УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ДЕПРЕССИЯХ

АТОМИЗДАТ · 1972

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ДЕПРЕССИЯХ

Под редакцией чл.-кор. АН СССР
А. И. Тугаринова

МОСКВА АТОМИЗДАТ 1972

УДК 553.495

Условия образования месторождений урана в вулканических депрессиях. Под ред. чл.-кор. АН СССР А. И. Тугаринова. М., Атомиздат, 1972, 312 стр. (Авт. В. Л. Барсуков, Г. Д. Гладышев, В. Н. Козырев, Н. П. Лаверов, Б. И. Малышев).

Книга посвящена анализу геологических и физико-химических условий образования одного из молибден-урановых месторождений, являющегося типичной моделью урановых месторождений в вулканических депрессиях.

Установлено, что месторождение формировалось растворами, состав которых сложился в значительной мере под влиянием их реакций с породами андезито-базальтового состава во время перемещения по послойным коллекторам донной части депрессии. За счет окисления сульфидов донных свит эти растворы приобретали кислую реакцию, и перенос металлов осуществлялся в них в формах, устойчивых в кислой среде.

Причиной нарушения физико-химических равновесий и связанного с этим отложения урана и других привнесенных вместе с ним компонентов явились реакции рудоносных растворов с породами липаритового состава, понижавшие кислотность и *Eh* растворов, а также охлаждение последних. Реакции такого рода были, в свою очередь, вызваны резким изменением состава вмещающей среды на путях движения рудоносных растворов (перемещением их из придонной толщи андезитов и андезито-базальтов в вышележащую толщу липаритов). Показано, что понижение давления и связанная с этим дегазация растворов не могли быть причиной рудо- и минералообразования.

Сравнение изученной модели с другими месторождениями вулканических депрессий показывает, что вулканические депрессии действительно обеспечивают особо благоприятные условия для образования месторождений урана и ряда других элементов.

Рисунков 88, таблиц 34, библиографических ссылок 211.

2—9—2
53—72

Барсуков В. Л., Гладышев Г. Д., Козырев В. Н., Лаверов Н. П., Малышев Б. И.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ДЕПРЕССИЯХ

Редактор **Пчелинцева Г. М.**
Художественный редактор **Александров А. С.**
Художник **Коровин Г. И.**
Технический редактор **Власова Н. А.**
Корректор **Герасимова О. М.**

Сдано в набор 22/VI 1972 г. Подписано к печати 20/IX 1972 г. Т-03395
Формат 60×90¹/₁₆ Бумага типографская № 2 Усл. печ. л. 19,5 Уч.-изд. л. 20,82
Тираж 1000 экз. Цена 2 р. 28 к. Зак. изд. 69164 Зак. тип. 1070

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5/7.

Московская типография № 6 Главполиграфпрома
Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 109088, Южнопортовая ул., 24.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Данная книга представляет собой новое и давно желанное явление в литературе об уране.

Впервые предметом рассмотрения достаточно емкой монографии стало урановое месторождение, представляющее собой вполне определенный тип рудных залежей, широко распространенных в депрессиях вулканического происхождения.

Этот урановый объект был изучен досконально специалистами разного профиля — тектонистами, минералогами, геохимиками. Поэтому фактические данные, лежащие в основе его описания, достаточно безупречны.

Авторы в своих высказываниях и выводах не пошли по проторенному пути. Многие их построения эффектны, многие спорны, часть вызывает серьезные возражения их же коллег. И может быть именно этим и ценен представляемый труд. В любом неясном деле нет ничего хуже спокойного, сложившегося, унылого существования, лениво примиряющегося с тоскливой действительностью.

Эта книга заставляет читателя по-новому взглянуть на привычные процессы.

Так, одной из главных мыслей авторов является идея о возникновении рудообразующего раствора за счет погружения вадозных вод по послойным коллекторам и, возможно, смешения их с метаморфическими или иными глубинными водами в нижних горизонтах континентальной вулканической депрессии. Малые глубины депрессии (до 2000 *м*), длительность просачивания вод и их застойный характер, невысокие температуры нагрева (250° С), прекратившаяся ко времени рудоотложения магматическая деятельность, вероятность значительного участия фумарольных эксгаляций в составе подобных растворов вызывали интенсивное взаимодействие их с вмещающими породами. Пестрый литологический состав разреза пород, существование в нем горизонтов, отличавшихся различной пористостью и проницаемостью, обусловило существенное обогащение природных

растворов как обычными компонентами пород — кальцием, магнием, железом, так и некоторыми рассеянными — ураном, свинцом, молибденом, серой и др.

При вскрытии в результате денудации в депрессии неизбежно должен был возникнуть гидродинамический режим, вызвавший перемещение сформировавшихся на глубине растворов из ее нижних горизонтов к поверхности по структурам разгрузки. При этом на участках перекрытия таких структур относительно менее пористыми мембранами — эффузивами должны были происходить процессы рудоотложения.

Такова схема.

В ней далеко не все еще ясно.

Не совсем понятен выборочный парагенезис урана, свинца, молибдена. А какова судьба других обычных для гидротермального процесса элементов?

Вызывает сомнение реальность существования в природе ураниловых комплексов фтористоводородной и серной кислот. Определеннее в этом смысле выглядят карбонатные соединения уранила, быстро распадающиеся при вскипании подобных растворов в результате понижения в них внешнего давления и удаления избыточной углекислоты при проникновении в верхние горизонты и т. д.

Тем не менее основа построений авторов, сводящаяся к представлению о рудном процессе как производном различных явлений, протекающих в доступных обозрению верхних частях земной коры, а не пытающаяся загнать его корни в неизведанные глубины мантии, заслуживает всяческого одобрения.

Есть тому и еще одно важное подтверждение. Все свинцы многочисленных свинцовых месторождений данного региона, как и свинцы изученного авторами комплексного молибден-уран-свинцового месторождения, демонстрируют по своему изотопному составу исключительную аналогию свинцу пород фанерозоя того же региона. Среди них нет места для посланцев глубинных недр.

Можно надеяться, что данная книга окажет полезное воздействие также на умы многих геологов, далеких от специфических интересов урановой промышленности Советского Союза.

Член-корреспондент АН СССР А. ТУГАРИНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Среди гидротермальных урановых месторождений все большее значение приобретают месторождения богатых (контрастных) руд, приуроченные к депрессионным структурам вулканического происхождения и связанные с континентальными вулканическими и вулкано-интрузивными комплексами пород преимущественно липарит-гранитного состава. Такие месторождения установлены в складчатых областях и в областях тектонической активизации Евразии и Америки.

Исследования последнего десятилетия дали много сведений о геологии этих месторождений, об истории их образования, о вещественном составе их рудных тел. Известно, что вулканические и вулкано-интрузивные комплексы кислых пород, выполняющие депрессионные структуры, формировались в складчатых областях на завершающих этапах геосинклинального развития, а в областях активизации — в орогенную стадию.

Геохронометрические исследования показывают, что урановые месторождения возникали в этих вулканических депрессиях при завершении магматической деятельности — урановые руды имеют или тот же возраст, что и последние проявления магматизма, или близкий к нему. Все подобные месторождения образованы на небольших глубинах. Обычно они приурочены к локальным зонам высокой проницаемости, обеспечивавшим интенсивную разгрузку гидротермальных систем, — к экструзивным телам и дайковым поясам, сопровождающимся прерывистыми сериями крутых трещин, и т. д. Рудообразование на таких месторождениях происходило из истинных гидротермальных растворов в интервале температур 340—70° С, причем урановые минералы везде отлагались при температурах 180—120° С. Рудный процесс, как правило, имел на этих месторождениях прерывистый характер. Вещественный состав рудных жил на этих месторождениях имеет много общего: из рудных минералов в них преобладает настуран (вместе с коффинитом) и сульфиды молибдена и полиметаллов, из жильных — кальцит и листовые алюмосиликаты и силикаты (серицит, хлорит и др.). По преобладаю-

щим рудным элементам большинство месторождений вулканических депрессий отнесено в классификациях месторождений к молибден-урановой рудной формации; часть этих месторождений описана ранее как месторождения с парагенетическими ассоциациями урановой смолки с молибденитом, галенитом, сфалеритом и халькопиритом.

Несмотря на хорошую геолого-минералогическую изученность многих месторождений уран-молибденовой формации, сформированных в вулканических депрессиях, некоторые вопросы, касающиеся химизма процессов рудоотложения и околорудных изменений вмещающих пород, миграции компонентов в рудоносных растворах и комплекса условий, в которых осуществлялась эта миграция и последующая концентрация переносимого груза, слабо освещены в геологической литературе.

Для решения этих вопросов авторами были выполнены специальные комплексные исследования, сосредоточенные на одном из типичных месторождений молибден-урановой формации, расположенном в вулканической депрессии. Выбор месторождения для постановки таких исследований обусловлен не только его многими особенностями, типичными и для других аналогичных месторождений, не только его, если так можно выразиться, «правом» служить моделью, но и рядом иных причин. В первую очередь, выбранное для комплексных исследований месторождение изучается длительное время и исходные данные по геологии и минералогии его отличались большей детальностью, чем на многих других месторождениях. Во-вторых, месторождение вскрыто горными выработками и скважинами на всю глубину, практически от верхней границы оруденения до нижней. В-третьих, в жильных телах этого месторождения значительно слабее, чем на многих других, проявлена минерализация дорудных и послерудных стадий, что дает возможность изучать рудный процесс в относительно «чистом» виде.

Исследования по геологии вулканической депрессии и месторождения, изучение физико-механических свойств пород и их влияния на распределение рудных концентраций, а также структурных особенностей месторождения и датирование рудообразующего процесса произведены Н. П. Лаверовым и В. Н. Козыревым. Ими же написан первый раздел книги. Минералогия руд изучена и описана В. Л. Барсуковым, Б. И. Малышевым и Г. Д. Гладышевым. Изменения вмещающих руд — Б. И. Малышевым и В. Л. Барсуковым. Раздел IV, посвященный физико-химическим условиям образования месторождения, написан В. Л. Барсуковым. В. Л. Барсуковым и Н. П. Лаверовым составлены введение и заключение.

В процессе работы на месторождении и при оформлении результатов исследований авторы получали дружескую помощь и поддержку со стороны многих геологов и геохимиков, за что выражают им глубокую благодарность.

РАЗДЕЛ I

ГЕОЛОГИЯ РАЙОНА И МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ГЛАВА 1

ГЕОЛОГИЯ ДЕПРЕССИИ

Рудный район располагается в остаточной вулканогенной депрессии площадью около 200 *км*^{2}, образованной на завершающем этапе геосинклинального развития палеозойской складчатой области. Схематизированная геологическая карта депрессии приведена на рис. 1.

В геологическом разрезе района отчетливо выделяются два структурных этажа. Нижний этаж — основание вулканической депрессии — имеет сложную гетерогенную структуру. Его слагают интрузивы гранитоидов, среди которых в виде останцев сохранились метаморфические кварцево-серицитовые и кварцево-хлоритовые сланцы и известняки, содержащие прослои ангидритов и гипса.

Верхний структурный этаж образуют вулканогенно-осадочные отложения верхнего палеозоя. Эти отложения заполняют депрессию, которая по форме и условиям образования является вулканической кальдерой обрушения. В краевой ее части располагаются экструзивные купола и дайки, подчеркивающие характерную кольцевую структуру.

Все известные в настоящее время урановые проявления локализуются среди вулканогенных образований верхнего этажа. Пространственно они тяготеют к субвулканическим дайкам, экструзивам и сложным куполам кислых пород и приурочены к линейным зонам мелких трещин, развитых над скрытыми разломами основания.

Стратиграфия осадочно-вулканогенных пород

Весь разрез осадочно-вулканогенных отложений имеет суммарную мощность в среднем около 1000 *м*. Эти отложения объединены нами в четыре свиты, каждая из которых, в свою очередь, разделена на толщи и горизонты (рис. 2). В отдельную группу выделены субвулканические интрузивы и дайки, близкие по возрасту к покровам.

1. Отложения, отнесенные к Первой (нижней) свите, занимают значительную площадь. В ее разрезе выделяется несколь-

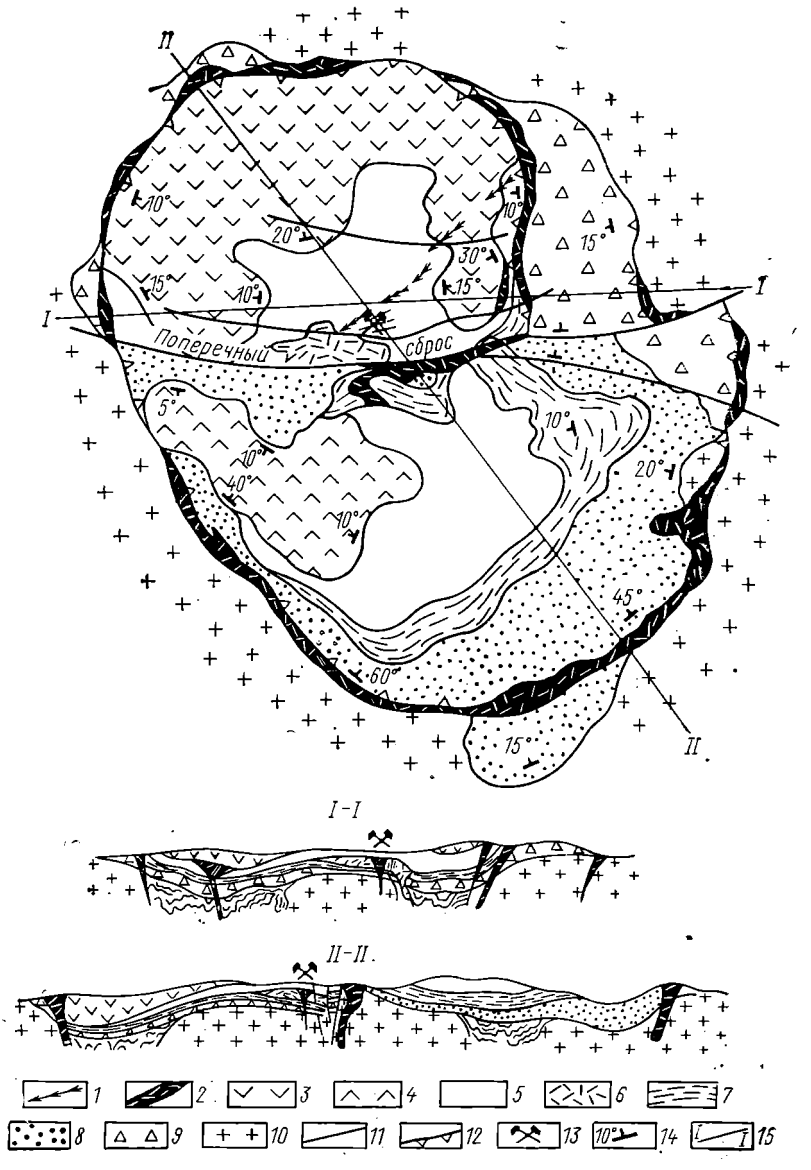


Рис. 1. Схема строения вулканической депрессии (план и разрезы):

1 — дайки гранит-порфиров; *2* — субвулканические тела кислых пород; *3* — игнимбриты, туфы липаритов, агломераты и туфогенные песчаники Четвертой свиты, вмещающие силлы липаритов; *4—7* — породы Третьей свиты (*4* — купол фельзитов; *5* — пирокластическая толща; *6* — купол кварцевых порфиров; *7* — игнимбритовая толща); *8* — андезиты, дациты, их туфы, туфогенные песчаники и алевролиты Второй свиты; *9* — лавоагломераты андезито-дацитов и андезито-базальтов Первой свиты; *10* — гранитоиды основания; *11* — прямолинейные сквозные разломы; *12* — разломы кальдеры обрушения; *13* — месторождение; *14* — элементы залегания; *15* — линии разрезов.

