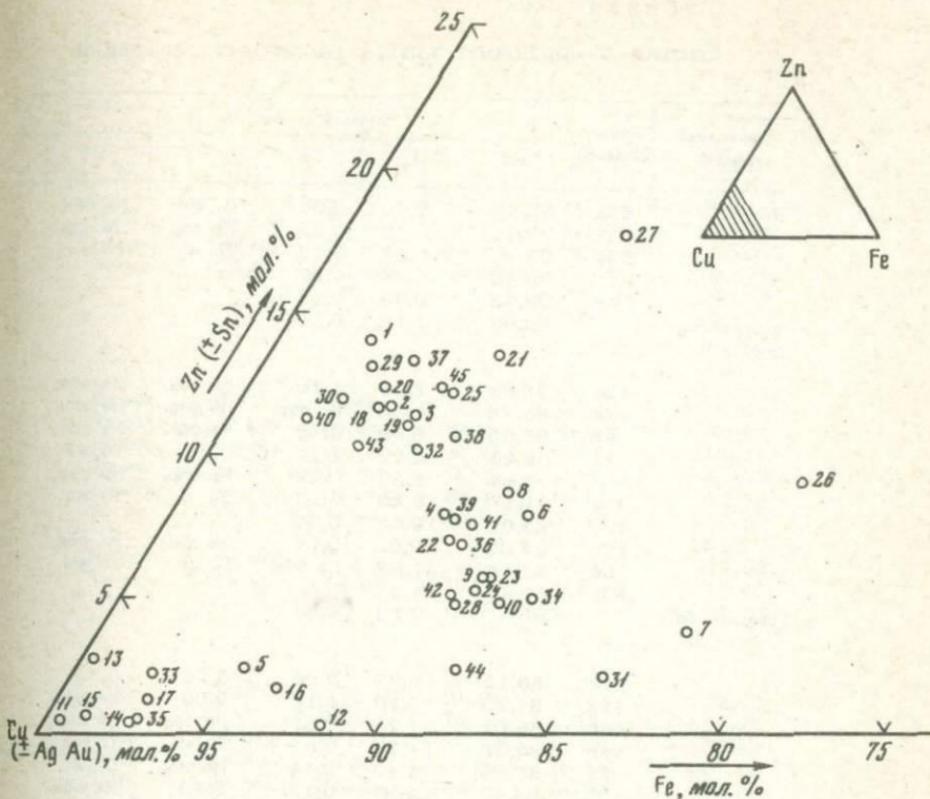
В составе блеклых руд от ранних к поздним генерациям закономерно уменьшаются содержания и таких элементов, как серебро и теллур. Однако в ассоциации с поздними генерациями блеклой руды находятся собственные минералы серебра и теллура (гессит, петцит), т.е. понижение концентраций этих элементов в блеклой руде не может служить признаком обеднения ими гидротермального раствора. Видимо, смена форм нахождения серебра и теллура в поздних ассоциациях блеклорудно-теллуридной стадии определяется изменением термодинамических условий, окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных свойств растворов.

Об изменениях окислительно-восстановительного потенциала минералообразующей среды можно судить по степени окисления таких элементов, обладающих переменной валентностью, как сурьма и теллур. В начальные моменты формирования минеральных ассоциаций блеклорудно-теллуридной стадии сурьма присутствует в фаматините в форме Sb^{5+} , теллур в голдфилдите в виде Te^{4+} . То, что в парагенезисе с ними отсутствуют минералы с анионами сурьмы и теллура указывает на относительно высокий окислительный потенциал в момент отложения голдфилдита и фаматинита. В более поздних минералах этой стадии, которые отлагались вместо голдфилдита и фаматинита, сурьма и теллур имеют другую валентность: Sb^{3+} — в тетраэдрите и халькостибите, Sb^{2-} — в обогащенном сурьмой пирите V, Te^{2-} — в теллуратах золота, серебра и других металлов. Это может свидетельствовать об относительно более восстановительных условиях при отложении указанных минералов.

Рассмотренные факты, как нам представляется, свидетельствуют, что в процессе отложения минеральных ассоциаций блеклорудно-теллуридной стадии закономерно изменялись состав и свойства гидротермального раствора. В поздних порциях раствора возрасла роль сурьмы и цинка, а также (судя по составу минералов поздних парагенезисов) золота, серебра, теллура, свинца и висмута, уменьшилась активность железа, мышьяка и серы. Претерпевали изменения в процессе отложения минералов различных парагенезисов и окислительно-восстановительные свойства раствора.

Самородное золото. Золото в рудах находится в трех основных формах — в виде субмикронных включений в сульфидах, главным образом в пирите II и III генераций, в теллуратах — калаверите, сильваните, костовите, петците и в свободном состоянии в виде разнообразных по морфологии и размерам выделений золото-серебряных сплавов в кварце, сульфидах и теллуратах.

Специальные исследования состава наиболее раннего субмикронного золота I нами не проводились, так как лишь в очень редких случаях удалось наблюдать его относительно крупные, но не выше



Фиг. 3. Состав блеклой руды в координатах Cu-Zn-Fe
цифры соответствуют номерам анализов в табл. 4

1–3 мкм, недоступные для количественного анализа на микрозонде включения в пирите II.

Среди выделений самородного золота, отлагавшихся позже пирита II (в конце II и в основном в III стадию минерализации) выделено золото трех генераций. К более ранней из них, II генерации отнесены мелкие ксеноморфные выделения самородного золота, образующие "сгустковые", радиально-лучистые и почковидные агрегаты, приуроченные к серому метаколлоидному кварцу, развитому в зальбандах ритмически полосчатых кварц-пиритовых прожилков и жил или развивающемуся по обломкам вмещающих пород. Нередко отдельные золотины выполняют интерстиции между зернами раскристаллизованного кварца. Золото II обладает сочным медово-желтым цветом, нередко с красноватым оттенком. Отложение золота этой генерации происходило, вероятно, в конце II (кварц-пиритовой) стадии минерализации при раскристаллизации поликомпонентных гелей. Подобный механизм неоднократно обсуждался исследователями мало-глубинных месторождений [8, 9].

Отложение золота III и IV генераций происходило в течение III

Таблица 5

Состав самородного золота различных генераций

Генерация золота	Номер образца	Элементы, вес. %				
		Au	Ag	Cu	Fe	Pb
II	43а	95,58	2,60	0,06	Не обн.	Не обн.
	53	99,52	0,78	0,22	Не опр.	Не опр.
	53а	99,40	0,68	0,17	То же	То же
	54	99,55	0,88	0,07	"	"
	54а	99,39	0,68	0,13	"	"
среднее по золоту II		98,69	1,12	0,13		
III	43б	89,68	8,58	1,10	Не обн.	Не обн.
	47а	88,48	11,38	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	6ж	90,09	8,68	0,38	Не обн.	Не обн.
	76	89,98	4,07	1,71	0,84	То же
	55	90,89	8,80	0,09	Не опр.	Не опр.
	55а	94,17	6,20	0,13	То же	То же
	56	89,61	10,64	0,03	"	"
	10б	87,62	9,88	0,04	Не обн.	Не обн.
	10в	87,58	11,68	Не обн.	То же	То же
	10г	87,63	11,35	"	"	"
среднее по золоту III		99,57	9,13	0,35		
IV	44а	88,12	8,93	2,05	0,26	0,76
	45д	84,88	13,10	1,16	0,09	Не обн.
	46б	86,02	14,29	0,51	Не опр.	Не опр.
	46в	86,51	14,27	0,62	То же	То же
	6з	85,83	11,43	0,44	Не обн.	0,12
	10д	84,40	12,87	0,12	1,10	Не обн.
	10к	86,22	11,72	0,78	0,13	То же
	57	82,72	15,34	Не обн.	0,86	"
	57а	80,12	17,46	То же	1,02	"
среднее по золоту IV		84,98	13,27	0,63		

стадии минерализации. Золото III ассоциирует в основном с теллуридами — сильванитом, калаверитом, костовитом и главным образом алтaitом. Представлено оно округлыми и ксеноморфными выделениями. В золото-теллуридных срастаниях, помимо перечисленных теллуридов, отмечаются в некоторых случаях колорадоит, теллуро-висмутит, халькопирит, марказит. Обычно агрегаты этих минералов цементируют раздробленные зерна пирита, корродируют и замещают их, в виде прожилков проникают в блеклую руду. Наблюдались также тонкие золото-алтaitовые прожилки, пересекающие выделения калаверита и костовита. Иногда с золотом III ассоциирует висмутин.

Для золота IV генерации, ассоциирующего с халькопиритом, галенитом, гесситом, петцитом, иногда сфалеритом, характерны совместные с этими минералами прожилковидные выделения в блеклой руде, пирите, кварце. Нередко оно представлено мелкими овальными включениями в халькопирите, галените, блеклой руде. Ассо-

Элементы, вес. %					Сумма
Bi	Sb	As	Te	S	
Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,04	0,06	98,34
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	100,52
То же	То же	То же	То же	То же	100,25
					100,50
					100,20
Не обн.	0,92	Не обн.	0,32	0,93	101,53
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	99,87
Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,89	100,04
То же	То же	То же	0,12	0,85	97,57
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	99,78
То же	То же	То же	То же	То же	100,50
					100,27
Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,17	0,48	98,19
То же	То же	То же	0,27	0,23	99,76
			0,27	0,21	99,46
0,36	0,56	0,35	Не обн.	1,17	102,55
Не обн.	0,41	Не обн.	То же	1,63	101,27
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	100,82
То же	То же	То же	То же	То же	101,40
0,09	Не обн.	Не обн.	0,24	0,73	98,88
Не обн.	То же	То же	Не обн.	1,31	99,80
То же	0,99		0,22	1,16	101,00
	Не обн.		0,07	1,62	100,61
	То же		0,13	1,80	100,53

циация минералов с золотом IV генерации является одной из поздних среди парагенезисов блеклорудно-теллуридной стадии минерализации.

На верхних горизонтах рудных тел часто встречаются овальные и ксеноморфные включения самородного золота в халькозине и ковеллине, развивающихся по халькопириту и блеклой руде.. Образование этой ассоциации происходило, вероятно, на стадии гипергенных преобразований первичных руд.

Изучение на микрозонде состава 24 золотин, представляющих II, III и IV генерации самородного золота показало, что все они характеризуются высокой (801-995) пробой. Из приведенных в табл. 5 анализов видно, что проба самородного золота последовательно уменьшается от ранней (956-995) к поздней (801-881) генерации. Соответственно увеличивается в них содержание серебра и меди.

Характерной особенностью золота II является отсутствие в его

составе существенных концентраций других элементов. Это может быть связано с относительной бедностью ими растворов, отложивших минералы кварц-пиритовой стадии минерализации. В золоте III, и особенно IV генераций, обнаружены значительные содержания сурьмы, теллура, серы, иногда висмута, свинца и железа – элементов, характерных для блеклорудно-теллуридной стадии. Пробность золота III варьирует от 876 до 942. Замечено, что минимальной пробой обладает золото, ассоциирующее с висмутином, максимальной – находящееся в срастаниях с калаверитом, сильванитом и коститом. Для золота III, ассоциирующего с алтантом, характерны промежуточные значения пробы – от 885 до 909.

В самородном золоте IV генерации установлены самые значительные колебания пробности – от 801 до 881 и высокая дисперсия содержаний меди – от менее 0,02 до 2,05 вес.%. Золото IV, образующее совместные с халькопиритом прожилки в блеклой руде, имеет высокую пробность (862–881), ассоциирующее с галенитом и гесситом – минимальную (801–827). Золото IV, находящееся в срастаниях с халькопиритом, петцитом и галенитом, характеризуется промежуточными значениями пробы (844–858). Следует также добавить, что максимальные количества серебра установлены в золоте, ассоциирующем с галенитом и гесситом, а меди – в его выделениях, ассоциирующих с халькопиритом.

Общее снижение пробности золота от ранних к поздним генерациям, установленное в трубообразных рудных телах, характерно и для других золоторудных месторождений. Так, В.Г. Моисеенко [4] описывает подобную закономерность в золоторудных месторождениях Верхнего Приамурья. А. Ричи [14], изучая состав самородного золота месторождения Глен-Уилс в Австралии установил, что раннее золото, ассоциирующее с пиритом, имеет пробу 900, более поздняя его генерация, находящаяся в ассоциации с тетраэдритом и буланжеритом, обладает более низкой пробой (800). Имеется и ряд других примеров понижения пробности в поздних генерациях золота [5, 10]. Однако в некоторых месторождениях может наблюдаться и обратная закономерность [4, 5].

Понижение пробности в ходе процесса минералообразования на месторождении Верхнего Приамурья В.Г. Моисеенко [4] связывает с падением температуры, в результате чего менялись Eh, pH и состав раствора.

Влиянием этих причин, вероятно, следует объяснить и установленные закономерности изменения состава самородного золота в трубообразных рудных телах. Не располагая в настоящее время надежными данными о температурном режиме формирования сменяющихся последовательно минеральных ассоциаций, можно тем не менее утверждать, что отложение минералов поздних стадий протекало при более низких температурах. Об этом свидетельствуют как состав поздних парагенезисов минералов, так и то, что отсутствуют признаки термального воздействия более поздних ассоциаций минералов на агрегаты минералов ранних стадий минерализации.

ВЫВОДЫ

1. Изучение минералогии, парагенетических ассоциаций, соотношений минералов и их агрегатов позволило выделить четыре стадии формирования сложных полиминеральных и многокомпонентных руд трубообразных тел: I – пирит–серицит–кварцевую, II – кварц–пиритовую, III – блеклорудно–теллуридную и IV – кварц–карбонат–баритовую.

Методами количественных химико–спектрального и рентгено–спектрального анализов выявлены особенности состава разновременных генераций пирита, блеклой руды и самородного золота, установлены характерные для каждой из них содержания основных и примесных элементов и величины их отношений, а также закономерности изменения состава этих минералов в разные стадии минерализации.

2. Для наиболее раннего пирита I (пирит–серицит–кварцевая стадия) типичны низкие концентрации золота, селена, мышьяка, сурьмы, меди, никеля и кобальта; преобладание мышьяка над сурьмой и кобальта над никелем. В пиритах кварц–пиритовой стадии содержания золота, меди и селена возрастают, увеличивается величина отношений Sb/As и Ni/Co. Более поздние пириты блеклорудно–теллуридной стадии представлены разновидностями, содержащими повышенные количества мышьяка (пирит IV) и сурьмы (пирит V). Изменение концентраций элементов–примесей в пиритах разновременных генераций обусловлено эволюцией состава гидротермального раствора с обогащением его более поздних порций золотом, медью, селеном, мышьяком и сурьмой.

3. Главный минерал III стадии минерализации блеклая руда имеет широкие вариации состава, закономерно изменяющегося во времени. Наиболее ранняя блеклая руда I, ассоциирующая с фаматинитом, представлена теллуристой разновидностью (голдфилдитом), содержащей значительные количества серебра и железа. В последовательно отлагавшихся II, III, IV и V генерациях минерала установлено закономерное снижение концентраций серебра, железа, теллура, мышьяка и увеличение содержаний цинка и сурьмы. В ассоциации с поздними безтеллуристыми генерациями минерала находятся разнообразные теллуриды золота, серебра и других металлов, что свидетельствует об изменении окислительно–восстановительных условий (Sb^{5+} в фаматините – Sb^{3+} в блеклой руде – Sb^{2+} в пирите, Te^{4+} в голдфилдите – Te^{2+} в теллуридах) минералообразующей среды в процессе формирования ассоциаций блеклорудно–теллуридной стадии.

4. Отложение разнообразных по морфологии и размерам выделений самородного золота происходило во II (золото I и II) и III (золото III и IV) стадии минерализации. Выявлено закономерное снижение пробности самородного золота от ранних к поздним его генерациям, обогащение позднего золота медью, железом, теллуром, сурьмой и другими элементами, характерными для минерализации блеклорудно–теллуридной стадии. Понижение пробности золота из поздних парагенезисов обусловлено, вероятно, более низкими температурами их формирования.

5. Комплексное изучение рудной минерализации трубообразных тел позволило установить, что она сформирована в результате длительного и сложного многостадийного процесса, который характеризовался закономерными изменениями состава, окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных свойств минералообразующей среды и протекал при снижении температуры. Отложение минералов I стадии происходило из относительно бедных рудными компонентами растворов в основном путем метасоматического замещения вмещающих пород. Минеральные ассоциации II и III стадий отлагались из растворов, обогащенных золотом, серебром, медью, селеном, теллуром, сурьмой, мышьяком и другими рудными элементами при значительных вариациях окислительно-восстановительного потенциала раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Очерки структурной минералогии. - Минерал. сб. Львов. ун-та, 1965, № 9.
2. Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат, 1958.
3. Годовиков А.А., Ильяшева Н.А. Особенности химического состава блеклых руд. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 5.
4. Моисеенко В.Г. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М.: Наука, 1977.
5. Николаева Л.А. Генетические особенности самородного золота как критерии при поиске и оценке руд и россыпей. М.: Недра, 1978.
6. Назаренко Л.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971.
7. Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Г. Новый изоморфный ряд в группе блеклых руд. - Зап. Всесоюз. Минер. с-ва. 1978, вып. 1.
8. Новгородова М.И., Петровская Н.В., Фролова К.Е. О тонкодисперсном золоте в эндогенных рудах. - В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1978.
9. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
10. Петровская Н.В. О понятии парагенетическая минеральная ассоциация. - Геол. рудн. месторожд., 1967, № 2.
11. Сахарова М.С. О зависимости химического состава блеклых руд от условий рудообразования. - В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966.
12. Цепин А.И., Боронихин В.А. Программа HP-1. Статистическая обработка результатов измерения и расчета поправок при количественном рентгено-спектральном микроанализе для ЭКВМ "Hewlett-Packard". - Тр. ЦНИГРИ, 1978, вып. 135.
13. Шадлун Т.Н., Добровольская М.Г. Критерии выделения минеральных парагенезисов и использование их при изучении свинцово-цинковых и колчеданных месторождений. - В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974.
14. Richie A.C. Criteria used in assessing evidence for or against polyasendent mineralizing solution in some Australian ore deposits. - В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. т. 1. Прага, 1963.

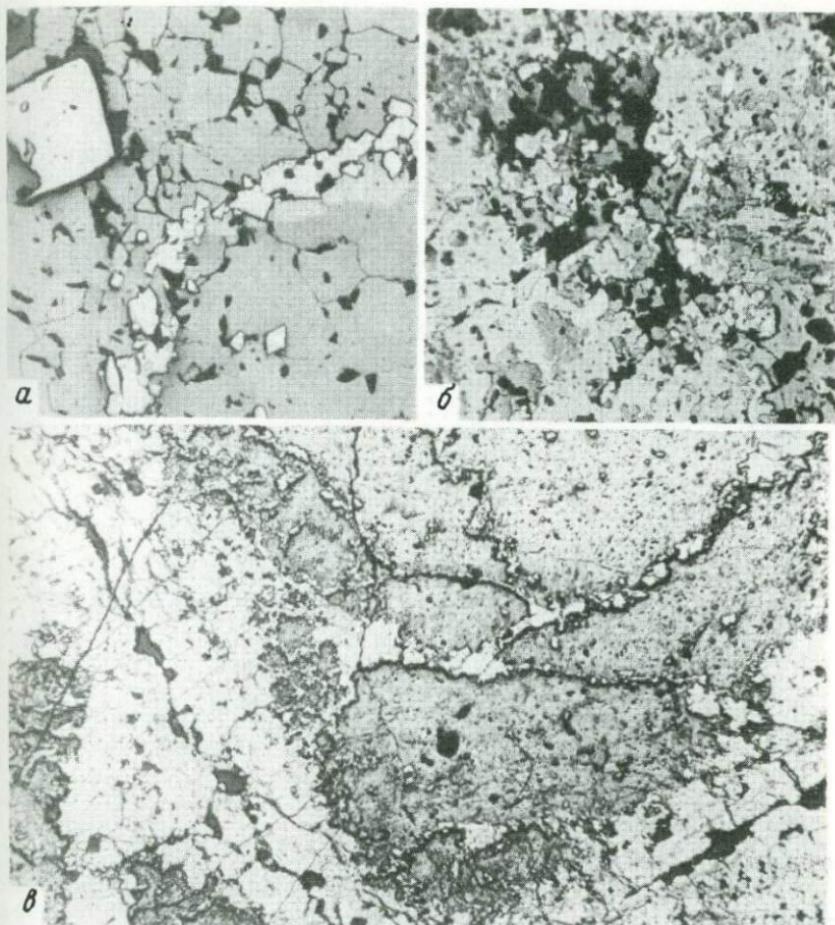


Таблица I.