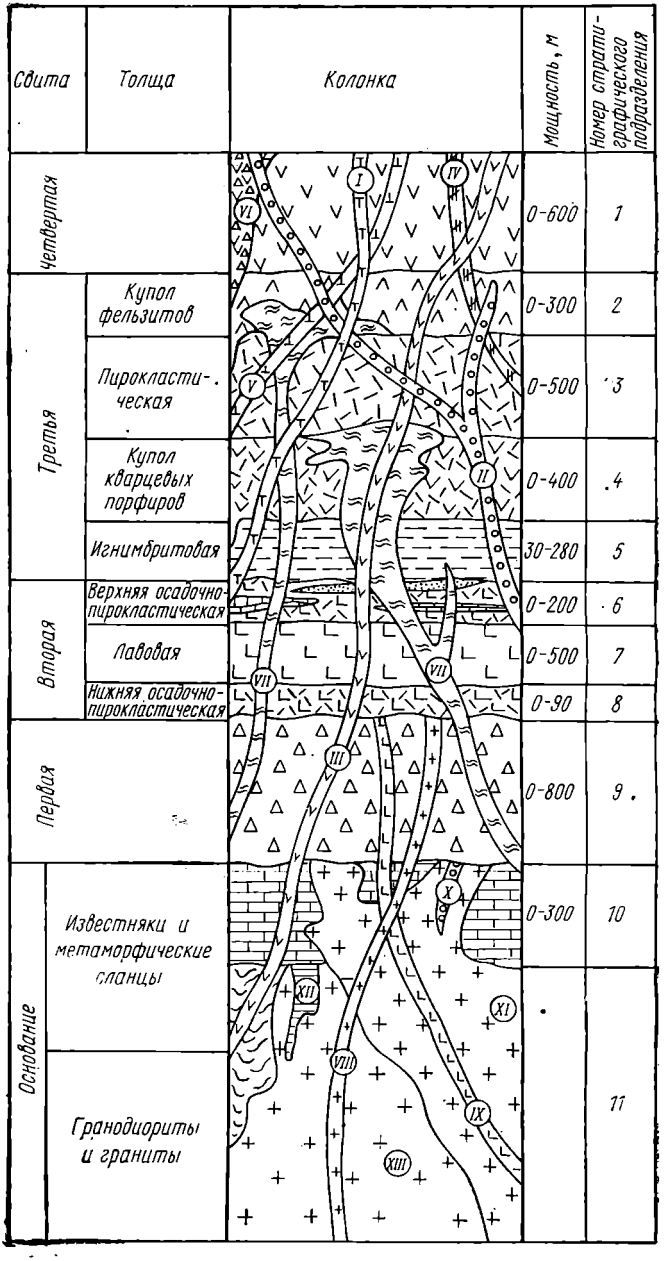
ко горизонтов, сложенных различными породами, связанными между собой постепенными переходами. В основании свиты на неровной поверхности гранитоидов и сланцев залегают мелкообломочные лавоагломераты, цемент которых представлен пироксеновыми андезитами, а обломки — гранитоидами и фельзитами. Мощность агломератов составляет 5—100 *м*. На них залегают грубообломочные разности, обломки в которых достигают 1 *м* и более в диаметре. Постепенно вверх по разрезу их крупность уменьшается и порода приобретает кластолавовый облик. В составе обломков преобладают граниты. Мощность этих пород составляет 30—120 *м*. Выше по разрезу на кластолавах снова залегают грубообломочные лавоагломераты мощностью 5—50 *м*. Почти на всей площади депрессии на указанных породах располагается тонкий слой (10—15 *м*) базальтов, вверх по разрезу сменяющийся лавоагломератами с андезит-дацитовым цементом (мощностью около 40—150 *м*). В целом породы нижней свиты образуют единый сложный покров, мощность которого резко возрастает в краевых частях депрессии.

2. Отложения, принадлежащие Второй свите, залегают с резким несогласием на более ранних породах Первой свиты, а в отдельных случаях — на гранитоидах и метаморфических сланцах. Их накопление происходило в основном на участках, обрамляющих сложный покров андезитов нижней свиты.

В разрезе Второй свиты всегда присутствует маломощный базальный горизонт, сложенный конгломератами, туфогенными песчаниками и туффитами. Вышележащая часть разреза сложена различными породами и имеет обычно непостоянную мощность, изменяющуюся от первых метров до 400 *м*. На конгломератах и туфогенных песчаниках располагаются мощные горизонты андезитов и спекшихся туфов дацитов, содержащих прослои кремней и туффитов. В верхней части разреза этой свиты на отдельных участках появляются осадочные отложения, образующие несколько горизонтов различной мощности. Вулканы, из которых происходили излияния лав и выбросы пирокластического материала, принадлежащих Первой и Второй свитам, располагались как на площади депрессии, так и за ее пределами.

3. Третья свита представлена кислыми вулканическими отложениями, занимающими почти всю площадь и большую часть объема депрессии. Среди отложений Третьей свиты нами выделены две толщи, имеющие широкое площадное распространение, и сложные куполовидные покровы, развитые локально.

Отложения нижней, игнимбритовой толщи распространены на всей территории депрессии. Поверхность, на которой они располагаются, имеет слабоволнистый рельеф. В основании ее залегает базальный горизонт, представленный конгломератами, туфогенными песчаниками, алевролитами и туффитами, среди которых отмечаются прослои туфов, битуминозных мергелей, из-


Свита
Толща
Колонка
Мощность, м
Номер стратиграфического подразделения
Четвертая
Третья
Вторая
Первая
Основание
Купол фельзитов
Пирокластическая
Купол кварцевых порфиров
Игнимбритовая
Верхняя осадочно-пирокластическая
Лавовая
Нижняя осадочно-пирокластическая
Известняки и метаморфические сланцы
Гранодиориты и граниты
0-600
0-300
0-500
0-400
30-280
0-200
0-500
0-90
0-800
0-300
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII

вестняков, доломитов, яшм и кремней. Мощность базального горизонта изменяется от первых метров до 100 *м*. В отдельных случаях конгломераты представлены валунными разностями, гранитные глыбы которых достигают в диаметре нескольких метров. Такие конгломераты имеют локальное развитие. Они в виде полос вытянуты вдоль длинной оси депрессии и, по-видимому, принадлежат русловым отложениям.

Верхняя часть толщи сложена кристаллокластическими туфами и игнимбритами кварцевых порфиров, а также пепловыми туфами, суммарная мощность которых изменяется от 30 до 200 *м*. Небольшая мощность горизонтов перечисленных пород, выдержанность их на всей площади, хорошая сортировка материала по крупности обломков и почти горизонтальное залегание указывают на то, что их отложение происходило на значительном расстоянии от вулканических центров, располагавшихся, по-видимому, за пределами депрессии.

Верхняя пирокластическая толща имеет также повсеместное распространение, но характеризуется непостоянной мощностью (наибольшие мощности — в краевых частях депрессии, наименьшие — в центральных частях ее). В основании толщи залегают туфогенные осадочные отложения, которые образуют своеобразный маркирующий горизонт, представленный слоистыми туфами. Вверх по разрезу они постепенно сменяются пепловыми туфами и брекчиями липаритов, в которых исчезают прослои осадочного материала. Среди туфов в основании разреза и в его верхней части располагаются покровы массивных липаритовых игнимбритов, которые распространены почти по всей площади депрессии, но также имеют переменную мощность (от 5 до 500 *м*).

Наблюдаемое переслаивание туфогенного и лавового материала указывает на образование толщи в условиях одновременных извержений внутренних вулканов и вулканов, расположенных на значительном расстоянии от депрессии.

Куполовидные покровы занимают незначительную площадь и тяготеют к разломам внешней и внутренней кальдер (см. рис. 1).

Рис. 2. Стратиграфическая колонка депрессии:

1 — игнимбриты кварцевых порфиров, в основании туфогенно-осадочные породы; *2* — кластолавы, туфы и брекчии фельзитов, фельзиты; *3* — в основании — конгломераты, гравелиты, туффиты, туфопесчаники, выше по разрезу — пепловые туфы, туфобрекчии, игнимбриты; *4* — туфы, туфобрекчии кварцевых порфиров, сферолит-порфиры, кварцевые порфиры, в основании — конгломераты, туфопесчаники, туффиты; *5* — пепловые туфы, игнимбриты, кристаллокластические туфы кварцевых порфиров, в основании — конгломераты, гравелиты, туфопесчаники, песчаники, туффиты; *6* — туфы дацитов с прослоями известняков и песчаников; *7* — дациты и андезиты с прослоями туфов; *8* — конгломераты, туфопесчаники, туфы дацитов; *9* — пироксеновые андезиты и лавоагломераты с андезитовым и дацитовым цементом; *10* — мраморизованные и скарнированные известняки; *11* — метаморфические сланцы. Интрузивные породы: *IV* — послевулканические дайки регионального распространения (*I* — диабазы; *II* — микрогранофиры; *III* — гранит-порфиры; *IV* — кварцевые сиенит-порфиры; *V* — лампрофиры); *VI—IX* — субвулканические интрузивы (*VI* — гранит-порфиры, их кластолавы и агломераты; *VII* — фельзиты, фельзит-порфиры, эруптивные брекчии; *VIII* — гранодиорит-порфиры, гранит-порфиры; *IX* — дациты и андезиты); *X—XI* — гранитоиды (*X* — гранофиры; *XI* — гранодиориты, габбродиориты); *XII* — аплиты, пегматиты; *XIII* — биотитовые и аляскитовые граниты, кварцевые диориты.

Наиболее ранний из них, сложенный кварцевыми порфирами, располагается в районе месторождения. Его максимальная высота составляет около 400 *м*; угол наклона поверхности купола близок к 10—15°. В основании залегают агломераты, конгломераты, туфогенные песчаники и туффиты, заполняющие околожерловую локальную впадину. Сам покров имеет симметричное строение. В верхней и нижней частях его располагаются брекчии кварцевых порфиров, цементом которых являются кристаллокластические туфы и лавовый материал. По мере движения к центральной части купола брекчии сменяются флюидальными сферолитовыми порфирами, между которыми располагается сложный горизонт кристаллокластических туфов.

Второй купол располагается за пределами месторождения. Он также имеет симметричное строение. Верхняя и нижняя части его сложены кластолавами фельзитов, туфами и брекчиями, а центральная — флюидальными и массивными фельзитами. Высота этого купола превышает 500 *м*.

Форма куполов и условия залегания пород, которыми они сложены, в частности чередование пирокластических горизонтов и потоков лав, позволяют предполагать, что их образование происходило при извержениях внутридепрессионных стратовулканов центрального типа, имевших небольшие размеры. Высота конусов таких вулканов не превышала 500—600 *м*.

4. Четвертая, верхняя свита завершает разрез вулканогенно-осадочных отложений. Она имеет локальное распространение и приурочена в основном к краевым частям депрессии. В период формирования этой свиты и связанных с ней экструзивов окончательно оформилась кольцевая структура рассматриваемой территории и большую роль приобрели разломы кальдеры обрушения. Около указанных разломов возникли впадины, заполненные породами Четвертой свиты. Здесь же располагаются многочисленные экструзивные купола и кольцевые субвулканические дайки.

Среди отложений верхней свиты выделяются туфогенно-осадочные разности и игнимбриты. В краевой части депрессии мощность свиты достигает 300—400 *м*, а над куполом кварцевых порфиров она резко сокращена и не превышает 70 *м*. Анализ данных, полученных при картировании и бурении скважин, показывает, что поверхность, на которой происходило накопление верхней свиты, была неровной. Наиболее низкий гипсометрический уровень подошвы в целом совпадает с участками интенсивного накопления пирокластической толщи, причем самые глубокие локальные впадины приурочены к краевым зонам депрессии (над сланцами), а поднятия — к центральной части (над гранитоидами и куполом кварцевых порфиров).

Источниками вулканического материала свиты являлись главным образом небольшие вулканы, локализованные в краевых разломах кальдеры.

5. Среди субвулканических * интрузивов и даек выделяются три группы, каждая из которых оказывается близкой по возрасту к одной из вулканогенных свит.

Первую группу образуют дайкообразные тела и штоки андезитов, дацитов, гранодиорит-порфиров и гранит-порфиров. Эти тела пересекают отложения нижней свиты, близки к ним по абсолютному возрасту и не обнаруживают пространственных связей с крупными интрузивами гранитоидов. Преимущественное развитие они получили в зонах крупных разломов.

Ко второй группе относятся дайки и небольшие тела фельзитов, фельзит-порфиров и эруптивных брекчий, близкие по возрасту к породам Третьей свиты. Характерно, что они пересекают кварцевые порфиры купола и более молодые по отношению к нему отложения пирокластической толщи, но не выходят на поверхность и являются скрытыми. По абсолютному возрасту они оказываются близкими к наиболее молодым покровам игнимбритов, принадлежащих Третьей свите.

Третья группа поздних субвулканических тел располагается в зонах кольцевых или дуговых разломов, обрамляющих депрессию или локальные впадины в ее пределах. Они имеют форму куполов, этмолитов, даек, реже силлов и сложены гранит-порфирами, их кластолавами и агломератами, обычно связанными между собой постепенными переходами. Указанные породы слагают самые молодые вулканические тела в депрессии и по абсолютному возрасту оказываются близкими к покровам Четвертой свиты.

6. Дайки регионального распространения пересекают все вулканогенные образования, заполняющие депрессию. Некоторые из них существенно отличаются и по составу от вулканических пород. Они сформировались позднее всех других магматических тел, не связаны с ними пространственно, поэтому выделены нами в самостоятельную группу. К этой группе относятся (от ранних к поздним) лампрофиры, кварцевые сиенит-порфиры, гранит-порфиры, микрогранофиры и диабазы, образующие сложную, но единую серию последовательно сформировавшихся пород. Дайки завершают магматизм; они обычно образуют протяженные пояса, выходящие далеко за пределы депрессии.

Тектоника депрессии

Фациальный анализ отложений, заполняющих депрессию, показывает, что в структуре вулканического чехла проявилась определенная унаследованность главных тектонических элементов основания, в первую очередь разломов, образующих

* «Субвулканические» — близповерхностные интрузивы, связанные с вулканической деятельностью.

ромбоидальную сеть, использованную позднее кольцевыми сбросами кальдеры. В депрессии отчетливо выделяются локальные поднятия и впадины (см. рис. 1). В центральной ее части, в районе месторождения, располагается выступ, сложенный в основании гранитами, над которыми позднее сформировался купол кварцевых порфиров. По периферии этого купола, над метаморфическими сланцами располагаются впадины, краевые зоны которых совпадают с кальдерными разломами, контролирующими положение поздних экструзивов.

Вулканогенно-осадочные породы депрессии практически не испытывали складчатых деформаций. Условия их залегания иногда определяются тектоническими разрывами, но чаще связаны с вулканическими процессами. Наиболее крутое падение слоев характерно в основном для периферической зоны депрессии. Здесь оно ориентировано по направлению к центру депрессии и измеряется углами 40—80°. По мере удаления от краевых разломов на небольшое расстояние (0,5—1 *км*) происходит уменьшение углов падения пород до 8—10°. Такое залегание пород, на наш взгляд, обусловлено кальдерными разломами, вызвавшими резкое изгибание слоев, при «проседании» основания.

В пределах депрессии широко развиты тектонические разрывы, среди них мы выделяем несколько групп.

В первую группу объединены долгоживущие сквозные разломы, пересекающие породы основания и вулканогенного чехла. Они представлены ярко выраженными тектоническими швами, сопровождаемыми широким ореолом раздробленных и гидротермально переработанных пород.

Наиболее крупным из них является Поперечный сброс. Он разделяет депрессию на два почти равных блока, один из которых, расположенный в висячем боку разлома, представляет собой своеобразную внутреннюю кальдеру обрушения.

Поперечный сброс заложен в период формирования гранитоидного основания и неоднократно подновлялся на всех важнейших этапах вулканической и постмагматической деятельности, проявленной в депрессии. В зоне его влияния оказались локализованными разновозрастные дайки, экструзивные купола и гидротермальные жильные проявления. При многократных перемещениях основание депрессии оказалось сброшенным по этому разлому на 500—600 *м*, в то время как верхние горизонты вулканических пород, а также поздние дайки диабазовых порфиритов перемещены лишь на несколько метров. В строении разлома отчетливо проявлена зональность. В своей верхней части крупные тектонические швы разлома сопровождаются брекчиями и зоной мелких трещин, которые сменяются по мере увеличения глубины милонитами.

Кроме этого крупного сброса в депрессии установлены и другие небольшие сквозные разрывы, которые характеризуются

незначительными амплитудами перемещения пород и простым строением.

К группе скрытых разломов относятся разломы, значительно хуже проявленные среди вулканогенных отложений верхнего этажа, чем сквозные. Один из таких разломов установлен на площади месторождения. Он прослеживается почти через всю депрессию в виде зоны мелкой трещиноватости, ориентированной под острым углом к Поперечному сбросу.