a — метакристаллы и тонкие цепочки- прожилки пирита (белое) среди паналлотриоморфно-зернистой массы пирротина (серое); обр. 685/0-70, в отраженном свете, увел. 200; *б* — "островки" пирротина (серое) среди пирита (белое), заместившего в разной степени зерна пирротина с их периферии; обр. 101/0-70, в отраженном свете, увел. 50; *в* — тонкие прожилки пирита (белое) ответвляются от более крупных жилок его, заместивших часть пирротиновой массы (серое); обр. 675/0-70; в отраженном свете, увел. 11

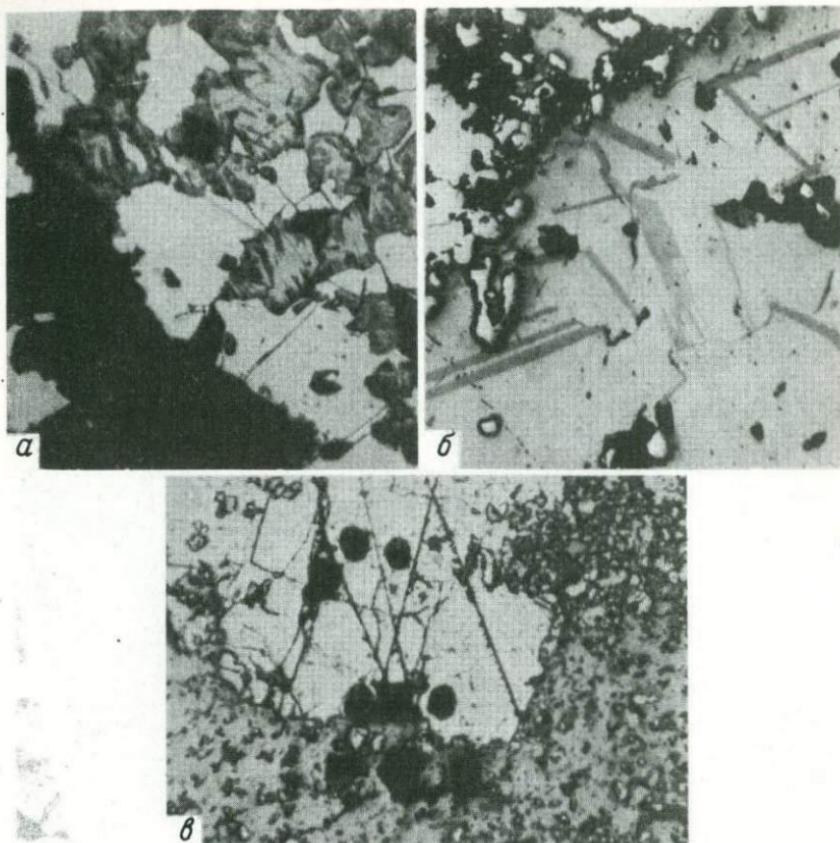


Таблица II.

a – бахромчатые каемки из пластинок моноклинного пирротина (серое) вокруг неправильных зерен халькопирита (белое) среди гексагонального пирротина (светло-серое); темное –нерудные минералы; обр. 13/0-70; в отраженном свете, под магнитной сусpenзией, увел. 320; *б* – пластинчатые включения кубанита (серое) среди халькопирита (светло-серое); белое с рельефом – пирит, темное –нерудные минералы и выбоины; обр. 795/0-70, в отраженном свете, увел. 200; *в* – типичное размещение кратеров лазерного поражения (черные окружные дырки) в середине и у краев зерна пирита (белое) и в примыкающей массе зерен пирротина (серое); обр. 548/0-70, в отраженном свете, увел. 63.

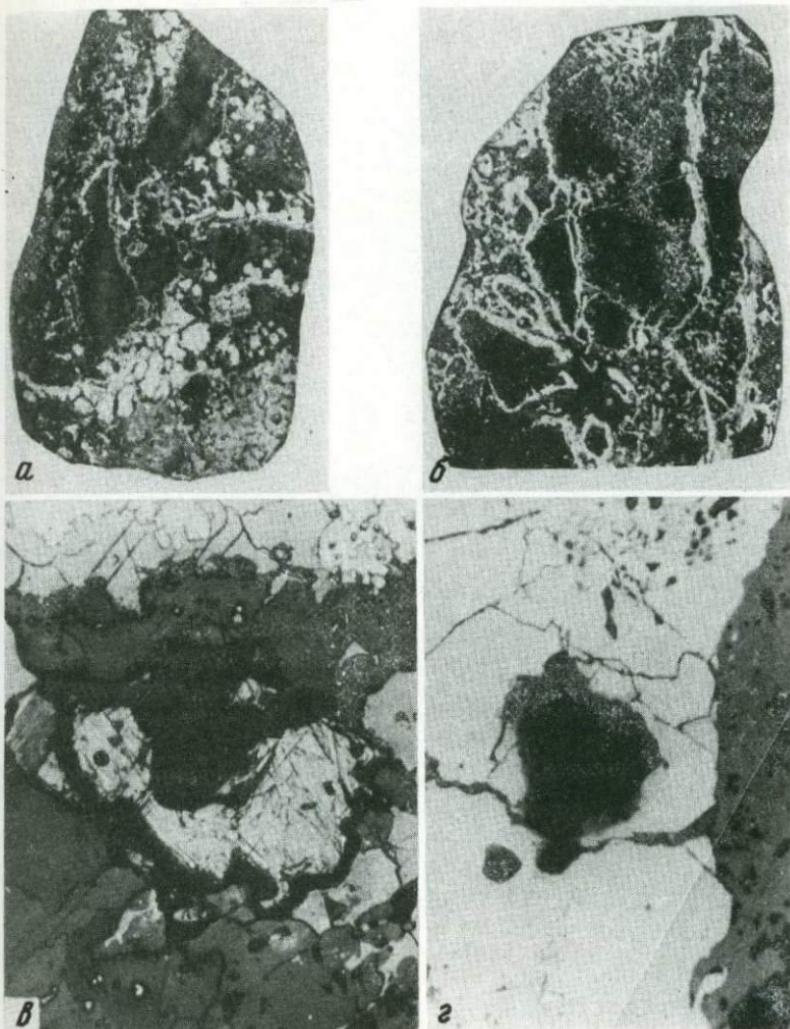


Таблица I. Прожилково-вкрапленная и брекчиевидная текстуры руд; полир. штуфы, натур. вел.

а - пирит-галенит-сфалеритовая руда, б - пирит-халькопиритовая руда.

Характер кратера от лазерного луча (черное); полир. шлиф, кратер в борните; увел. 100; в - кратер в пирите; увел. 160

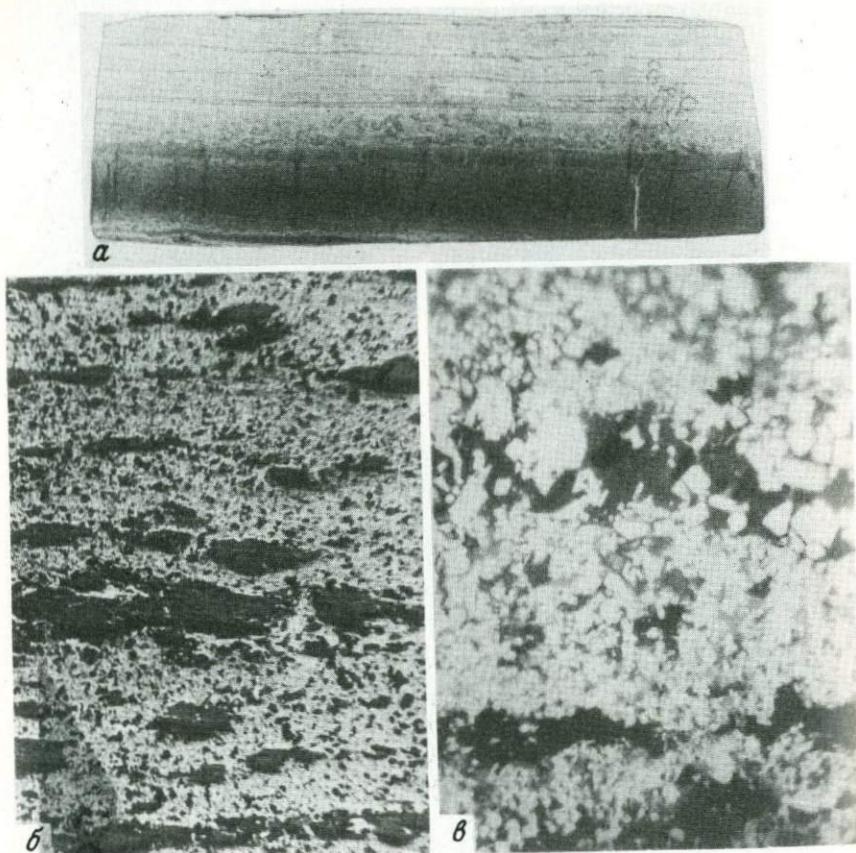
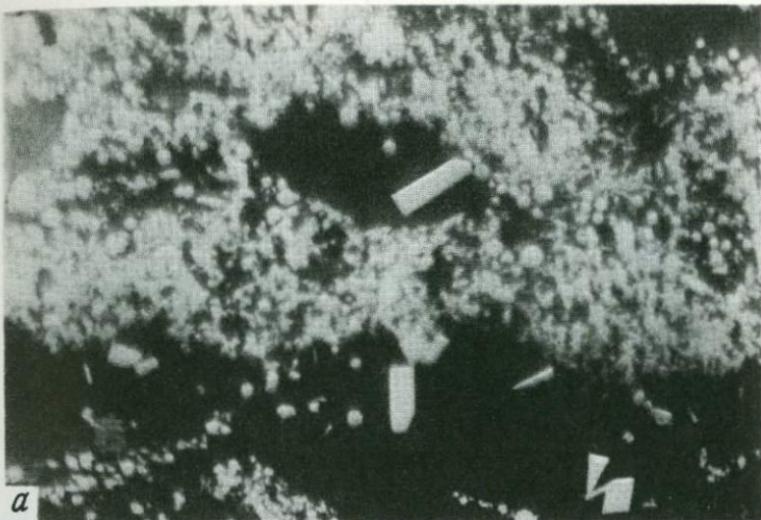
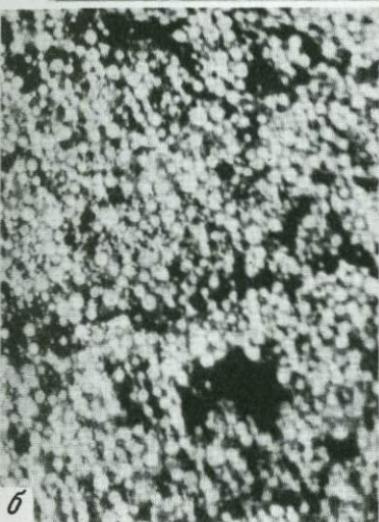