На современной поверхности, среди вулканических пород, разлом представлен системой небольших трещин, сопровождаемых ореолом гидротермального изменения. Здесь также встречаются и единичные тектонические швы, заполненные дайками гранит-порфиров и лампрофиров, «слепыми» субвулканическими телами фельзитов и брекчий.

Строение разлома в вулканогенных породах не всегда одинаково и зависит от их физико-механических свойств. В пепловых туфах, брекчиях и агломератах установлена резко повышенная удельная трещиноватость; вмещающие породы при этом изменены. Ширина зон нарушенных и гидротермально измененных пород нередко превышает здесь сотни метров. В массивных лавах и игнимбритах разлом обычно представлен единичными, хорошо выраженными линейными трещинами, около которых лишь в узкой зоне (первые метры) проявлены гидротермальный метаморфизм и рудная минерализация.

В гранитоидах основания разлом выражен отчетливо. К нему приурочен перекрытый пояс ранних даек — гранодиорит-порфиров и андезитов. Здесь же установлены не выходящие на поверхность многочисленные более молодые субвулканические дейки фельзитов, гранит-порфиров и лампрофиров. Контакты даек нарушены, по ним развиваются тектонические швы, сопровождаемые глинкой трения. Как видно из этого примера, скрытые разломы характеризуются хорошо выраженной этажной зональностью структуры, обусловленной постепенным их «наращиванием» в разрезе.

Кольцевые и полукольцевые разломы кальдер обрушения выделены нами в особую группу. Они являются весьма характерными тектоническими элементами депрессии, возникшими в тесной связи с вулканической деятельностью.

Наиболее крупный кольцевой разлом располагается в пограничной зоне депрессии. Этот разлом отделяет ее от выступов основания и контролирует положение поздних экструзивов. Он представлен сложной серией прерывистых тектонических швов и трещин, унаследовавших на отдельных интервалах заложенные ранее прямолинейные разломы.

Анализ фаций показывает, что в зонах, примыкающих к кольцевым разломам, формировались грубообломочные вулканогенные отложения, мощности которых больше, чем на прилегающих площадях. Суммарная амплитуда перемещений по

таким разломам достигает 500 *м*. Окончательное оформление кольцевого разлома произошло в кальдерную стадию.

В период формирования поздних даек и во время гидротермальной деятельности подновление кольцевого разлома происходило лишь на отдельных участках, особенно в местах, где он пересечен наиболее поздними сквозными тектоническими швами.

Кроме кольцевых разломов, ограничивающих депрессию, внутри нее установлены полукольцевые и дугообразные разломы, ограничивающие локальные впадины.

Пологопадающие разрывы приурочены в основном к слоям осадочных отложений — туфогенных песчаников и агломератов. Наиболее крупные из них развиты в базальных слоях, в основании разреза Второй и Третьей свит вулканогенных отложений. Они представлены сериями сближенных мелких пологопадающих трещин и единичных тектонических швов, образующих в совокупности мощную ослабленную зону высокой проницаемости.

Амплитуды перемещения по пологопадающим разрывам не превышают первых метров. Их образование, по-видимому, связано с перемещениями по крупным крутопадающим разломам. Однако некоторые из них, несомненно, были заложены при вулканических взрывах и становлении экструзивных куполов, а также в процессе гравитационного скольжения пород, характерного для склонов вулканических построек.

Месторождения и рудопроявления

Все гидротермальные проявления, известные в депрессии, располагаются в пределах внутренней кальдеры обрушения и принадлежат двум рудным формациям: сульфидно-настурановой (или молибден-урановой) и кварцево-флюоритовой.

Урановые руды приурочены в основном к скрытым разломам, в частности к участкам их выклинивания по восстанию. Значительно реже они располагаются в сквозных и кольцевых разломах. Подавляющая часть урана концентрируется в породах Третьей свиты, представленных кислыми пирокластическими разностями. Рассматриваемое нами месторождение урана располагается во внутренней кальдере обрушения, в зоне скрытого разлома (см. рис. 1 и 8).

Месторождения флюорита и полиметаллов приурочены к зонам сквозных разломов. Они располагаются в субвулканических интрузивах и дайках липаритов и представлены в основном сложными жильными системами и линейными штокверками. По возрасту, составу руд и по температурам образования они отличаются от настурановых и являются продуктами другой стадии минералообразования.

ГЛАВА 2

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение занимает участок, который ориентирован почти поперек длинной оси вулканической депрессии. С флангов он ограничен Поперечным сбросом, вмещающим многочисленные дайки диабазов, и сложной системой поперечных тектонических

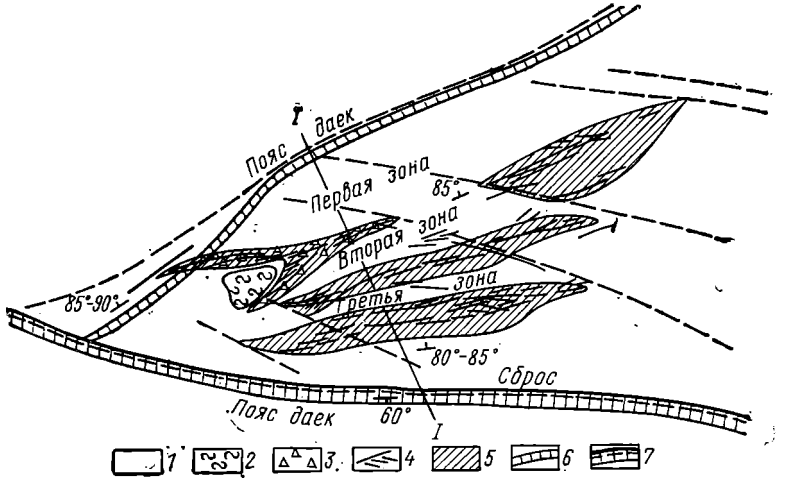


Рис. 3. Положение основных рудных тел месторождения (совмещенный план):

1 — эффузивно-осадочные породы Третьей свиты; *2* и *3* — субвулканический интрузив фельзитов (*2*— фельзит-порфиры; *3*— эруптивные брекчии); *4*— жильные рудные тела; *5* — рудоносные трещинные зоны; *6* — пояса даек регионального распространения; *7* — тектонические разрывы. *I—I* — линия разреза к рис. 4.

швов. В лежащем боку рудных зон располагаются субвулканические дайки гранит-порфиров, а в висячем — лампрофиров, образующие протяженные пояса, прослеженные далеко за пределы месторождения.

Рудные тела располагаются в породах Третьей свиты. Их положение в плане показано на рис. 3.

Вмещающие породы

Разрез вулканогенных отложений, развитых в пределах месторождения, в обобщенном виде показан на рис. 4. На размытой поверхности гранитоидов здесь залегают лавоагломераты и кластолавы андезитов нижней (Первой) свиты, перекрытые игнимбритами и туфами липаритов Третьей свиты. Значительную часть разреза составляют породы сложного куполовидного покрова кварцевых порфиров, а также туфы, туфобрекчии и игнимбриты пирокластической толщи.

Отложения верхней, Четвертой, свиты на месторождении сохранились лишь в виде эрозионных останцов в опущенных блоках. Они имеют незначительную мощность и представлены

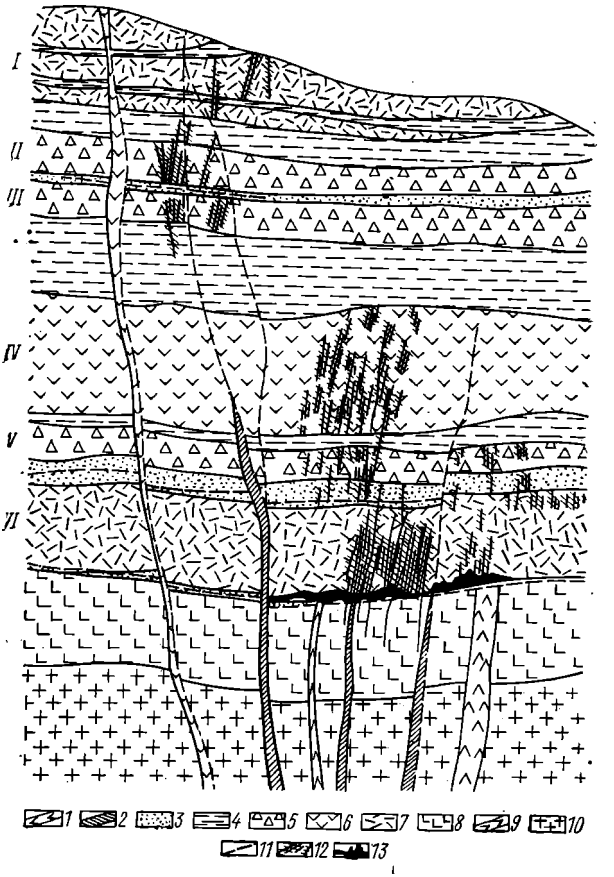


Рис. 4. Геологический разрез месторождения:

I—VI — продуктивные горизонты; *1* — дайки гранит-порфиров, кварцевых порфиров; *2* — дайки фельзитов; *3* — агломераты, песчаники; *4* — игнимбриты липаритового состава, массивные и флюидальные лавы сферолит-порфиров; *5* — брекчии фельзитов и кварцевых порфиров; *6* — туфы кварцевых порфиров; *7* — «спекшиеся» туфы и игнимбриты кварцевых порфиров; *8* — лавоагломераты андезито-дацитов; *9* — субвулканические дайки андезитов; *10* — граниты; *11* — разрывы; *12* — рудовмещающие трещины и околорудно-измененные породы; *13* — пологопадающие тела прожилково-вкрапленных руд.

слоями осадочных пород (песчаников), игнимбритами и туфами кварцевых порфиров.

Последовательность толщ, горизонтов и слоев на месторождении та же, что и в разрезе депрессии. Их мощность не

остается постоянной в пределах месторождения. Так, по направлению к центру купола кварцевых порфиров (находящемуся на фланге месторождения) в разрезе возрастают мощности лавового материала и эруптивных брекчий, слои туфов и туфобрекчий при этом выклиниваются.

На месторождении установлены субвулканические интрузивы всех трех групп, отмеченных выше при описании геологии депрессии. Все они локализуются в пределах скрытого разлома.

Два наиболее крупных субвулканических тела располагаются на флангах месторождения. Они имеют сложную форму, которая существенно изменяется с глубиной.

Одно из них, сложенное фельзитами, в верхней части имеет воронкообразную форму; его контакты наклонены здесь к центру под углами 15—30°. В плане это тело имеет округлые контуры, его краевая часть сложена флюидальными сферолитовыми фельзитами, сменяющимися к центру массивными фельзитами. С глубиной форма фельзитового тела изменяется. Оно приобретает форму дайки, сложенной агломератами и эруптивными брекчиями, обломки которых представлены кварцевыми порфирами, их туфами, фельзитами, андезитами, гранитоидами. По падению дайка эруптивных брекчий переходит в фельзитовую дайку, прослеженную как в эффузивно-осадочных отложениях, так и в гранитоидах основания.

Второе субвулканическое тело в плане имеет серповидную форму. Оно сложено эруптивными брекчиями, в которых обломки представлены кварцевыми порфирами и фельзитами. Контакты с вмещающими породами крутопадающие. В разрезе тело эруптивных брекчий имеет форму раструба.

Другие многочисленные субвулканические тела представлены маломощными дайками фельзитов, которые образуют широкий «слепой пояс» под рудными зонами. В разрезе некоторые из них выклиниваются в породах нижних горизонтов, принадлежащих Первой свите, но по абсолютному возрасту и составу они близки к покровам верхних игнимбритов Третьей свиты.

Дайки гранит-порфиров, принадлежащие самой молодой группе субвулканических тел, близки по возрасту к поздним экструзивам. На месторождении (в плане и разрезе) они расположены кулисообразно. Одни из них выходят на современную поверхность и пересекают отложения Четвертой свиты, другие являются скрытыми.

Дайки лампрофиров и диабазов, также установленные на месторождении, пересекают все вулканические породы и концентрируются в узких поясах, прослеженных и за пределами месторождения.

В центральной части месторождения эффузивно-осадочные породы Первой и Третьей свит залегают почти горизонтально. Увеличение углов их падения наблюдается на флангах место-

рождения. На одном из них брекчии, игнимбриты и лавы, слагающие вулканический купол кварцевых порфиров, наклонены под углами до 70°. Вершина купола разрушена, и залегающие выше его туфы и брекчии пирокластической толщи заполняют воронку с крутыми краями. Примерно аналогичные условия залегания пород пирокластической толщи наблюдаются и на другом фланге месторождения, на участке, примыкающем к скрытому куполу фельзитов. В центральной части месторождения, между куполами, вулканогенно-осадочные отложения образуют симметричную локальную впадину.

Краткая петрографическая характеристика некоторых разновидностей неизмененных пород месторождения приведена ниже.

Гранитоиды представлены в большинстве случаев среднезернистыми биотитовыми гранитами. Они имеют следующий средний минеральный состав: 30—40% — К-полевой шпат; 20—25% — альбит-олигоклаз; 25—30% — кварц; 15% — биотит; акцессорные минералы — циркон, апатит, сфен.

Андезиты, дациты и лавоагломераты дацитов Первой эффузивно-осадочной свиты представляют собой плотные; серые различных оттенков (зеленоватые, а чаще всего буроватые) породы с большим количеством вкрапленников. Последние представлены в основном плагиоклазами (олигоклаз-андезин), составляющими нередко до 50—60% объема породы; размер — от 1 до 5 *мм*, форма — призматическая, часто оплавленная с глубокими «языками» основной массы внутрь порфировых выделений. Примерно 5—10% объема породы приходится на вкрапленники биотита и амфибола, имеющие размеры от 0,5 до 3—4 *мм*. Значительно реже среди порфировых выделений встречаются К-полевой шпат и кварц. Основная масса слагается полевыми шпатами, кварцем (около 5%) и темноцветными минералами (5—10%). Структура ее стекловатая, пилотаситовая или сферолитовая; размер лейст плагиоклаза по длинной оси составляет 0,1—0,2 *мм*. Текстура обычно флюидальная, с обтеканием порфировых выделений.

Лавоагломераты дацитов характеризуются присутствием кластического материала, составляющего нередко 50—60%. Кристаллокласты представлены К-полевым шпатом, кварцем, плагиоклазом.

Набор литокластов весьма многообразен: кварцево-слюдистые сланцы, андезиты, диабазы, аплиты, пегматоидные кварц-полевошпатовые срастания, микрограниты, гранит-порфиры, фельзиты. Размеры обломков составляют миллиметры — десятки сантиметров (встречаются и глыбы диаметром несколько метров).

Акцессорные минералы представлены апатитом, цирконом, магнетитом, гематитом лейкоксеном; преобладает среди них апатит (0,3—0,4% объема породы).

Туфогенно-осадочные породы Третьей эффузивно-осадочной свиты (туфопесчаники, туфоконгломераты, туфоалевролиты и т. д.) имеют четко выраженную слоистость. Среди кристаллокластов в них наблюдаются полевые шпаты (К-полевой шпат и плагиоклаз), кварц, биотит, темноцветные минералы. Литокластический материал разнообразен — вулканическое стекло, фельзиты, аплитовые и пегматоидные кварцево-полевошпатовые и существенно полевошпатовые срастания, гранитоиды, андезиты, дациты, кварцево-слюдистые сланцы, пепловый материал и т. д. Количество обломочного материала различно, в некоторых местах достигает 75—80%. Цементирующая основная масса тонкозернистая, часто с большим количеством распыленного гематита. Для туфопесчаников, залегающих на андезитах и агломератах, весьма характерно присутствие в цементе большого количества кальцита (до 30—40 об. %). Среди них установлены линзовидные прослои известняков; присутствует органическое вещество. Обычные акцессории — апатит, гематит, лейкоксен.

Туфы, пепловые туфы, туфобрекчии кварцевых порфиров состоят из кластического материала и основной массы, количественные соотношения которых меняются в широких пределах. Минимальное количество обломков (5—10%) характерно для кристаллокластических и пепловых туфов, максимальное (70—80%) — для туфобрекчий. Обломки кристаллов представлены К-полевым шпатом и в подчиненном количестве — плагиоклазом, биотитом. Среди литокластов преобладают флюидальные вулканические стекла и микросферолиты, реже встречаются андезиты, дациты, гранитоиды, кварц-полевошпатовые пегматоидные срастания и т. д. Размер кристаллокластов обычно не превышает 2—4 *мм*; листокласты, как правило, более крупные — размером до десятков сантиметров.