Таблица I. Слоистые текстуры и микротекстуры руд месторождения Санта-Люсия (Куба)

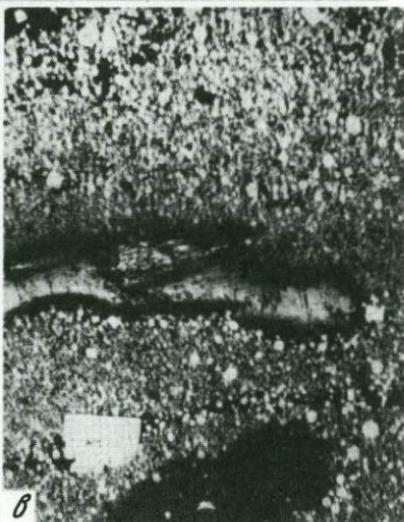
а - ритмично-слоистая сульфидная руда: видны прослои, обогащенные дисульфидами железа (светлые) и с преобладанием глинистых минералов и карбонатов (темные); полир. штифт, натур. вел.; б - тонкодисперсные агрегаты дисульфидов железа (светлое), содержащие тонкие прерывистые линзовидные слойки нерудных минералов (темное); полир. штифт, увел. 40; в - тонкое срастание дисульфида железа (светлое) с ванадием (серое), черное - нерудные минералы; полир. штифт, увел. 320



a



b



c

Таблица II. Структурные особенности агрегатов в ритмично-слоистой руде

a – пластинчатые и копьевидные кристаллические зерна пирита, марказита (белое) среди карбоната (черное) и скопления тонкоглобулярного лирита с сфалеритом (светло-серое); полир. шлиф, увел. 320; *b* – тонкоглобулярный пирит (светлое) и дисперсный дисульфид в цементе глинистых минералов; полир. шлиф, увел. 320; *c* – тонкое линзовидное обособление галенита (рельефное) и более крупные выделения сфалерита (темное) в тонкодисперсной глобулярной массе дисульфидов железа (светлая масса), увел. 165

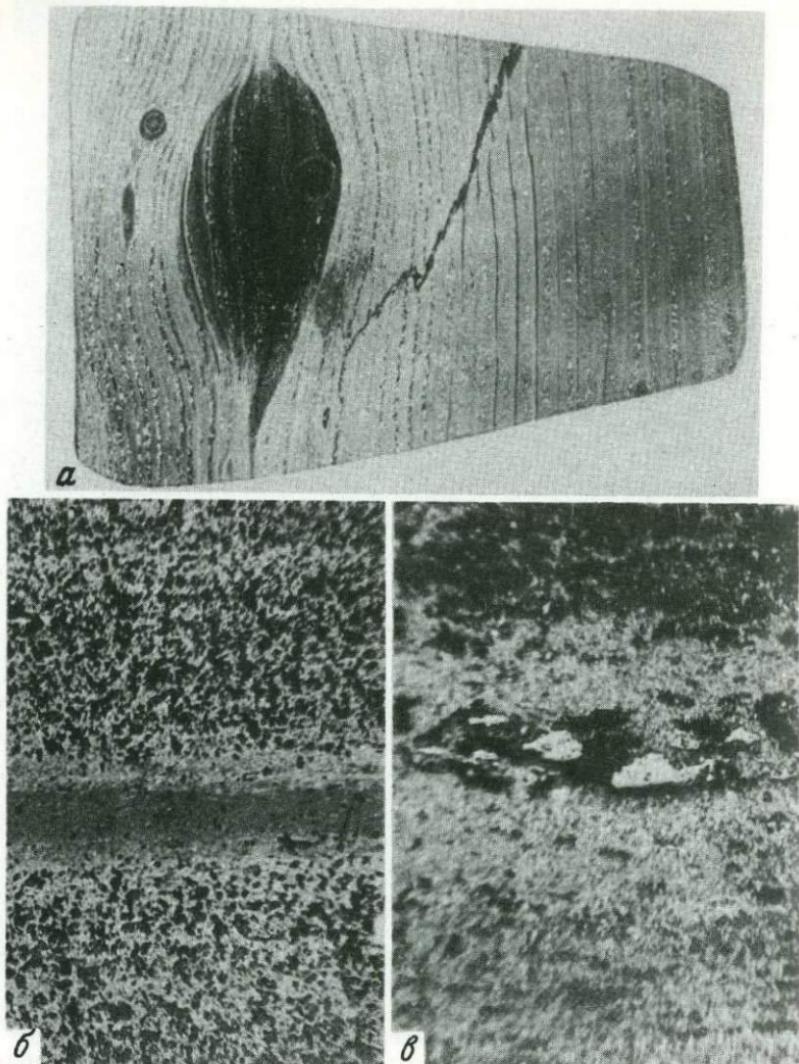


Таблица III. Признаки собирательной кристаллизации в процессе диагенеза слоистой руды

а – ритмично-слоистая карбонат–сфалерит–пирит–марказитовая руда с диагенетическими конкрециями сидерита с сфалеритом; полир. штупф, натур, увел.; *б, в* – детали штупфа, показывающие обособление сульфидов цинка и свинца в массе дисульфидов железа: *б* – прослоек сфалерита (серое) в центре, увел. 40, *в* – прослоек обогащенный галенитом (белое) в центре, увел. 20

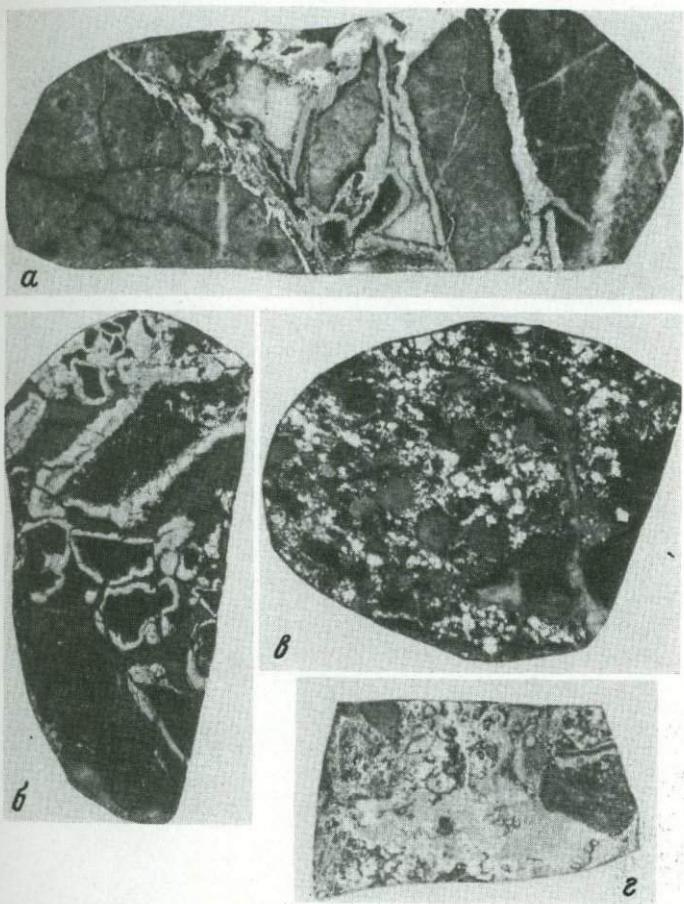
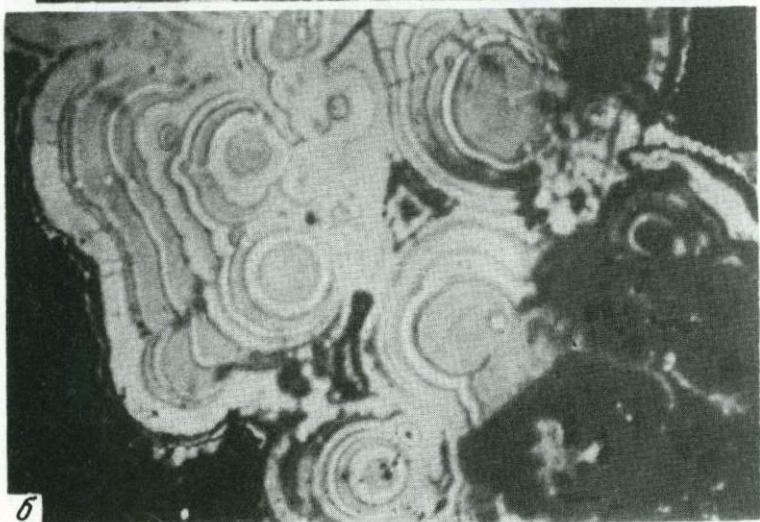