Основная масса — тонкозернистая, участками флюидальная с микросферолитовой структурой. В ней присутствуют пепловые частицы удлиненно-изогнутой формы, сложенные преимущественно К-полевым шпатом. Весьма характерно присутствие тонкой «пыли» гематита, размер выделений которого составляет обычно тысячные доли миллиметра. Количество его в некоторых разностях достигает 5—10%. Благодаря присутствию гематита породы окрашены в бурые тона разной интенсивности.

Довольно часто встречаются изометричные агрегаты — включения правильной округло-квадратной формы, представленные раскристаллизованным стеклом и состоящие из К-полевого шпата и кварца в примерно равных соотношениях. Кварц чаще всего образует каркас таких включений.

Туфолавы, игнимбриты кварцевых порфиров — бурые флюидальные породы с вкрапленниками и кристаллокластами К-полевого шпата, кварца, плагиоклаза и с большим количеством литокластов, представленных главным образом уплощенными

по флюидальности линзовидными фьямме размером $(1 \div 3) \times \times (5 \div 20)$ *см* фельзитовой или микросферолитовой структуры. В них встречаются обломки андезитов и других пород.

Лавовый материал фьямме представлен тонкозернистым липаритом, насыщенным рудной «пылью», среди которой различаются крупные выделения гематита. Гематитовая «пыль» образует также струи, обтекающие вкрапленники и обломки, и тем самым подчеркивает флюидальность пород.

Кварцевые порфиры и фельзит-порфиры представляют собой розовые, серые и буроватые породы с небольшим количеством вкрапленников кварца (5—10%), К-полевого шпата и в меньшей степени плагиоклаза и биотита. Размер вкрапленников 1—3 *мм*. Основная масса изменчива по структуре: от фельзитовой, микросферолитовой до гипидиоморфнозернистой (с размером зерна 0,1—0,15 *мм*). Состоит она на 65—75% из полевых шпатов (обычно с резким преобладанием К-полевого шпата) и на 20—35% из кварца. Акцессорные минералы представлены апатитом, цирконом, лейкоксеном. Местами в ней распылен гематит, придающий породе бурую окраску.

Вкрапленники полевых шпатов и порфировые выделения кварца имеют правильную призматическую форму; часто они оплавлены, рассекаются глубокими «языками» основной массы. В зернах кварца обнаружено большое количество включений застывшего магматического расплава; форма их чаще всего округло-квадратная и округлая, размер 0,01—0,05 *мм* (изредка 0,1 *мм*). Включения обычно представляют систему газ+стекло или газ+стекло+кристаллы. Стекло настолько прозрачно, что эти включения легко принять за газово-жидкие. Они были исследованы В. Б. Наумовым (ГЕОХИ АН СССР) в сконструированной им термокамере. Температуры гомогенизации этих включений находились в интервале 1030—1320° С, причем бóльшая часть включений (55 из 68) гомогенизировалась при 1240—1320° С.

Стекло включений начинает плавиться при 680—700° С, что фиксируется по появлению в нем большого количества мелких газовых пузырьков. При дальнейшем нагревании включений (или при значительном увеличении выдержки) наблюдается постепенное исчезновение возникших газовых пузырьков. Это происходит не в результате слияния их с первоначальным газовым пузырьком, а вследствие растворения новообразованных пузырьков на месте в расплавляющемся стекле. В результате включения вновь становятся двухфазными, как и до нагревания, только этими фазами являются уже не газ и стекло, а газ и расплав. На расплавленное состояние стекла указывает также то, что в некоторых включениях, расположенных близко к поверхности зерен, при температурах более 1000° С в результате проплавления стенок или появления микротрещинок наблюдалась разгерметизация включения с выделением части

содержимого на поверхность зерна. Для большинства включений, начиная с 1150—1200° С, отмечается постепенное уменьшение объема газовой фазы с одновременным небольшим увеличением общего объема включения за счет плавления кварца.

Химический состав главных разностей пород месторождения и некоторые их физико-механические свойства приведены в табл. 1. Петрохимической особенностью неизмененных рудовмещающих пород является резкое преобладание калия над натрием; для подстилающих андезитов и андезито-дацитов, напротив, характерно преобладание натрия над калием. Породы нижних частей стратиграфического разреза и туфогенно-осадочные породы отличаются более высоким содержанием кальция, магния, железа и углекислоты по сравнению с вышележащими кислыми толщами. Для пород с гематитовым пигментом (туфы, туфолавы кварцевых порфиров) характерно относительно высокое содержание Fe_2O_3.

Таблица 1

Химический состав главных типов вмещающих пород (вес. %), их пористость и проницаемость

Компоне	Биотитовый гранит	Андезитодациты Первой свиты	Породы Третьей эффузивно-осадочной свиты					
			Туфопесчаник (I базальный горизонт)	Туфы кварцевого порфира	Игнимбриты фельзитов	Кварцевые порфиры	Фельзит-порфир	Туфогенно-осадочная порода (II базальный горизонт)
SiO_2	62,75	55,40	68,07	70,5	74,95	73,30	73,81	69,50
TiO_2	0,49	0,34	0,26	0,165	0,07	0,10	0,19	0,34
Al_2O_3	14,15	22,20	14,86	13,75	11,80	14,14	12,0	15,50
Fe_2O_3	1,54	1,83	2,16	3,10	2,0	1,23	1,4	1,38
FeO	3,09	2,08	0,95	1,07	1,18	1,29	1,6	1,00
MnO	0,108	0,15	0,06	0,05	0,011	0,031	0,03	0,08
MgO	2,34	2,34	0,68	0,42	0,15	0,45	0,3	0,54
CaO	2,68	2,85	2,05	0,58	0,23	0,44	0,6	1,10
K_2O	9,15	4,56	4,13	7,68	6,5	6,2	6,0	5,28
Na_2O	2,32	5,70	2,89	2,10	2,2	1,9	2,5	1,56
H_2O	—	0,42	2,61	0,16	0,24	0,15	0,13	0,26
P_2O_5	0,129	0,22		0,012	0,013	0,03		
CO_2	1,24	0,95	1,27	0,44	0,42	0,27	0,38	1,39
Эффективная пористость, %	1	До 1		10—22	8—10	2—8	2—8	
Проницаемость, *мдарси*	0,0001—0,0007	0,0001—0,0007	0,001—0,0005	0,01—0,05	0,01—0,001	0,01—0,005	0,001—0,005	0,0001—0,0005

Породы депрессии отличаются друг от друга по содержанию рассеянных компонентов.

Андезито-базальты Первой свиты содержат повышенные концентрации никеля, кобальта, меди (до $7{,}5 \cdot 10^{-3}$; $6{,}7 \cdot 10^{-4}$; $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ вес. % соответственно).

Эффузивы Третьей и Четвертой свит, имеющие липаритовый состав, обеднены этими элементами, но относительно обогащены ураном, молибденом и свинцом. При этом слабо спекшиеся игнимбриты всегда богаче ураном, молибденом и свинцом, чем соседствующие с ними в разрезе пепловые тучы. В целом же наблюдается последовательное обогащение этими компонентами все более поздних продуктов магматизма. Наибо́льшие содержания урана в ряду магматических пород характерны для субвулканических тел гранит-порфиров, фиксирующих кальдерные разломы, обрамляющие вулканическую депрессию (см. рис. 1). Здесь содержание урана достигает $6{,}2 \cdot 10^{-4}$ вес. %, молибдена — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ вес. % и свинца — $5{,}8 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

Но особенно обогащена указанными компонентами толща осадочных пород (туфоконгломераты, туфопесчаники и др.), залегающая в основании Третьей свиты. В этой толще содержание урана достигает $(9{,}5 \div 10) \cdot 10^{-4}$ вес. %, молибдена — $(1 \div 9) \cdot 10^{-4}$ вес. %, свинца — $(2 \div 10) \cdot 10^{-3}$ вес. %, меди — около $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ вес. %. На отдельных участках тонкозернистый материал осадочной толщи, содержащий органическое вещество, отличается еще более высокой концентрацией этих металлов, особенно урана и молибдена.

Тектонические разрывы

Месторождение располагается в зоне крупного скрытого разлома. На современной поверхности в его пределах хорошо проявлен своеобразный тектонический клин, образованный Поперечным сбросом и дайковым поясом (см. рис. 1 и 4). Благодаря такому положению площадь месторождения отличается от окружающей ее территории высокой удельной трещиноватостью.

По времени заложения среди тектонических разрывов, развитых непосредственно в пределах месторождения, можно выделить несколько групп.

К наиболее ранним относятся крутопадающие разрывы и трещины, контролирующие положение субвулканических даек андезитов, гранодиорит-порфиров, фельзитов и гранит-порфиров. Эти разрывы в основном ориентированы согласно со скрытым разломом, отдельные из них пересекают все, даже самые поздние вулканогенно-осадочные отложения. Для них характерны значительная протяженность (первые километры) при малых амплитудах смещения (первые десятки метров).

Кроме тектонических швов, согласных с общим простиранием скрытого разлома, на месторождении существенную роль

играют «поперечные» разрывы, развитые на флангах рудных зон. Эти разрывы представлены двумя-тремя крупными трещинами, вдоль которых установлены сбросо-сдвиговые смещения с амплитудами от 20 до 60 *м*. В зонах поперечных разрывов часто локализуются протяженные пояса кулисообразно расположенных даек лампрофиров и диабазов.

Особую группу составляют последайковые тектонические швы и трещины, большая часть которых, по-видимому, образовалась при неоднократных движениях после прекращения поверхностной вулканической деятельности. Эти трещины заполнены обычно или рыхлым, раздробленным и измененным материалом пород (так называемой «глинкой трения»), или прожилково-вкрапленной минерализацией. Для наиболее крупных трещин характерны сбросо-сдвиговые перемещения с амплитудой до 5 *м*. По времени заложения большинство этих трещин близко между собой.

На площади месторождения последайковые трещины развиты неравномерно. Подавляющее большинство их локализовано в пределах сравнительно узких трещинных зон, отделенных друг от друга участками (полосами) сравнительно низкой удельной трещиноватости. Трещинные зоны вытянуты согласно с ориентировкой скрытого разлома и кулисообразно сменяют друг друга по простиранию и падению. Форма их в плане нередко унаследует конфигурацию более ранних структурных элементов. Так, рудные жилы, развитые около фельзитового некка, повторяют очертания его контакта, другие трещины и трещинные зоны располагаются над скрытыми под ними фельзитовыми дайками и в плане имеют форму сложного линейного штокверка.

Отчетливо наблюдается вертикальная зональность в строении трещинных зон. В верхней части месторождения они представлены несколькими (до 10) протяженными тектоническими швами значительной мощности, каждый из которых сопровождается мелкими оперяющими трещинами и зоной дробления пород. С глубиной мощность и протяженность отдельных тектонических швов в трещинных зонах уменьшаются, но одновременно возрастает их число. И, наконец, в самых нижних частях месторождения мощность отдельных тектонических трещин минимальна (обычно не превышает нескольких миллиметров). Кроме крутопадающих, здесь появляются пологие трещины, вместе с крутыми образующие уплощенные штокверки. Такие штокверки обычно приурочены к хорошо выраженным послойным срывам и в плане имеют значительную площадь (рис. 5).

В соответствии с изменением морфологии трещинных зон (и отдельных трещин в этих зонах) меняется и их заполнение. На верхних горизонтах месторождения, где по крупным последайковым трещинам происходили сбросо-сдвиговые движения, полости тектонических швов были заполнены растертым материалом, первоначально соответствовавшим по составу вмещаю-

щим породам, но впоследствии частично замещенным жильными и рудными минералами при гидротермальном процессе. На нижних горизонтах месторождения преобладают трещины, в которых практически отсутствует растертый материал вмещающих пород. Они заполнены в основном минералами, образованными в гидротермальную рудную стадию.

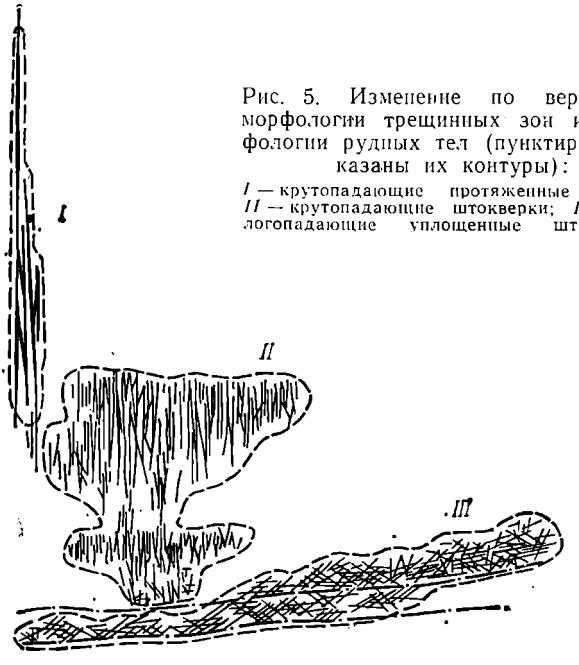


Рис. 5. Изменение по вертикали морфологии трещинных зон и морфологии рудных тел (пунктиром показаны их контуры):

I — крутопадающие протяженные жилы; *II* — крутопадающие штокверки; *III* — пологопадающие уплощенные штокверки.

Очень характерно, что под всеми без исключения крутопадающими трещинными зонами обнаружены «слепые» дайки фельзитов. Таким образом, участки с последайковой трещиноватостью являются продолжением по восстанию образованных ранее трещин, заполненных дайками и субвулканическими интрузивами. В совокупности все они образуют единую, сложную по конфигурации зону высокой трещиноватости, с глубиной склоняющуюся в сторону Поперечного сброса (см. рис. 5).

Эта зона постепенно наращивалась по падению (восстанию) и простиранию при неоднократных последайковых подвижках.

К началу рудной стадии она являлась непрерывной по вертикали от основания депрессии и, по всей вероятности, до палеоповерхности.

Однако последайковые трещины неравномерно распределены по породам с разными физико-механическими свойствами. Максимальной трещиноватостью отличаются пирокластические породы и агломераты, имеющие относительно низкие значения

прочности на сжатие (менее 2000 *кГ/см*^{2}), модуля упругости (менее $5 \cdot 10^5$ *кГ/см*^{2}) и коэффициента Пуассона (менее 0,2). Эти же породы обладают наивысшей эффективной пористостью (10% и более) и высокой проницаемостью (более 0,05 *мдарси*).

Плотные малопроницаемые породы, имеющие высокие прочностные характеристики (см. табл. 1), отличаются низкой удельной трещиноватостью. К таким породам относятся андезиты, граниты, флюидальные кварцевые порфиры, сферолит-порфиры, фельзиты, лампрофиры и диабазы. Эти породы разделяют единую трещинную зону интенсивной трещиноватости на несколько блоков, располагающихся друг над другом с некоторым смещением в плане.

Морфология рудных тел и их распределение в пространстве

Урановые руды месторождения неравномерно распределены по разрезу Третьей эффузивно-осадочной свиты и практически не выходят за ее пределы. Они отсутствуют в породах базального горизонта этой свиты (конгломератах, туфогенных песчаниках, алевролитах и туффитах с прослоями карбонатных пород), в биотитовых гранитах основания, в породах Первой свиты (андезитах, дацитах, базальтах и лавоагломератах среднего и основого состава) и в породах Четвертой (перекрывающей) свиты, а также в дайках.

В Третьей свите главная масса урана сосредоточена в зонах интенсивной последайковой трещиноватости, поэтому контуры оруденелых пород практически совпадают с зоной высокой трещиноватости. Морфология и структура рудных тел изменяется сверху вниз в полном соответствии с вертикальной зональностью в строении трещинных зон, отмеченной выше.

На месторождении можно выделить четыре структурно-морфологических типа рудных тел:

1) жильные тела, сформировавшиеся в крутопадающих сравнительно крупных, но единичных разрывах верхней части месторождения (урановая и сопутствующая ей минерализация сосредоточена преимущественно в самих разрывах, в меньшей степени в оперяющих мелких трещинах и редко образует вкрапленность в породах, примыкающих к разрывам);

2) линейные крутопадающие штокверки, развитые на средних и нижних горизонтах месторождения, столбообразной и лентообразной формы (руды штокверков имеют прожилковые и прожилково-вкрапленные текстуры);

3) пологопадающие уплощенные штокверки, сложенные также прожилково-вкрапленными рудами, приуроченные к послойным срывам нижней части месторождения;

4) сложные трубообразные залежи вкрапленных руд в высокопористых эруптивных брекчиях палеовулкана.

Мощности рудных тел и концентрация урана в них обнаруживают зависимость от физико-механических свойств вмещающих пород и обусловленной ими удельной трещиноватости. В интенсивно трещиноватых и проницаемых пирокластических породах рудные тела обычно представлены сложными системами жил или прожилков, сопровождающихся сравнительно широкими ореолами измененных пород и рудной вкрапленности.

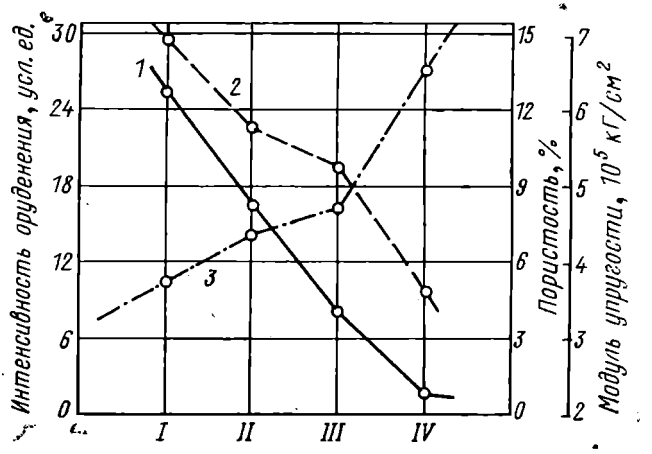


Рис. 6. Обобщенный график изменения некоторых физико-механических свойств пород и их относительной рудоносности:

1 — интенсивность оруденения (количество металла на 1 *м* мощности пород); *2* — пористость; *3* — модуль упругости; *I* — кристаллокластические туфы и туфобрекчии липаритов; *II* — эруптивные брекчии и игнимбриты кварцевых порфиров; *III* — пепловые туфы и лавы кварцевых порфиров; *IV* — туфогенно-осадочные породы, покровные фельзиты и кварцевые порфиры, экструзивные фельзиты.

Для них характерны максимальные значения выхода урана с единицы площади рудной зоны. В массивных высокопрочных и малопроницаемых породах (плотных фельзитах, сферолит-порфирах, флюидальных кварцевых порфирах и т. д.) встречаются лишь единичные мелкие рудные жилы и прожилки. Выход металла с единицы площади рудоносной зоны здесь минимальный.

На месторождении четко различаются горизонты пород, благоприятные и неблагоприятные для развития трещиноватости, околожильных изменений и концентрации урана. Здесь хорошо проявлен литологический контроль оруденения, обусловленный физико-механическими свойствами и химическим составом пород. Зависимость относительной рудоносности пород от их физико-механических свойств показана на рис. 6.

С чередованием в разрезе трещиноватых проницаемых («благоприятных» для оруденения) и массивных непроницаемых («неблагоприятных» для оруднения) пород связана весьма

характерная особенность морфологии рудных тел месторождения — образование раздувов под горизонтами непроницаемых пород, своего рода «экранирование» руд этими горизонтами. На рис. 7 показаны два вида таких раздувов.

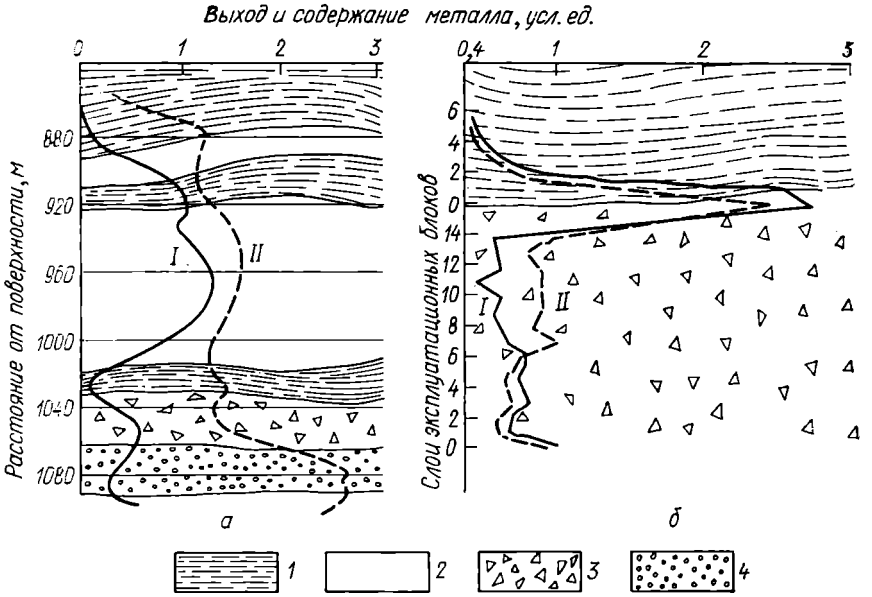


Рис. 7. «Экранирование» оруденения плотными малопроницаемыми лавами кварцевых порфиров:

а — в разрезе, где породы, отличающиеся по физико-механическим свойствам, сменяют друг друга постепенно через толщу переслаивания; *б* — в разрезе, где породы, резко отличающиеся по физико-механическим свойствам, имеют отчетливую границу. *1—3* — породы купола кварцевых порфиров (*1* — лавы; *2* — туфы; *3* — брекчии); *4* — агломераты и туфогенные песчаники; *I* — кривая изменения выхода металла из рабочего слоя; *II* — кривая изменения содержания урана в рудах.

В случае, когда контакт между благоприятными и неблагоприятными породами резкий, рудные тела имеют максимальную мощность и отличаются наивысшей концентрацией урана непосредственно под горизонтом малопроницаемых пород (см. рис. 7, *б*).

В случае, когда граница между проницаемыми и массивными породами нерезкая (например, когда количество лавовых разностей вверх по разрезу возрастает постепенно), максимумы мощности рудных тел и концентрации урана в них несколько смещены вниз от этой границы (см. рис. 7, *а*).

Асимметрия рудных тел в благоприятных породах сохраняется практически повсеместно. Минимальную мощность они имеют в малопроницаемых породах и над ними, у нижнего контакта рудных горизонтов. Мощности рудных тел и концентрации урана в рудных горизонтах возрастают в первом случае

непрерывно вверх до контакта с малопроницаемыми породами, а во втором снижаются от некоего максимума постепенно, не достигая горизонта массивных пород, принадлежащего толще переслаивания.

ГЛАВА 3

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Время образования месторождения

Геологические и геохронометрические данные свидетельствуют о том, что магматическая деятельность в депрессии завершилась в ранней перми. Наиболее поздние субвулканические дайки гранит-порфиров, формировавшиеся преимущественно в кольцевых разломах по периферии депрессии, имеют абсолютный возраст 280—290 млн. лет. Лампрофировые и диабазовые дайки регионального распространения моложе гранит-порфиров, но оторваны во времени незначительно — их абсолютный возраст составляет 270—280 млн. лет. Многочисленные определения абсолютного возраста серицитов дорудной стадии дали величины, близкие к 280 млн. лет. Однако детальные исследования метасоматитов свидетельствуют о том, что до появления серицита дорудной стадии вмещающие породы месторождения уже претерпели значительные гидротермальные изменения, выразившиеся в их перекристаллизации, подробно рассмотренной ниже. Первые проявления постмагматических гидротермальных изменений пород здесь совпадают по времени с последними продуктами магматической деятельности.

Геологические наблюдения свидетельствуют о том, что урановые руды (и связанная с ними другая минерализация) являются более поздними по отношению ко всем магматическим породам, известным в депрессии. Жилы и прожилки настурана пересекают субвулканические дайки гранит-порфиров и дайки лампрофиров и диабазов, образованные после прекращения вулканической деятельности в районе. Руды являются более поздними и по отношению к серициту дорудной стадии.

Изотопные исследования настуранов, выполненные И. В. Чернышевым (ИГЕМ, АН СССР), свидетельствуют, однако, что их возраст близок к возрасту субвулканических тел и даек регионального распространения, а также дорудных серицитов и составляет около 270 млн. лет. Поэтому реконструкция геологических и физико-географических условий образования первичных урановых руд произведена авторами для поздней перми — периода, совпадающего во времени с рудообразующей гидротермальной деятельностью, происходившей в условиях, когда в депрессии еще существовали аномальные геотермические поля.

Физико-географические условия периода рудообразования

В поздней перми, после завершения вулканической деятельности, район представлял собой приподнятую структурную равнину, в которой отчетливо выделялись куполовидные экструзивы кольцевых разломов, обрамлявшие замкнутую депрессионную структуру. Вершины куполов возвышались над их подошвами на 150—200 *м*. Общая разность высот между краевыми частями депрессии и ее центральной частью достигала нескольких сот метров (см. рис. 8 и 9).

Непосредственно над месторождением обнаруживаются признаки древней речной долины, приуроченной к широкой полосе локального понижения поверхности выравнивания, существовавшей в этом районе в поздней перми и триасе. Речная долина района месторождения представляла собой один из верхних притоков крупной реки, впадавшей в пресноводное озеро, мощные осадки которого сохранились за пределами вулканической депрессии. Это озеро, существовавшее длительное время (от поздней перми до конца мела), и впадавшие в него широкие речные долины легко устанавливаются при региональных палеогеографических исследованиях.

Латеритный характер кор выветривания свидетельствует о том, что во время рудоотложения в районе месторождения был жаркий и влажный климат. Как и для территорий современного и недавнего вулканизма, можно полагать, что во время рудоотложения, происходившего сразу же после прекращения пермского вулканизма, плотность глубинного теплового потока в депрессии была относительно высокой.

Как и в областях современного вулканизма, средняя интенсивность выноса тепла и гипсометрическое положение изотерм не были одинаковы на всей площади депрессии. Максимальное выделение тепла и соответственно максимальный подъем изотерм были приурочены к полям, окружавшим самые поздние субвулканические интрузивы, а также к местам разгрузки палеогидротерм, подчиненным понижениям в рельефе, сквозным разрывам и выступам основания.

Глубина рудообразования

Учитывая позднепермский возраст первичного настурана, авторы восстановили положение дневной поверхности во время рудообразования (рис. 8). Это позволяет с высокой достоверностью оценить глубины формирования месторождения и отдельных рудных тел. Выше было отмечено, что урановая минерализация в депрессии практически отсутствует среди вулканических отложений, принадлежащих верхней (Четвертой) свите. Поэтому верхняя граница оруденелых пород совпадает

с подошвой этой свиты. Ее мощность в районе месторождения, по существу, соответствует глубине, на которой формировались верхние рудные тела.

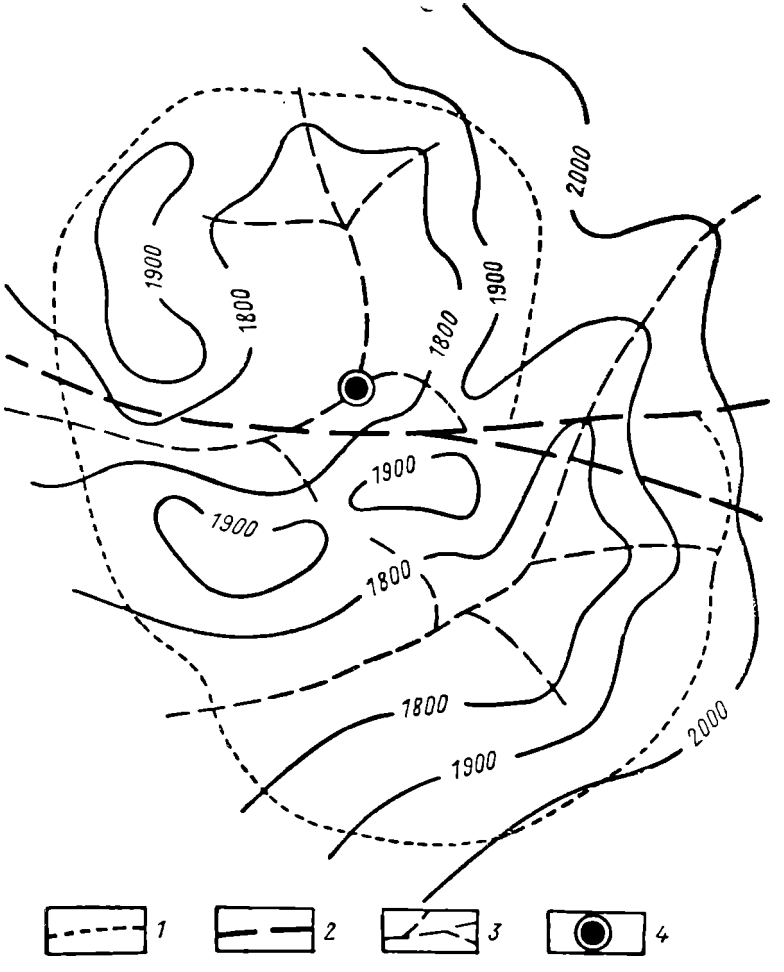


Рис. 8. Рельеф поверхности депрессии в период рудообразования (отсчет высот проведен от современного уровня моря):

1 — граница депрессии, проведенная по кольцевым субвулканическим телам; *2* — основной поперечный разлом; *3* — палеореки; *4* — месторождение.

Принимая во внимание это обстоятельство и положение пермотриасовой поверхности выравнивания, можно уверенно утверждать, что верхняя граница рудоотложения на месторождении располагалась на глубине около 500 *м*. Нижней границей оруденелых пород на месторождении является основание Треть-

ей свиты, отстоявшее от поверхности периода рудообразования на 1200 *м*. Таким образом, вертикальный размах промышленного уранового оруденения на месторождении составлял примерно 700 *м*.

Рудные тела разных морфологических типов формировались на разных интервалах глубин. Пологозалегающие штокверки вкрапленных и прожилково-вкрапленных руд образовались на глубинах 1200—1100 *м*, крутопадающие линейные штокверки — на глубинах 1200—800 *м* и жильные рудные тела — на глубинах 800—500 *м*. Эти цифры показывают, что рассматриваемое месторождение относится к классу месторождений неглубокого (близповерхностного) образования.

Палеогидродинамическая обстановка в районе во время рудообразования

Среди пород депрессии преобладают в различной степени раскристаллизованные эффузивные и интрузивные породы, в которых термальные растворы могли перемещаться по системам связанных пор и по зонам тектонических и литогенетических трещин. Соответственно гидротермальные растворы могут быть отнесены к поровотрещинным, трещиннопластовым или жильнотрещинным водам.

По коллекторным свойствам все породы здесь можно разделить на две группы: относительно проницаемые породы и относительные водоупоры.

К числу относительно проницаемых принадлежит большая часть разреза Третьей свиты — пепловые туфы, брекчии и игнимбриты пирокластической толщи, породы купола кварцевых порфиров и игнимбритовой толщи, имеющие большую эффективную пористость (10% и более), относительно высокую проницаемость (более 0,05 *мдарси*), пониженную прочность на сжатие (менее 2000 *кГ/см*^{2}), модуль упругости (менее 5×10^5 *кГ/см*^{2}) и коэффициент Пуассона (менее 0,2). Эти же породы характеризуются высокой удельной трещиноватостью.

Максимальной проницаемостью отличаются зоны интенсивного дробления пород вдоль послойных нарушений. Самое крупное из таких нарушений располагается по контакту пород Первой и Третьей свит. Мощность интенсивно раздробленных андезитов под ним и туфогенно-осадочных пород над нарушением достигает местами десятков метров.

Меньшие послойные нарушения располагаются и в других горизонтах туфогенно-осадочных пород, залегающих выше по разрезу Третьей свиты.

К числу относительных водоупоров можно отнести граниты основания депрессии, не нарушенные послойным дроблением агломераты андезитов Первой свиты, которые имеют пористость 0,5—2,5%, проницаемость ниже 0,0005 *мдарси* и низкую (в 5—

7 раз ниже, чем в туфах и брекчиях) удельную трещиноватость. К водоупорам принадлежит бóльшая часть пород Четвертой (верхней) свиты — плотные лавоподобные игнимбриты, имеющие пористость менее 3%, проницаемость менее 0,0005 *мдарси* и в 2—3 раза меньшую, чем у туфов и брекчий, удельную трещиноватость. Относительными водоупорами являются также маломощные горизонты плотных лав (купола кварцевых порфиров), слои туфогенных песчаников и гравеллитов, разделяющие толщу проницаемых пород на несколько «водоносных» горизонтов (рис. 9).