Таблица IV. Текстуры руд месторождения Учкулач (Узбекистан);
полир. штуфы, натур. вел.

a – каймы и прожилки сфалерита в брекчированной карбонатной породе; в полостях кальцит (белое); *б* – обломки брекчированной карбонатной породы крастифицированы каймами дисульфидов железа и сцементированы баритом и кальцитом; *γ* – вкрапленность пирита, сфалерита и галенита в карбонатной породе; *δ* – почти сплошная пятнистая руда, богатая сфалеритом



a



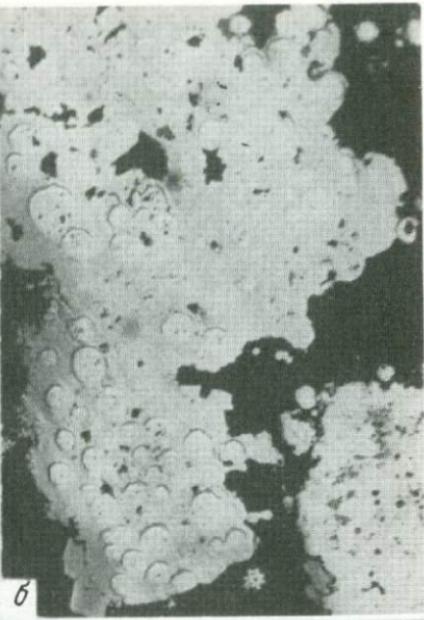
b

Таблица V. Колломорфно-зональные микротекстуры

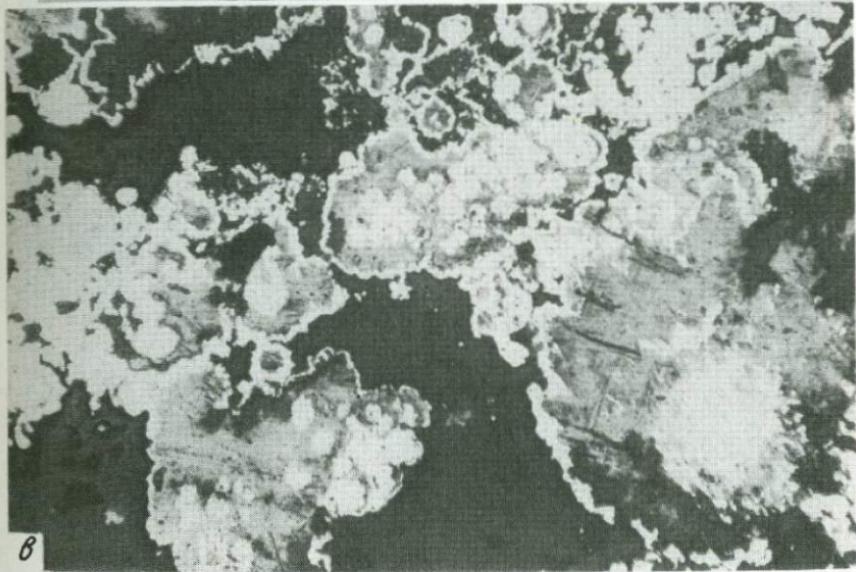
a – чередование зон сфалерита (серое) и галенита (белое), черное – идиоморфный кальцит, увел. 125 *б* – почковидный агрегат тонкодисперсного концентрически зонального дисульфида железа (белое) замещается халькопиритом (серые широкие зоны) и сфалеритом (темно-серые тонкие зоны), последний образует также обособленные выделения (в правом нижнем углу), увел. 220



а



б



в

Таблица VI. Замещение сфалеритом, халькопиритом, борнитом, колломорфных дисульфидов железа; полир. шлифы

а – отложение карбоната (черное), сфалерита (серое), галенита и халькопирита (светлое) по границам зон колломорфного дисульфида железа, увел. 200; б – тонкодисперсный дисульфид железа, цементирующий глобулы пирита (светлое), замещается халькопиритом, черное – карбонат, увел. 160; в – колломорфный пирит (белое) замещается борнитом (темно-серое) и карбонатом (черное), увел. 160

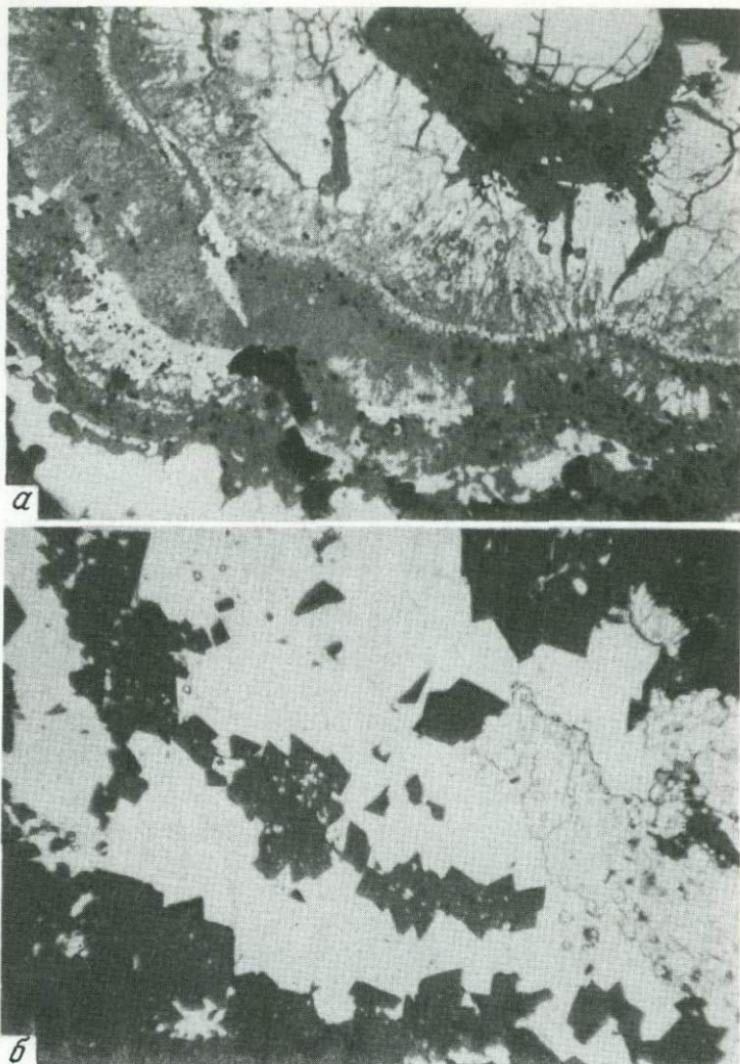
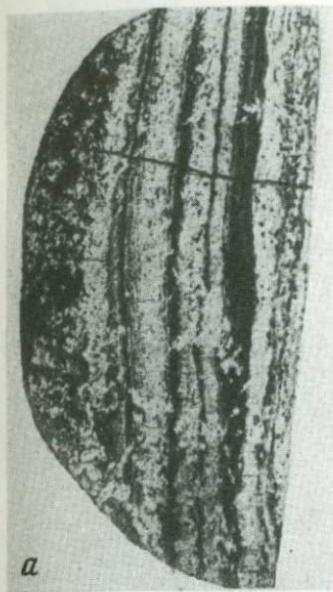
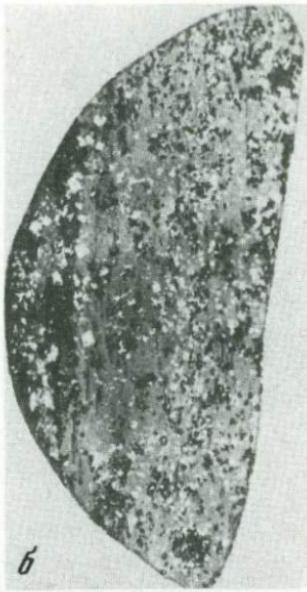


Таблица VII. Микротекстуры замещения и выполнения полостей
 а - колломорфно-зональный дисульфид железа (светлое) замещается сфалеритом (серое) по густой сети тонких трещин усыхания; внизу слева галенит (белое), увел. 125; б - заполнение полости и цементация идиоморфных зерен перекристаллизованного карбоната (черное) галенитом (белое), увел. 125



а



б



в



г

Таблица VIII. Текстуры руд различных минеральных типов Холдинского месторождения (Северное Прибайкалье); полир. штуфы, натур. вел.