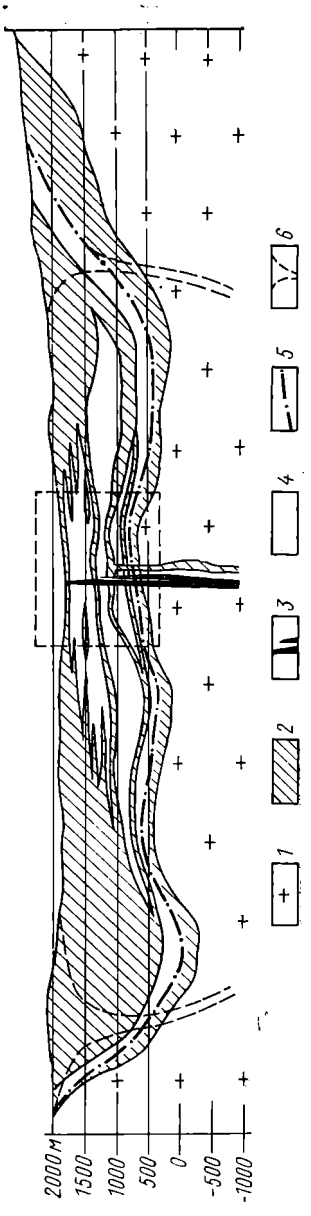


Рис. 9. Положение горизонтов и зон разной проницаемости в разрезе депрессии: *1* — породы основания депрессии — относительный «водоупор»; *2* — горизонты относительно непроницаемых вулканогенно-осадочных пород; *3* — дайки относительно непроницаемых пород (фельзитов, лампрофиров) — вертикальные «экраны»; *4* — горизонты относительно проницаемых вулканогенно-осадочных пород; *5* — зона послойного дробления, отличающаяся наивысшей проницаемостью; *6* — проекциякальдерных субвулканических тел; квадратом ограничена часть разреза, изображенная на рис. 78

В целом мульдообразное залегание относительно проницаемых пород, подстилаемых и перекрываемых водоупорами, несомненно, обусловливало возникновение в депрессии артезианского бассейна, области питания которого располагались в приподнятых краях ее, сложенных выступами основания. Относительные превышения выходов проницаемых пород, расположенных в областях питания над их подошвой в районе месторождения (в центре депрессии), составляли не менее 1600 *м* (см. рис. 9).

Погружение артезианских растворов на такую глубину в районе с напряженным геотермическим режимом приводило к разогреванию их и к возникновению в депрессии динамической гидротермальной системы.

Существенное влияние на динамику растворов оказывали вертикальные или крутопадающие тектонические нарушения. Те из них, которые ко времени рудоотложения

были заполнены дайками плотных и вязких малопроницаемых пород (фельзиты, диабазы, лампрофиры и др.), могли играть роль экрана при послойном перемещении гидротермальных растворов и изменять направление их движения. Разломы, открытые во время рудоотложения или закрытые, но сопровождавшиеся зонами последайковой трещиноватости, а также «околонекковые» нарушения, являлись в разной степени коллекторами, концентрировавшими потоки гидротермальных растворов. По-видимому, по наиболее крупным из разломов в отдельных случаях в артезианскую систему депрессии поступали гидротермальные растворы более глубинной циркуляции.

Месторождение сформировалось на участке, где сложились условия, благоприятствовавшие возникновению восходящего потока разгрузки гидротермальной системы. Именно здесь располагается серия скрытых вертикальных даек фельзитов, препятствовавших латеральному перемещению растворов по послойным разрывам; здесь установлена аномальная концентрация линейных трещин, прослеживавшихся до палеоповерхности; здесь отмечено наибольшее понижение рельефа, в прирусловой части древней речной долины. Над участком месторождения располагается относительно проницаемое «окно» среди водоупорных пород Четвертой свиты — плотные лавоподобные игнимбриты этой свиты фациально сменяются здесь высокопористыми туфопесчаниками и туффитами (см. рис. 9).

РАЗДЕЛ II
МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ГЛАВА 4

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

В пределах месторождения и в его окрестностях развиты жильные и жилоподобные образования различного облика, состава и возраста, которые имеют неодинаковое распространение и соответственно играют разную роль в общей массе гидротермальной минерализации.

Долгое время на месторождении были известны только урансодержащие рудные жилы и их безрудные аналоги и считалось, что гидротермальная минерализация здесь одностадийна. Только в последние годы удалось обнаружить и два типа дорудных жил и прожилков.

Наиболее ранними являются жилы, прожилки и линзы кварцевого, полевошпато-кварцевого и гематито-полевошпато-кварцевого состава. Размеры подобных образований колеблются в весьма широких пределах: от микропрожилков и микролинз мощностью в доли миллиметра до выдержанных жил мощностью в несколько сантиметров.

Жилы и линзы этого состава обычно имеют зональное строение: призмы адуляра и их друзовые агрегаты выделяются по зальбандам, кварц — в центре. Гематит присутствует в подчиненных количествах, чаще в зальбандовых частях жил и линз.

Контакты крупных жил с вмещающими породами могут быть и тектоническими, и метасоматическими, с постепенными переходами от крупнокристаллических агрегатов жильного выполнения к относительно неизменным эффузивам. Контакты мелких прожилков и линз, как правило, имеют метасоматический характер.

Главные минералы жил и линз этого типа содержат много газово-жидких включений, гомогенизирующихся в жидкую фазу при 295—340° С; кривые декрепитации этих включений приведены на рис. 10.

На территории рудного поля минерализация данного типа сохранилась ныне (от телескопирования последующими процессами) только в микропрожилках или сравнительно мелких гнездах (линзах, «пятнах», скоплениях полевошпатовых сфе-

ролитов и т. п.), окруженных мощными ореолами перекристаллизации кислых эффузивов. В этих ореолах происходят фактически все те же самые процессы, что и в жилах (линзах),

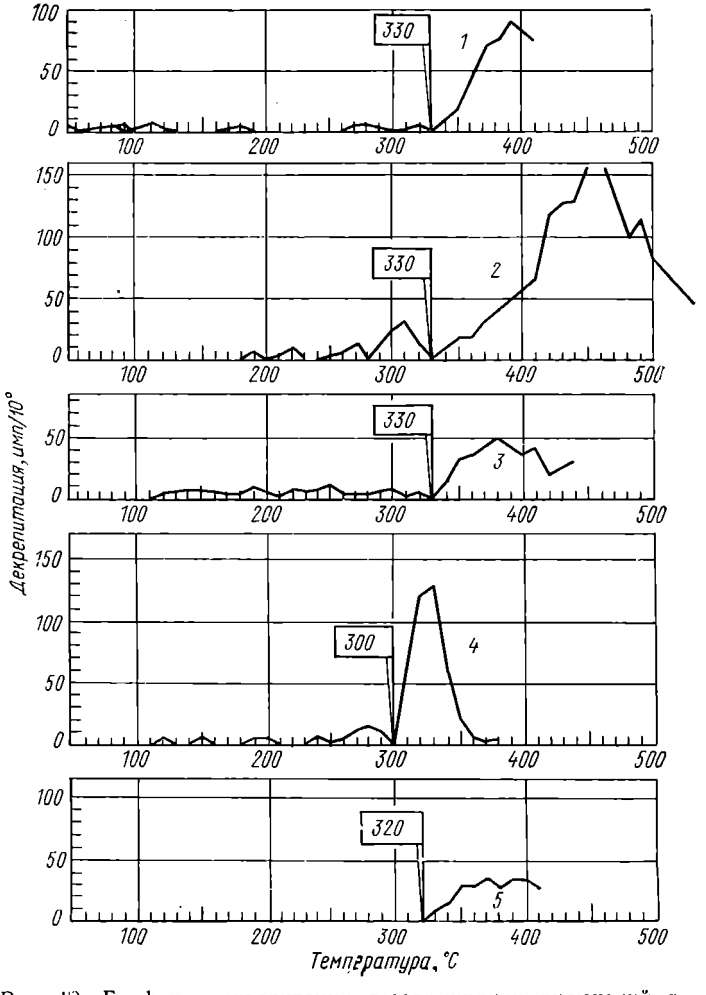


Рис. 10. Графики декрепитации газово-жидких включений в минералах кварцево-полевошпато-гематитовых жил (*1* — адуляр, *2* — кварц, *3* — гематит) и перекристаллизованных пород около них (*4*—кварцево-полевошпатовый агрегат, *5*—кварц из друз перекристаллизации); флажком показано начало декрепитации.

являющихся конечными продуктами этой перекристаллизации. Поэтому основные закономерности образования подобных выделений удобнее рассмотреть в разделе, посвященном изменениям вмещающих пород (см. гл. 7).

Крупные жилы кварцево-полевошпато-гематитового состава (имеющие ту же температуру образования и те же текстурные особенности, что и «пятна» перекристаллизации) известны за пределами изученного месторождения и описаны на других урановых месторождениях и рудопроявлениях [1, 2].

Вторая группа жил слагается альбитом, кальцитом I, флюоритом I, апатитом, пиритом I, кварцем и более редкими — серицитом (мусковитом) I, хлоритом I, эпидотом, гематитом, рутилом (и лейкоксеном), цирконом.

Эти жилы развиваются в пределах той же локальной полосы, что и ураново-рудные жилы месторождения, и встречаются во всех породах стратиграфического разреза от гранитов основания депрессии до верхов Третьей свиты. Мощности жил не превышают нескольких сантиметров, а чаще всего составляют доли сантиметра; контакты с вмещающей средой обычно резкие. Число сохранившихся жил этой группы невелико, и в целом на долю их ныне приходится около 1% общего объема жильной минерализации, известной на месторождении. Однако значительная часть этих жил, особенно на верхних горизонтах месторождения, телескопирована и замещена более поздней минерализацией — настураном и парагенными ему минералами.

Жилы верхних и нижних горизонтов месторождения отличаются друг от друга по составу (по количественным соотношениям между минералами) и по способу отложения минералов.

Альбит и большинство из малораспространенных минералов этой группы жил — серицит (мусковит) I, хлорит I, эпидот, гематит и рутил (или лейкосен) — развиты преимущественно на верхних горизонтах месторождения; здесь же отмечена и большая часть находок флюорита I. Кальцит I — самый распространенный минерал этой группы жил на нижних горизонтах месторождения (в низах Третьей свиты, в андезитах и дацитах, в гранитах основания депрессии). Апатит также встречается главным образом в нижней части месторождения, пирит I — на всем вскрытом вертикальном интервале.

Жилы нижних горизонтов месторождения образовывались путем последовательного заполнения свободного трещинного пространства: агрегаты кальцита I, флюорита I, апатита, альбита, кварца и пирита I, кристаллизовавшиеся здесь, имеют четко выраженные зоны геометрического отбора на поверхностях нарастания (стенках трещин, гранях относительно ранних кристаллов, обломках пород и т. д.), и все жильное выполнение имеет четкую крустификационную текстуру. Альбит, кварц, апатит и флюорит I образуют друзы в зальбандах жил (на стенках трещин), кальцит I нарастает на эти друзовые агрегаты и заполняет центральные части жил.

В верхней половине месторождения преобладающая часть жил формировалась путем метасоматического замещения альбитом (и в меньшей степени кальцитом I и другими минера-

лами) продуктов дробления и истирания вмещающих пород, заполнявших здесь трещины до начала образования жил рассматриваемого типа. Как уже говорилось, в этих кластических продуктах есть обломки разной величины — крупные (до 1 *см*) фрагменты пород, полностью сохранившие их текстуру и структуру *, и мелкие обломки отдельных компонентов пород — обломки вкрапленников К-полевого шпата и кварца, обломки основной массы, стекла и т. д. Альбит избирательно замещает от краев и в стороны от секущих микротрещин обломки кристаллов К-полевого шпата и вкрапленники К-полевого шпата в относительно крупных фрагментах пород; общее содержание его в дробленом материале достигает 60—80% его объема. Вместе с альбитом наблюдаются и другие минералы — кальцит I, пирит I и менее распространенные — серицит (мусковит) I, эпидот, хлорит I, гематит, рутил (или лейкоксен), также замещающие здесь те или иные составные части внутритрещинного дробленого материала.

Кратко остановимся на характеристике наиболее распространенных минералов второго типа жил и на анализе их взаимоотношений друг с другом.

Альбит представлен водянопрозрачными кристаллами размером от долей миллиметра до нескольких миллиметров. В жилах выполнения нижних частей месторождения встречаются несдвойникованные кристаллы альбита либо обычные полисинтетические двойники его. Метасоматический альбит в жилах верхних частей месторождения имеет характерную «шахматную» структуру. Альбит обычно является самым ранним минералом в жилах рассматриваемого типа, кристаллы его пересекаются микропрожилками других минералов, иногда слабо резорбируются ими (например, кальцитом I). Местами в альбите встречены мельчайшие призмы неопределенного радиоактивного минерала.

Флюорит I, фиолетовый, зональный, выделяется в виде сростков зерен и кристаллов кубической формы, местами осложненных гранями октаэдров (размер их достигает 1 *см*). В большинстве жил кристаллизация флюорита шла в свободном трещинном пространстве, о чем свидетельствуют призальбандовые зоны геометрического отбора, друзовые срастания кристаллов, отсутствие реликтов других минералов в растущих индивидах его. В ореолах изменения вмещающих пород вокруг этих жил флюорит метасоматически замещает полевые шпаты, главным образом плагиоклазы.

Кварц изредка образует в контактах жил друзовые корки мелких кристаллов с зоной геометрического отбора у осно-

---

* В том числе обломки перекристаллизованных пород, в которых иногда обнаруживаются микропрожилки и линзы кварцево-полевошпато-гематитового состава.

вания; эти кристаллы цементируются флюоритом и рассекаются микропросечками последнего.

Апатит выделяется в виде гексагональных призм, без пирамидальных окончаний, размером в сотые — десятые доли миллиметра (рис. 11). Обычно он бесцветен, но иногда имеет

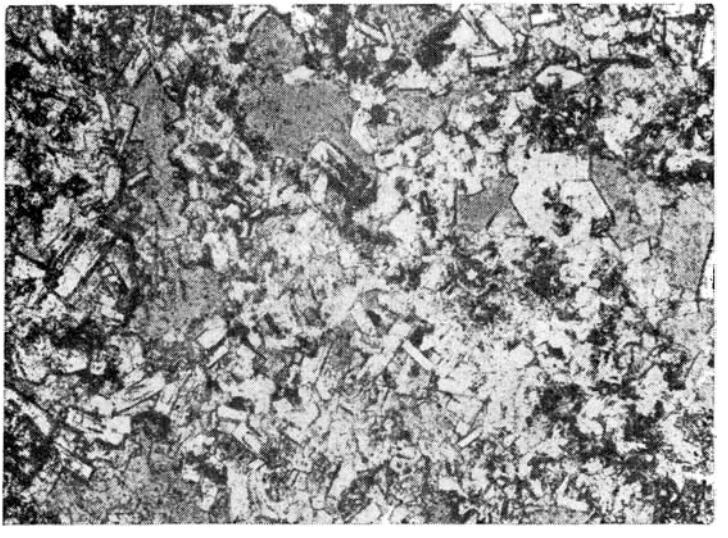


Рис. 11. Агрегат призматических кристаллов апатита, сцементированный кальцитом (прозрачный шлиф, ×30).

в шлифах бурую окраску за счет мелких включений гематита, распределенных по зонам роста. Он образует либо самостоятельные прожилки мощностью до 1 *см*, либо присутствует в полиминеральных жилах (составляя местами 60—70% их объема). Участками апатит интенсивно развивается не только в зальбандах жил, но и в приконтактовых зонах вмещающих пород (не далее 0,5—1 *см* от жил). В этом случае он также выделяется в виде мелких гексагональных призм зонального строения; количество апатита может достигать 40—50% объема породы в этой узкой призальбандовой зоне.

В прожилках существенно апатитового состава часто присутствуют редкие зональные кристаллы циркона размером до 0,3 *мм*.

Пирит I наблюдается в виде кристаллов кубической формы размером в десятые доли миллиметра. Эти кристаллы бывают локализованы в трещинах и на пересечениях трещин в кристаллах альбита и флюорита. В апатитовых агрегатах пирит обычно наблюдается в виде метакристаллов, содержащих изъеден-

ные реликты апатита; иногда микропрожилки пирита пересекают призмы апатита.

Кальцит I выделяется либо в виде мономинерального агрегата мелких зерен, либо в срастании с перечисленными выше минералами. Кристаллизация его осуществлялась после них, судя по многочисленным случаям пересечения и разъедания кальцитом альбита, флюорита I, апатита и пирита.