а - реликтово-слоистая, серноколчеданная; б - массивная, пирит-сфалеритовая; в - полосчатая, пирит-сфалеритовая; г - вкрапленно-прожилковая, пирит-пирротиновая

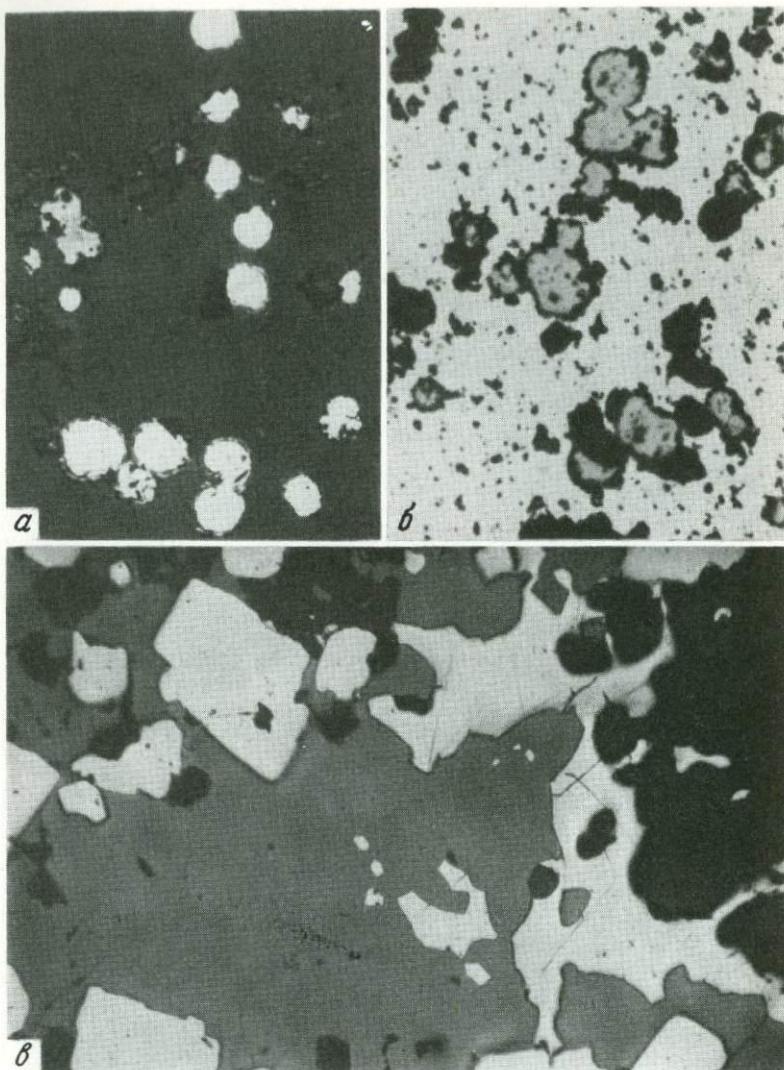


Таблица IX. Глобулярные и метасоматические формы выделения сульфидов

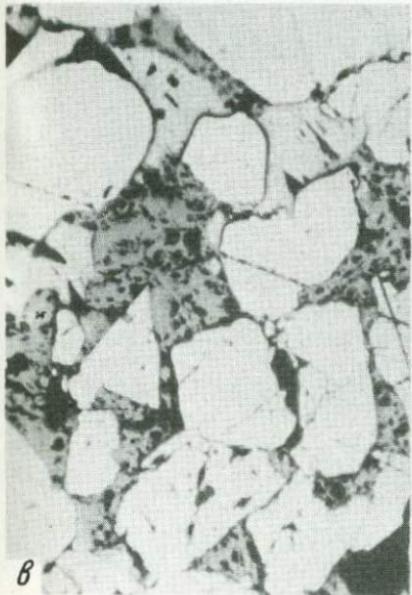
a – глобулы пирита (белое) с тонкой каемкой графитизированного углеродистого вещества в кварце, увел. 400; *б* – порфиробласт пирита (светлое) с включениями глобулль сфалерита (серое) и кварца (черное), увел. 680; *в* – идиоморфные зерна пирита (светлое) и крупные выделения сфалерита (серое) корродируются галенитом (белое), увел. 100



а



б



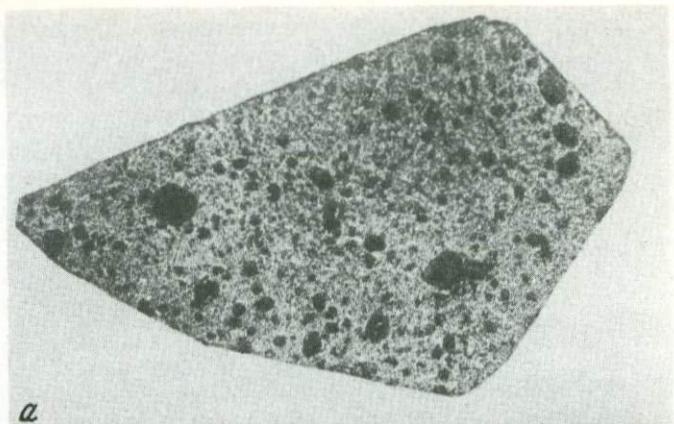
в



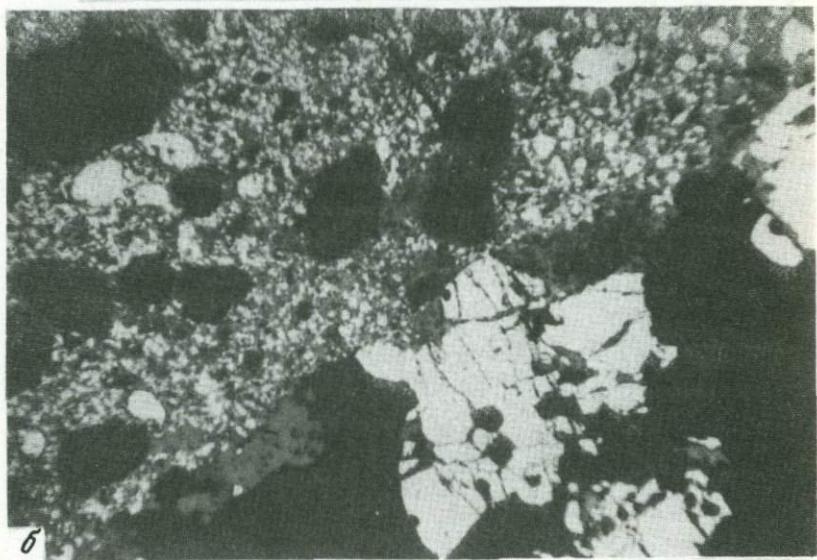
г

Таблица X. Структуры перекристаллизации и катаклаза агрегатов пирита, белое – пирит, серое – сфалерит, темное – кварц

а – ориентированная, увел. 40; б – гранобластовая, увел. 100;
в, г – дробления, увел. 40 и 100 соответственно



a



б

Таблица XI. "Шариковая" руда

a – окружные выделения кварца (черное) заключены в тонкозернистой сфалерит–пиритовой массе, натур. вел. (по Г.В. Ручкину);
б – мILONИТИЗИРОВАННЫЙ КВАРЦ–ПИРИТ–СФАЛЕРИТОВЫЙ АГРЕГАТ СЕЧЕТ КРУПНЫЕ ТРЕЩИНОВАТЫЕ ЗЕРНА БОЛЕЕ РАННЕГО ПИРИТА (БЕЛОЕ), ЧЕРНОЕ – КВАРЦ, УВЕЛ. 50

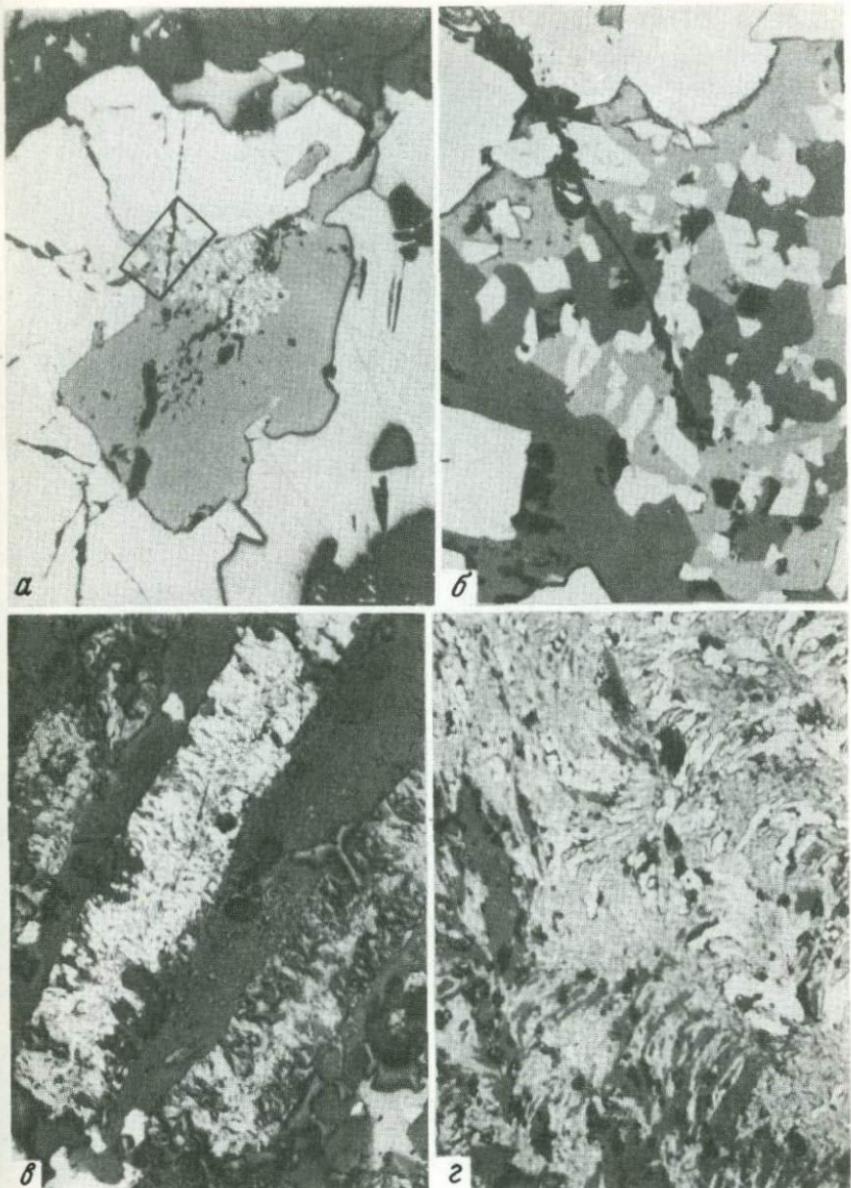


Таблица XII. Тонкие срастания минералов

а – разложенная блеклая руда (мелкая рябь в центре) в сфалерите (серое) на границе с пиритом (белое), увел. 63; б – фрагмент "а" – срастание тетраэдрита (серое), сфалерита (темное) и арсенопирита (белое), увел. 500; γ – графитовое вещество с сульфидами, увел. 500; ι – фрагмент "в", увел. 250