Оценка количественных соотношений между минералами этих жил в целом осложняется телескопированием их более поздней минерализацией, шире распространенной, чем жилы рассматриваемого типа. Тем не менее можно сказать, что альбит, очевидно, является самым распространенным минералом этих жил, особенно в верхней части месторождения. На втором месте по распространенности — кальцит I, на третьем — флюорит I. По преобладающим минералам жилы этой группы могут быть названы альбито-кальцито-флюоритовыми или, для краткости, альбитовыми.

В альбите, кальците I, апатите и флюорите I наблюдаются двухфазные газово-жидкие включения, объем газового пузырька в которых составляет в среднем 25%, что приблизительно соответствует температурам гомогенизации около 200° С [3, 4]. Одинаковые соотношения фаз в газово-жидких включениях всех четырех минералов свидетельствуют о близких температурах и тем самым о близком времени образования всех этих минералов. По кривым декрепитации этих минералов (рис. 12) из жил, залегающих в кислых эффузивах Третьей свиты, начало массового растрескивания включений падает на интервал 180—220° С. Для кальцитов из жил и прожилков в андезитах и гранитоидах массовое растрескивание начинается с 220—230° С; температуры гомогенизации включений в кальците здесь находятся в интервале 228—240° С (6 определений), а во флюорите 185—210° С (100 определений). Образование описываемых жил второго типа происходило после образования кварцево-полевошпато-гематитовых жил. На это указывают взаимоотношения жил обоих типов: пересечения альбито-кальцито-флюоритовыми жилами прожилков и линз кварцево-полевошпато-гематитового состава, замещение альбитом перекристаллизованного К-полевого шпата, выполнение кальцитом I друзовых пустот в центре кварцево-полевошпато-гематитовых жил, разъедание и пересечение кварца и адуляра микропрожилками кальцита I и др.

Как и в случае с кварцево-полевошпато-гематитовыми жилами, альбито-кальцито-флюоритовая минерализация месторождения является отголоском регионального процесса, давшего в пределах той же вулканической депрессии и вне ее ряд крупных флюоритовых (и флюорито-баритовых) жил, рудопроявлений и месторождений. Сравнительное изучение ближайшего из флюоритовых месторождений показало, что состав его

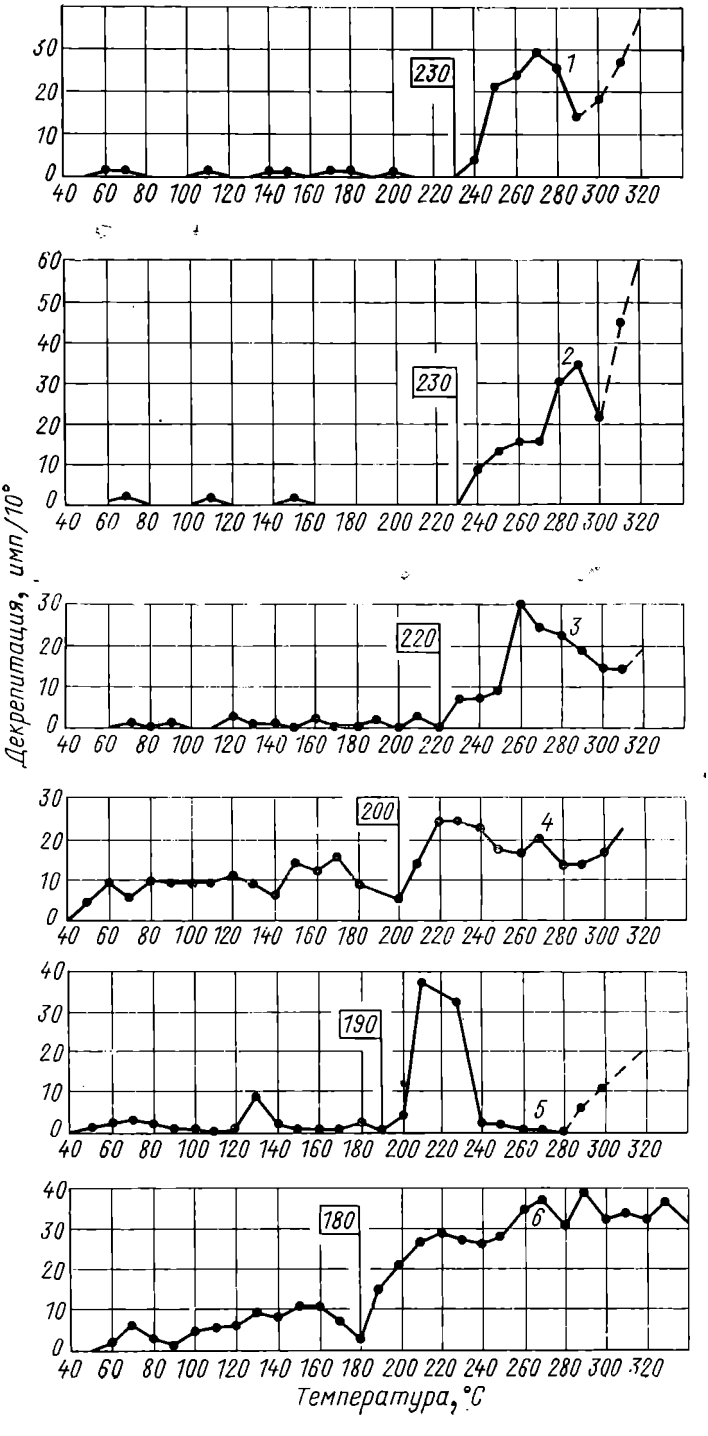


Рис. 12. Графики декрепитации газово-жидких включений в главных минералах жил второй, альбитовой стадии:

1 — кальцит из жил в гранитах; *2* — кальцит из жил в андезитах; *3* — кальцит из жил в кислых эффузивах; *4* — апатит; *5* — флюорит; *6* — пирит

жил качественно тождествен составу кальцито-флюоритовых прожилков нижних горизонтов изученного уранового месторождения (за исключением того, что в этих прожилках пока не был установлен барит, обычный на флюоритовом месторождении). В точности совпадает температурный интервал образования главных минералов флюоритового месторождения и альбито-флюорито-кальцитовых жил *, описываемых здесь. Наконец, принципиально одинаковыми являются и гидротермальные изменения близких по составу вмещающих пород (развитие в них серицита, кварца, альбита по калишпату и плагиоклазу), подробно описанные в гл. 8.

К третьей группе относятся урансодержащие рудные жилы, на долю которых приходится подавляющая часть гидротермальной минерализации месторождения. Эти жилы являются предметом детального изучения, результатам которого посвящена гл. 5. Они пересекают жилы и прожилки альбито-кальцито-флюоритового состава, замещают их и несомненно являются более поздними по времени образования.

Минералы, образовавшиеся после рудных жил, не играют сколько-нибудь существенной роли в общей массе гидротермальной минерализации месторождения. Изредка встречаются прожилки кальцита мощностью до нескольких сантиметров, секущие рудные жилы или цементирующие брекчии рудных жил (рис. 13). Этот поздний кальцит встречен на тех участках, где широко распространен кальцит, и в более ранних жилах. Можно предполагать, что образование позднего кальцита происходило путем переотложения ранних кальцитов, хотя прямые признаки пострудного растворения последних пока не обнаружены.

В некоторых прожилках пострудного кальцита найдены редкие выделения настурана (отражательная способность 15%). Поскольку эти выделения встречены в местах пересечения послерудным кальцитом богатых рудных тел, по всей вероятности, в этом случае мы имеем дело с переотложенным настураном.

По зонам роста кристаллов пострудного кальцита располагаются мелкие включения пирита и марказита.

Поздний кальцит содержит однофазовые жидкие включения и, следовательно, кристаллизовался при температурах ниже 80° С.

Указанные выше взаимоотношения между жилами всех четырех типов, каждому из которых свойствен и определенный температурный интервал, и специфические изменения вмещаю-

---

* Декрепитация газово-жидких включений в главных минералах флюоритового месторождения начинается при 240—250° С для кварца (2 пробы), 200—220° С для флюорита и барита (9 и 5 проб соответственно), 210—220° С для кальцита и 170° С для пирита (1 проба). Температура гомогенизации включений в флюорите 190—230° С (более 50 проб).

щих пород, позволяют считать названные типы жил продуктами четырех последовательных стадий минерализации:

1) стадии перекристаллизации пород и образования кварцево-полевошпато-гематитовых жил или линз (эту стадию мы будем далее называть кварцево-полевошпато-гематитовой);

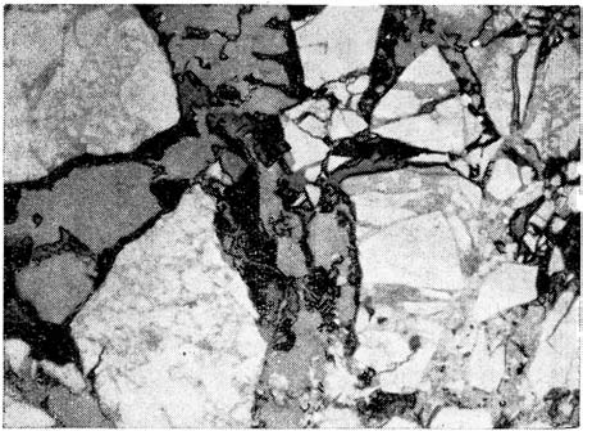


Рис. 13. Брекчия жил настурановой стадии (настуран I сцементирован кальцитом той же стадии) в позднем, послерудном кальците (аншлиф, ×60).

2) стадии образования дорудных альбито-кальцито-флюоритовых жил, давшей в пределах депрессии рудопроявления и месторождения так называемой флюорито-баритовой формации (эту стадию мы далее будем называть альбитовой);

3) стадии образования ураново-рудных жил, резко преобладающих над другими в пределах месторождения (в дальнейшем эту стадию мы называем настурановой);

4) стадии образования мелких послерудных кальцитовых прожилков (кальцитовой стадии), роль которой совершенно незначительна и которую мы поэтому не рассматриваем далее.

ГЛАВА 5

МИНЕРАЛОГИЯ УРАНОВОРУДНЫХ ЖИЛ

Жилы настурановой стадии имеют сложный минералогический состав. В них установлено более 20 минералов, главными из которых являются настуран двух генераций, кальцит II, коффинит, молибденит (иордизит) и галенит; кроме этих пяти минералов в подчиненных количествах в рудных жилах встре-

чаются гидрогетит, гематит, пирит II, марказит, халькопирит, сфалерит, блеклая руда, пираргирит-миаргирит, флюорит II, хлорит II, ангидрит (?), серицит II и др.

Морфология рудных жил определяется морфологией тех трещин, в которых формировались эти жилы. Для верхних частей месторождения характерно ограниченное число относительно мощных и выдержанных по падению и простиранию жил, а для нижних — обилие мелких жил и прожилков, параллельных друг другу и разноориентированных, дающих в совокупности штокверковые рудные тела различной конфигурации.

Многие трещины верхних и средних частей месторождения к началу настурановой стадии были заполнены дробленым и перетертым материалом вмещающих пород. Наличие такого материала в трещинах верхней половины месторождения, естественно, отразилось на способе отложения в них минералов настурановой стадии и обусловило ряд особенностей текстуры рудных жил верхов месторождения.

Поэтому прежде чем переходить к рассмотрению минерализации настурановой стадии, необходимо остановиться на характеристике этого материала, фактически также являющегося специфической частью выполнения рудных жил.

Материал этот (так называемая «дорудная тектоническая глинка») представляет собой сыпучий или связанный (сцементированный) рыхлый продукт дробления и перетирания боковых пород, в большей или меньшей степени измененный гидротермальными процессами всех стадий. Согласно гранулометрическому анализу, на месторождении преобладают «глинки», главную массу которых составляет «песчанистая» фракция (1—0,1 *мм*); реже встречаются «глинки» с преобладанием «гравийной» (10—1 *мм*) или «алевролитовой» (0,1—0,01 *мм*) фракций. Собственно глинистая, «пелитовая» фракция (менее 0,01 *мм*) составляет по массе около 1% этого рыхлого материала. Как справедливо отмечает Л. Ф. Ильичева [5, 6], по своему гранулометрическому составу дробленый и перетертый материал, выполняющий (или выполнявший) жильные трещины на разных месторождениях и называемый обычно «тектонической глинкой», строго говоря, никак не может быть отнесен к глинам.

Минеральный состав этого рыхлого материала в общем случае отвечает составу вмещающих пород и отражает в себе все процессы, происходившие в породах при их гидротермальном, околожильном изменении. Так, в частности, «гравийная» и «песчанистая» фракции представляют собой обломки породообразующих минералов и их сростков, причем в крупных обломках сохраняется текстура и структура вмещающих пород. По краям их нередко наблюдаются микрозоны (каймы) метасоматического изменения, в точности соответствующие зонам околожильного изменения этих же пород. Более мелкие («алевроли-

товая» и «пелитовая») фракции рыхлого материала представлены в основном хлоритом, монтмориллонитом, гидрослюдами, кальцитом. гидроокислами железа, развивающимися по первичным породообразующим минералам или по предшествующим новообразованиям. Во всех случаях «пелитовая» составляющая рыхлого материала возникает как продукт гидротермального изменения его, а не как продукт механического измельчения.

Что касается взаимоотношений этого материала с обычными жильными и рудными минералами настурановой стадии и их агрегатами, то макроскопически они не всегда поддаются расшифровке. Иногда приходится удовлетворяться лишь констатацией их взаимной смены по простиранию или падению жил и прожилков. Но нередко, особенно в более крупных жилах, можно наблюдать линзы и прожилки рудных и жильных минералов в рыхлом материале, имеющие резкие или расплывчатые (метасоматические) контакты. Встречаются неправильной формы гнезда и вкрапленники рудных (и жильных) минералов в рыхлом материале разной частоты и размеров. Наблюдаются реликты рыхлого материала среди крупных выделений рудных и жильных минералов или на участках, где последние составляют подавляющую массу трещинного выполнения. Более подробно взаимоотношения минералов настурановой стадии с рыхлым материалом, являющимся своего рода частью жильного (трещинного) выполнения, рассмотрены ниже, по мере описания каждого из минералов и его временнóго положения. Тем не менее и макроанализ этих взаимоотношений позволяет установить, что рыхлый материал выполнял трещинное пространство жил верхней и средней частей месторождения до начала настурановой стадии и интенсивно изменялся и замещался в течение этой стадии. Ныне наибольшие количества его сохранились в жилах на средних горизонтах месторождения; на нижних он был мало распространен изначально, на верхних — пользовался максимальным развитием к началу настурановой стадии, но в максимальной же степени оказался замещенным минералами этой стадии.

Исходя из текстурных особенностей жил и анализа взаимоотношений минералов, речь о которых идет ниже, жильные и рудные минералы настурановой стадии мы разделили на две парагенетические ассоциации, рассматривая их как две последовательные «ступени» [7] единого, одностадийного процесса.

1. Первая (кальцито-коффинито-настурановая) ассоциация

Первая ассоциация пользуется в рудных жилах наибольшей распространенностью — на ее долю приходится преобладающая часть минерализации урановой стадии. Среди слагающих ее ми-

нералов ведущее значение принадлежит настурану, кальциту и коффиниту, соотношения между объемами которых в плотных участках жил (где отсутствуют продукты дробления пород) составляют соответственно 78 : 14 : 8 в верхних частях месторождения и 33 : 56 : 11 в нижней его половине. В подчиненных количествах в этой ассоциации присутствуют пирит II, халькопирит, флюорит II, хлорит II, гидрогетит (и гематит) и новообразования, возникшие за счет изменения продуктов дробления пород — минералы из группы глинистых (каолинит, монтмориллонит, гидрослюды), канкринит и скаполит.

Главные минералы первой ассоциации

Настуран. Настуран имеет черный цвет, смолистый блеск, раковистый, реже неровный излом. Плотность, определенная гидростатическим методом по девяти образцам, варьирует в пределах от 7,5 до 8,1. В аншлифах обладает светлосерым цветом, гладкой поверхностью полировки; оптически изотропен. Отражательная способность, измеренная на большом числе образцов, колеблется от 14,7 до 17%. Отношение UO_2 к UO_3 в образцах из верхов месторождения изменяется от 0,31 до 2,42, что соответствует составу от $UO_{2,75}$ до $UO_{2,27}$. Рентгеноструктурный анализ настурана этих образцов (аналитик Н. И. Органова, ИГЕМ АН СССР) показал, что он имеет кристаллическое строение, подобное уранениту, с константой решетки 5,36 Å (для разностей с высоким кислородным коэффициентом).