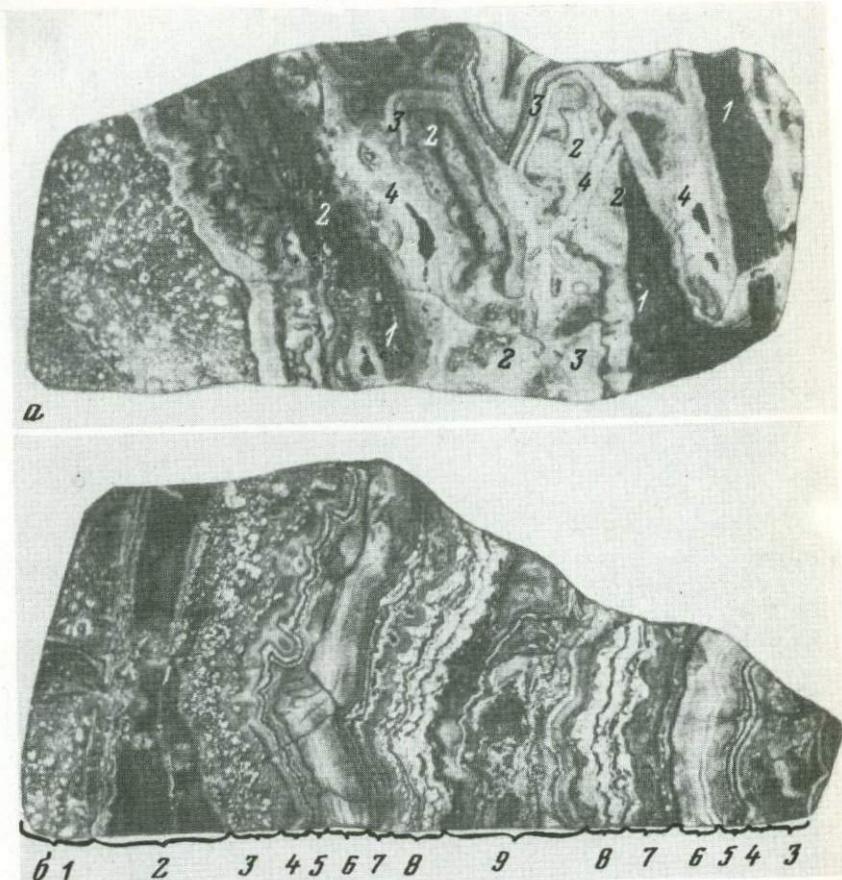


Таблица I. Брекчиявидная и ритмично-полосчатая текстуры руд, полир. штупф, 1/2 натур. вел.

a - 1 - андезитовый порфирит, 2-4 - кварц; 2 - метасоматический, 3 - тонко-ритмичный, 4 - белый мелкозернистый; ярко-белое - пирит; б - 1 - андезитовый порфирит; 2 - метасоматический кварц; 3 - кварц-пиритовый агрегат; 4 - тонко-ритмичный халцедоновидный кварц; 5 - полоска пирита; 6 - полосчатый кварц; 7 - полоска "ажурного" тонкозернистого пирита в халцедоновидном кварце; 8 - агрегат кварца, пирита и блеклой руды; 9 - агрегаты блеклой руды и фаматинита в тонкозернистом кварце

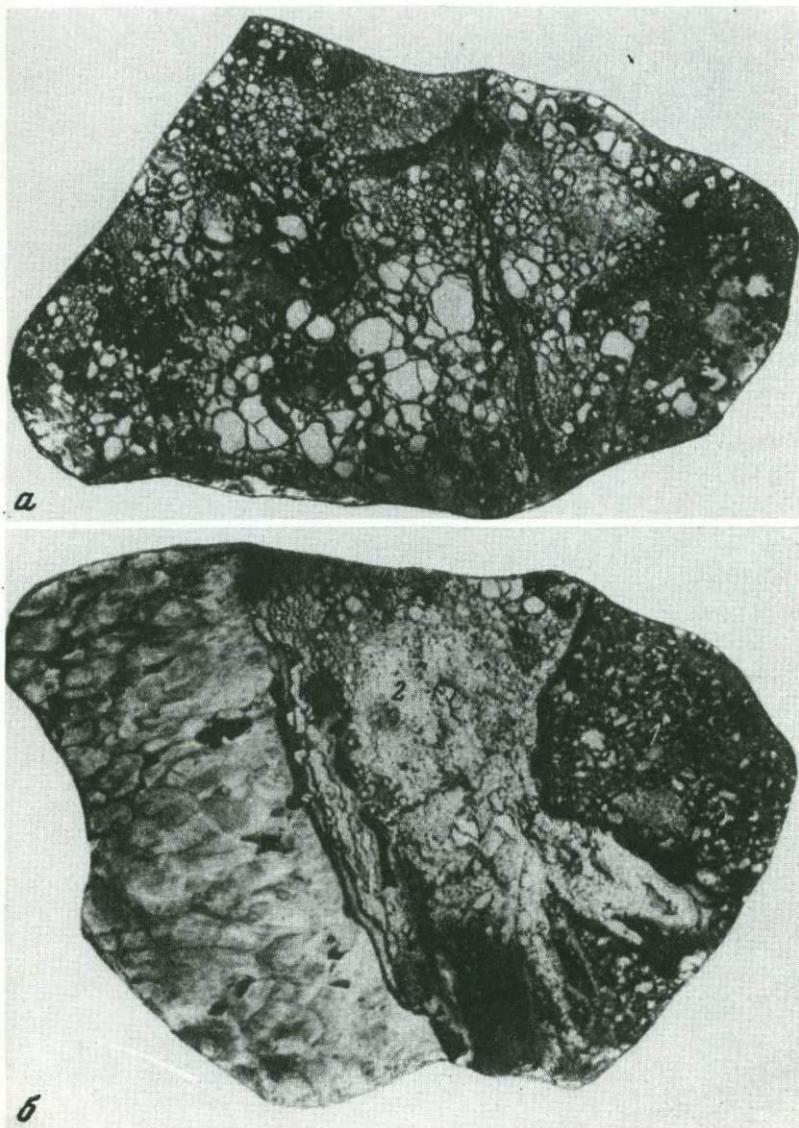


Таблица II. Текстуры кварц-пиритовых агрегатов
 а - катааклаз и дезинтеграция крупнозернистого пирита (светлое) зернистым кварцем; полир. штуф., 3/4 натур. вел; б - замещение андезитового порфирита (1) кварц-пиритовым агрегатом (2); слева крупнозернистый аметистовидный кварц; полир. штуф, 1/2 натур. вел.



Таблица III. Кварц-пиритовые агрегаты, образовавшиеся путем замещения андезитовых порфиритов

1 – андезитовый порфирит, 2 – фестончатые полоски крупнозернистого пирита, 3 – агрегат мелкозернистого пирита и кварца, 4 – белый зернистый кварц; полир. штуф., 1/2 натур. вел.

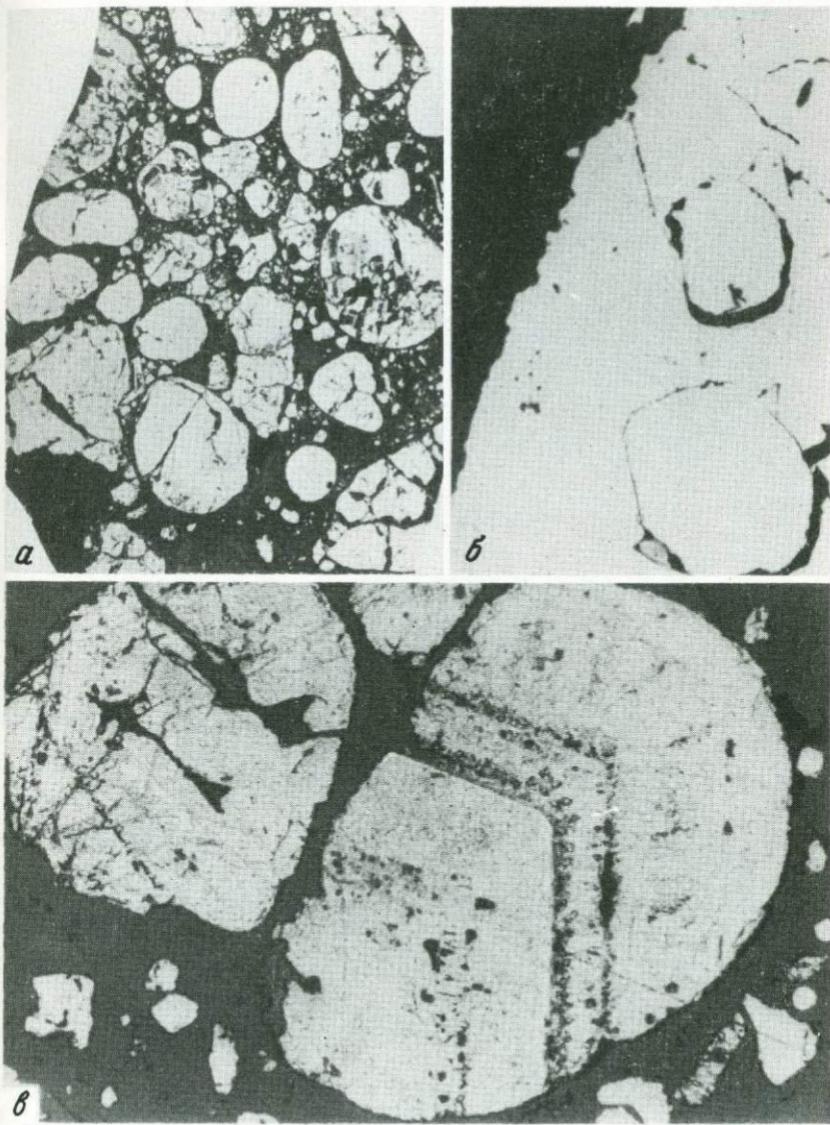
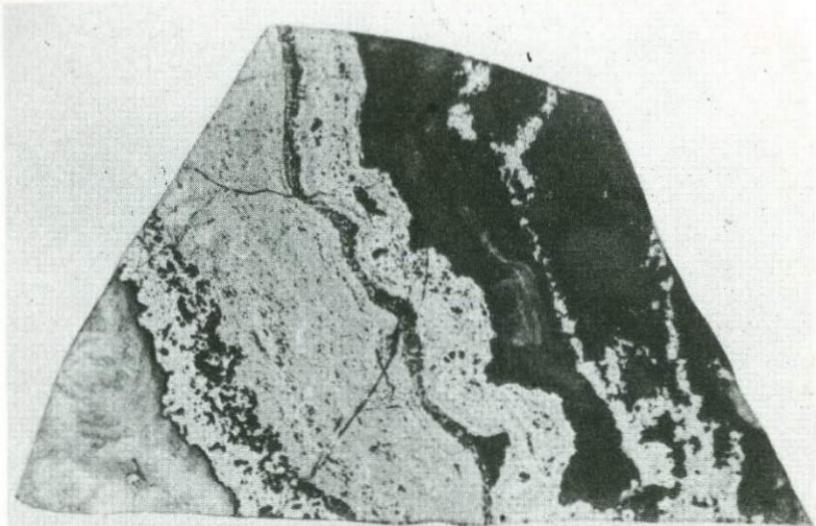
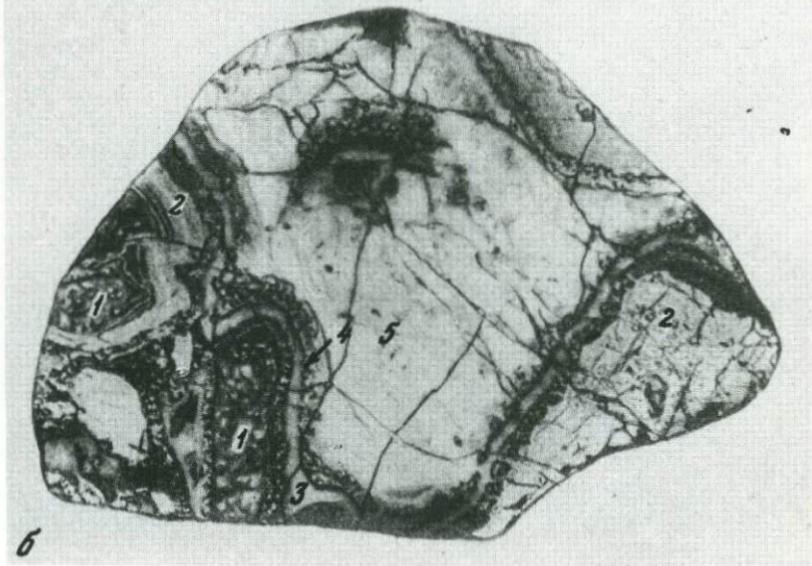


Таблица IV. Агрегаты овощных зерен пирита

a – выделения пирита различной морфологии, скементированные кварцем (темно-серое), увел. 5; *б* – сферические трещины в крупном зерне пирита, черное – кварц; увел. 40; *в* – зональное строение овоща пирита, выявленное структурным травлением, увел. 40



a



b

Таблица V. Соотношение массивных агрегатов блеклой руды и фаматинита с обломками андезитового порфирита

a – полосчатые агрегаты блеклой руды и фаматинита в кварце; полир. шлиф, увел. 1,5; *b* – обломки андезитового порфирита замещаются блеклой рудой, 1 – андезитовый порфирит; 2 – агрегаты блеклой руды и фаматинита; 3 – тонко-ритмичный халцедоновидный кварц; 4 – полоска пирита с зернистым кварцем; 5 – тонкозернистый "фарфоровидный" кварц; полир. штуф., 3/4 натур. вел.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
А.Д. Генкин, И.В. Басалаева, М.Г. Добровольская, Л.П. Но- сик, О.Н. Заозерина, Р.В. Кортман, В.Д. Сидельникова, Н.В. Тронева, Т.Н. Шадлун. Распределение кадмия, марганца, селена и изотопов серы в существующих галените и сфалерите из свинцово-цинковых месторождений	5
В.П. Логинов, М.И. Исмагилов, Г.Л. Васильева. Температуры минералообразования в пирротиновых рудах Озерного месторождения (Южный Урал) по результатам кобальтовой геотермометрии и эк- спериментальным данным	41
Н.М. Заири, Т.Н. Шадлун, А.П. Глухов. Определение температур кристаллизации главных рудообразующих парагенезисов некоторых типов сульфидных месторождений по данным изотопного состава серы	64
Т.Н. Шадлун, Г.Л. Васильева, Н.В. Тронева. Использование лазерного микроспектрального анализа при изучении рудообразую- щих минералов	80
Т.Н. Шадлун. Текстуры руд как показатели условий формирования минеральных парагенезисов в различных типах стратиформных свин- цово-цинковых месторождений	110
А.Д. Генкин, В.А. Коваленкер, Ю.Г. Сафонов. Текстурные осо- бенности руд и механизм формирования трубообразных рудных тел. Кочбулакского месторождения	127
В.А. Коваленкер, Н.В. Тронева, В.В. Доброниченко. Особен- ности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения	140

Распределение кадмия, марганца, селена и изотопов серы в существующих галените и сфалерите из свинцово-цинковых месторождений.

Генкин А.Д., Басалаева И.В., Добровольская М.Г., Носик Л.П., Заозерина О.Н., Кортман Р.В., Сидельникова В.Д., Тронева Н.В., Шадлун Т.Н. - В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980.

Показана возможность определения температур рудоотложения по коэффициенту распределения кадмия в сфалерите и галените. Коэффициенты изотопного фракционирования серы в сфалерите и галените, кристаллизующихся в условиях изотопного равновесия, позволяют получить температуры образования этих минералов, согласующиеся с температурами, вычисленными по кадмийевому геотермометру.

Илл. 7. Табл. 4. Библ. 30 назв.

Температуры минералообразования в пирротиновых рудах Озерного месторождения (Южный Урал) по результатам кобальтовой геотермометрии и экспериментальным данным. Логинов В.П., Исмагилов М.И., Васильева Г.Л. - В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980 г.

Методами кобальтового и других геотермометров при интерпретации структурно-текстурных взаимоотношений минералов в пирротиновых рудах с точки зрения экспериментальных данных установлены температуры семи стадий формирования этих руд.

Рассчитаны некоторые физико-химические параметры рудоотложения.

Илл. 3. Табл. 2. Библ. 35 назв.

Определение температур кристаллизации главных рудообразующих парагенезисов некоторых типов сульфидных месторождений по данным изотопного состава серы. Заири Н.М., Шадлун Т.Н., Глухов А.П. - В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980.

С помощью метода изотопной термометрии по парам совместно кристаллизующихся сульфидов показано сходство и различие температурных условий рудоотложения в различных типах сульфидных месторождений (кокчеданных и кокчеданно-полиметаллических, прожилково-вкрапленных медно-пирротиновых и свинцово-цинковых в песчано-глинистых и карбонатных породах).

Илл. 4. Табл. 3. Библ. 16 назв.

Использование лазерного микроспектрального анализа при изучении рудообразующих минералов. Шадлун Т.Н., Васильева Г.Л., Тронева Н.В. - В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980.

Методом лазерного микроспектрального анализа определены состав и количество главнейших элементов-примесей в рудообразующих суль-

фидах свинцово-цинкового месторождения. На основании более 1700 элементо-определений установлены закономерности изменения содержаний элементов-примесей и их корреляции в различных сульфидах. Выявлены симметричные зональности распределения примесей. Использование количественного лазерного микроспектрального анализа может иметь важное практическое значение при оценке качества руд.

Илл. 7. Табл. 7. Библ. 10 назв.

УДК 553.1 : 539.2 : 553.44

Текстуры руд как показатели условий формирования минеральных парагенезисов в различных типах стратиформных свинцово-цинковых месторождений. Шадлун Т.Н. - В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980 г.

Приведены результаты изучения текстур и микроструктур руд трех типов стратиформных свинцово-цинковых месторождений. Показано, что каждый из них обладает своими специфическими текстурами руд. Анализ главнейших текстурно-структурных особенностей руд с учетом их геологического положения, минерального и химического состава позволяет судить о их происхождении.

Илл. 19. Библ. 28 назв.

УДК 553.1 : 539.2 + 553.2 : 553.41

Текстурные особенности руд и механизм формирования трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения. Генкин А.Д., Коваленко В.А., Сафонов Ю.Г. - В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980 г.

Установлены последовательность и условия образования минеральных агрегатов трубообразных тел. В начальную стадию проявлялось интенсивное гидротермальное изменение андезитовых порфиритов и образовались специфические метатектонические брекчи, а позже возникали рудные столбы. Показана важная роль в формировании рудных столбов процессов интраминерализационного выщелачивания, замещения, перекристаллизации и переотложения. Выявлено особое значение самих рудоносных растворов в создании путей их миграции при формировании рудных столбов.

Илл. 8. Библ. 3 назв.

УДК 553.1:553.41

Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения. Коваленко В.А., Тронева Н.В., Доброниченко В.В. - В кн.: Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980.

Установлены вариации содержаний основных и примесных элементов в различных последовательно образующихся генерациях пирита, блеклой руды и самородного золота. Они обусловлены закономерными изменениями состава, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств гидротермального раствора в ходе сложного стадийного процесса формирования полиминеральных руд трубообразных тел.

Илл. 3. Табл. 5. Библ. 14 назв.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ
СУЛЬФИДОВ И ИХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ**

Утверждено к печати

*Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР*

Редактор Т.Б. Гришина

Художественный редактор С.А. Литвак

*Технические редакторы Г.П. Каренина,
Г. И. Астахова*

ИБ № 17210

Подписано к печати 11.08.80. Т – 15814

Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1

Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,8. Уч.-изд.л. 12,7

Тираж 1000 экз. Тип. зак. 1461. Цена 1 р. 80 к.

*Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485,
Профсоюзная ул., д. 90*

*Орден Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука", 199034,
Ленинград, В-34, 9-я линия, 12*

1 p. 80 к.

3446