Характерной формой выделения настурана I являются сферолиты и части сферолитов размером от сотых долей до 1—2 *мм*, при структурном травлении которых азотной кислотой выявляется их концентрически-зональное и радиально-лучистое строение. Концентрически-зональное строение сферолитов часто подчеркивается развитием в них по определенным зонам других минералов (коффинита, кальцита). Число таких зон зависит от размера сферолита и возрастает при укрупнении его. Число перерывов в отложении настурана (зон, выполненных другими минералами), характер чередования зон, толщина зон обычно выдерживаются в пределах отдельных рудных жил, но могут изменяться при переходе к другим жилам. Максимальное число концентрических зон (до 10 и более) устанавливается в сферолитах настурана I из жил верхних горизонтов месторождения. Мощность таких зон обычно последовательно уменьшается в направлении от центральных частей сферолитов к периферическим; при этом краевые части нередко представляют собой тонкое чередование их. Это позволяет прийти к выводу о том, что в начальные периоды роста сферолитов условия образования настурана были более стабильными, чем в конечные. Развитие других минералов по зонам роста сферолитов и оптическая однородность настурана I во всех концентрах свидетельствуют

о прерывистом характере роста его и о восстановлении одних и тех же условий роста после перерывов. По всей вероятности, такой же механизм характерен и для роста оптически однородных сферолитов, не содержащих включений иных минералов, исходя из представлений о необходимости перерывов для образования их концентрической зональности [8]. Таким образом,

Рис. 14. Ритмичное отложение настуран I — кальцит I — настуран II — кальцит II в зальбанде рудной жилы. Белое в кальците — вкрапленность сульфидов; внизу, под коркой настурана I, видно метасоматическое замещение породы настураном (аншлиф; ×8).

наиболее вероятен ритмический характер роста сферолитов настурана с наличием большого числа перерывов в отложении UO_2 и с последующим восстановлением условий для нового отложения UO_2, т. е. многократные изменения условий вблизи кривой равновесия настуран — раствор.

Сферолиты настурана I нарастают на стенки жильных трещин и на поверхности обломков вмещающих пород, образуя чаще всего корки выдержанной мощности (высоты). В основании корок всегда наблюдается зона геометрического отбора в пол-

ном соответствии с геометрическим законом группового роста сферолитов [8]. По границам между совместно росшими сферолитами впоследствии нередко возникают микротрещины, заполняемые иногда более поздними минералами; естественно, что число таких трещин максимально в основании корок (рис. 14 и 15).

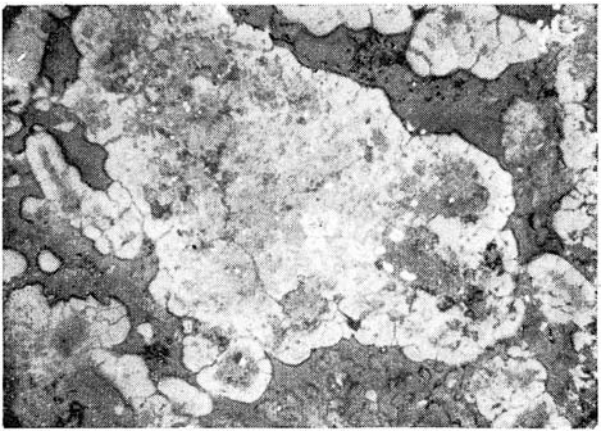


Рис. 15. Обрастание и замещение настураном I обломка вмещающих пород (темно-серое — кальцит; аншлиф; ×35).

Нередко в рудных жилах наблюдаются обломки сферолитов и корок настурана I, на поверхность которых со всех сторон нарастают тонкие корки оптически аналогичного настурана более поздних зарождений, что свидетельствует о внутрижильных (внутристадийных) тектонических подвижках, происходивших в процессе роста сферолитов. Мелкие сферолиты поздних зарождений настурана часто нарастают на поверхность крупных, более ранних сферолитов и иногда, срастаясь, образуют их внешнюю зону.

В некоторых случаях, особенно в раздувах жил, наблюдается неравномерное развитие корок сферолитов на различных стенках; наибольшей мощности корки настурана достигают в лежачем боку жил и раздувов, корки висячего бока имеют меньшую мощность или отсутствуют совсем. Иногда обломки крупных сферолитов и их корок (размером до 2—3 *см*) концентрируются преимущественно вблизи лежачего бока раздува, и на них нарастают тонкие корки, по толщине соответствующие коркам висячего бока.

Мощность (толщина) корок настурана не остается постоянной в разных участках месторождения, и, несмотря на локальные отклонения, величина ее в среднем подчиняется определен-

ной закономерности. Для хорошо выраженных смолково-кальцитовых жил одной из рудных зон оказалось, что средние значения высоты корок последовательно увеличиваются в направлении от нижних частей зоны к верхним *, изменяясь от 0,15—0,2 *мм* внизу до 2 *мм* вверху (рис. 16). Эта закономерность выдерживается и в масштабах месторождения в целом: на нижних

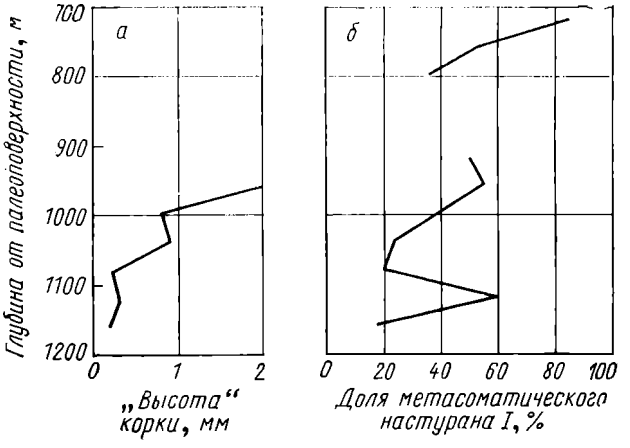


Рис. 16. Изменение с глубиной средней «высоты» (мощности) корок настурана I (*а*) и доли настурана I, образовавшегося метасоматическим путем, от общей его массы (*б*). Подсчет по 120 аншлифам.

горизонтах его высота корок настурана измеряется 0,05—0,2 *мм*, на верхних горизонтах достигает 4 *мм* и более. Строение сферолитов также изменяется по вертикали: на нижних горизонтах число концентрических зон в них невелико (1—2), на верхних оно увеличивается до 10 и более (см. рис. 25). При этом мощность концентрических зон, характер их чередования в сферолитах настурана I с нижних горизонтов в общем соответствуют мощности и характеру чередования самых внутренних зон сферолитов настурана I с верхних горизонтов. Это говорит, очевидно, о том, что рост сферолитов настурана I на нижних горизонтах месторождения был приостановлен раньше, чем на верхних, т. е. что увеличение размера сферолитов настурана I на верхних горизонтах обусловлено, помимо прочих причин, и большей длительностью их роста.

Отмеченные выше морфогенетические особенности сферолитов настурана I свидетельствуют о кристаллизационном росте их при выполнении свободного трещинного пространства [9—11].

Наряду с этим наблюдаются выделения настурана I, образовавшиеся метасоматическим путем, как в пределах тектониче-

* Нижняя часть этой рудной зоны совпадает с низами всего месторождения, верх зоны отвечает средним частям месторождения в целом.

ских трещин, так и во вмещающих измененных породах (рис. 15, 17, 20). Такие выделения характеризуются неправильными, прихотливыми очертаниями. Обычно они содержат массу мелких реликтовых включений замещаемого материала, причем

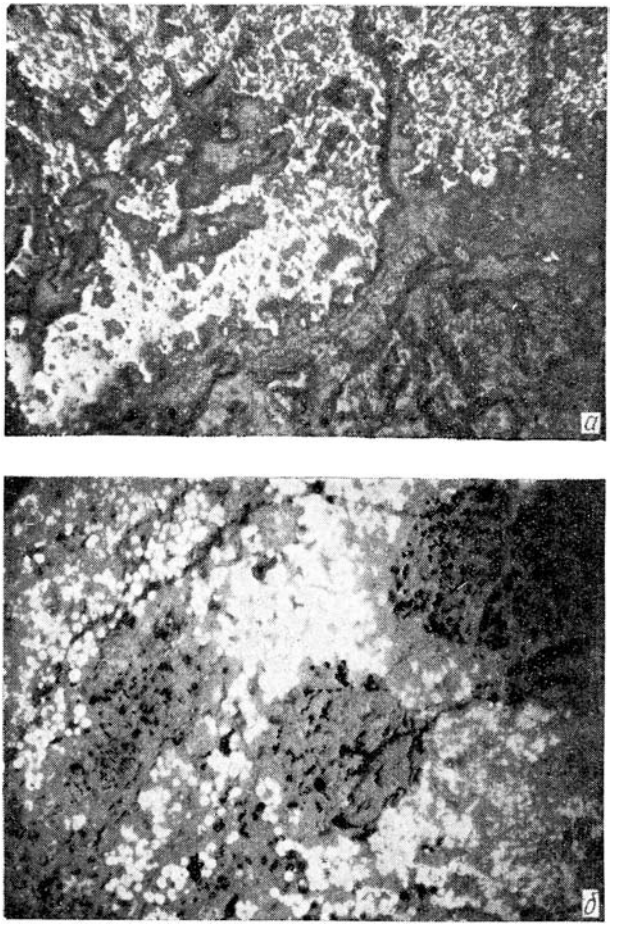


Рис. 17. Замещение настураном I рыхлого хлоритизированного материала, выполнявшего изначально жильные трещины:
а — аншлиф, ×20; *б* — аншлиф, ×10.

соотношения между реликтовыми включениями и настураном I колеблются в довольно широких пределах. Характерной особенностью метасоматического настурана I является ярко выраженная избирательность его развития: практически во всех случаях он замещает хлорит II, образовавшийся за счет рыхлого

материала в тектонических трещинах и за счет вмещающих пород в околожильных ореолах.

Количественные соотношения между настураном I, отложившимся тем и другим путем, не остаются постоянными, и в целом в направлении от нижней границы месторождения к верхней последовательно увеличиваются количества настурана I, образовавшегося метасоматическим способом (см. рис. 16, *б*).

Существует и своего рода промежуточный способ выделения настурана I, часто наблюдающийся в участках развития его среди рыхлого внутритрещинного материала. В этом материале настуран I выделяется в виде мелких сферолитов размером в сотые доли миллиметра, либо распределенных изолированно друг от друга, либо образующих неправильные сростки различного размера и формы. В промежутках между сферолитами и в них самих обычно содержится то или иное количество реликтовых включений рыхлого материала (см. рис. 17). Местами эти мелкие сферолиты также обладают четко выраженным концентрически-зональным строением и по структуре и физическим свойствам весьма напоминают те сферолиты настурана I, которые кристаллизовались в свободном трещинном пространстве. И в то же время агрегаты таких сферолитов в рыхлых продуктах дробления пород всегда имеют явные признаки метасоматического происхождения. Об этом говорят невыдержанность форм и размера сферолитов; наличие в них включений, идентичных окружающему рыхлому материалу; рост их от микротрещин, пересекающих рыхлый материал во всех направлениях с образованием сетки пунктирных (цепочечных) микропрожилков разобщенных друг от друга метасферолитов*.

Иногда среди рыхлого материала, насыщенного мелкими метасферолитами настурана I, образуются и нормальные сферолитовые корки настурана I со всеми рассмотренными ранее их особенностями. Эти корки обычно ограничивают пространства прихотливой конфигурации, заполняемые позже кальцитом II. Такие жеодообразные выделения корок настурана I и кальцита II неравномерно распределены в рыхлом внутритрещинном материале и ориентированы совершенно независимо по отношению к стенкам трещин. По всей вероятности, такие жеодоподобные пустоты возникали локально в тех точках (на тех участках), где относительная скорость разложения дробленого (и хлоритизированного к этому времени) материала превышала скорость образования на его месте настурана I.

Таким образом, на месторождении известны три морфологические разности настурана I:

1) корки сферолитов, кристаллизовавшиеся в свободном трещинном пространстве;

---

* Сферолиты, формировавшиеся подобно метакристаллам в твердой среде путем метасоматического замещения ее.

2) бесформенные выделения, метасоматически замещавшие измененные кислые эффузивы (и особенно интенсивно — новообразования хлорита II в них);

3) скопления метасферолитов и корки сферолитов в жеодоподобных пустотах растворения кластического внутритрещинного материала.

Все эти разности связаны друг с другом взаимопереходами и образовывались в разных условиях синхронно, в течение одного и того же процесса.

Взаимоотношения настурана I с другими минералами рудных жил рассматриваются ниже. По отношению к минералам кварцево-полевошпато-гематитовых и альбито-кальцито-флюоритовых жил настуран I всегда является более поздним минералом. Микропрожилки настурана I пересекают жилы и линзы кварцево-полевошпато-гематитового состава и ореолы перекристаллизированных пород вокруг них.

Не наблюдалось прямых случаев замещения настураном I кальцита I, однако при наложении урановой минерализации на жилы предшествующей альбитовой стадии настуран I часто кристаллизуется в том пространстве, которое занимал до этого агрегат кальцита I. Так, например, настуран I обрастает остающиеся после растворения кальцита I кристаллы и агрегаты кристаллов альбита, пирита I, апатита, циркона (морфология, размеры, свойства и распределение которых остаются теми же, какие были свойственны этим минералам и агрегатам в жилах альбитовой стадии). Реже наблюдаются частичные или полные псевдоморфозы настурана I по минералам альбито-кальцито-флюоритовых жил (очень эффектны, например, псевдоморфозы его по призмам апатита).

Коффинит. Коффинит макроскопически не различим. В прозрачных шлифах он обладает красно-бурой окраской разной интенсивности; показатель преломления его выше, чем у кальцита во всех положениях ($N>1{,}658$); погасание прямое; участками он не прозрачен. В полированных шлифах коффинит имеет отражательную способность, составляющую в среднем 10—12%, но не остающуюся постоянной даже в пределах одного кристалла. Более высокое отражение некоторых участков бывает обусловлено наличием в коффините точечных выделений настурана I, чаще всего концентрирующихся в пределах узкой каймы по краям кристаллов коффинита (в прозрачных шлифах в таких случаях наблюдаются непрозрачные зоны по периферии коффинитовых кристаллов). В отраженном свете коффинит нередко обладает густыми, красно-бурыми или белесыми внутренними рефлексами. Явлений анизотропии кристаллов в полированных шлифах установить не удалось. Рельеф коффинита на контактах с настураном всегда ниже, и, следовательно, твердость его всегда меньше, чем у настурана. Из-за малых размеров кристаллов и тесного срастания коффинита с настураном I выделить его

в чистом виде не удалось. Поэтому рентгеноструктурный анализ был проведен для трех проб смесей коффинита и настурана I*. Во всех пробах наряду с линиями настурана с разной интенсивностью проявились все характерные линии коффинита (рис. 18).

Наблюдается несколько морфологических разностей коффинита:

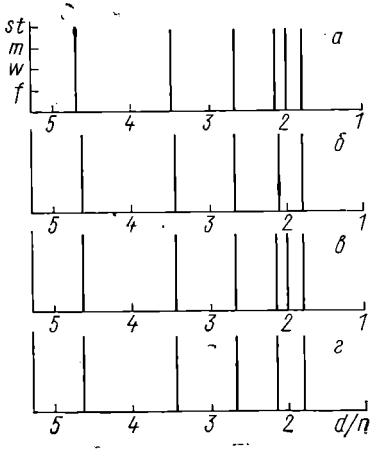


Рис. 18. Характерные линии кристаллов (*б* и *в*) и неправильной формы метасоматических выделений (*г*) коффинита на дебаеграммах в сравнении со стандартом (*а*) [12].

1) игольчатые кристаллы длиной не более десятых долей миллиметра с отношением «ширины» к «длине» около 1 : 20;

2) призматические тетрагональные кристаллы примерно той же длины с отношением «ширины» к длине, большим, чем 1 : 10.

Иглы и призмы коффинита встречаются либо разрозненно, либо в сростках, часто радиально-лучистого строения. Местами в сростках они ориентированы незакономерно, образуя войлокоподобные микроагрегаты (рис. 19);

3) относительно крупные (до 0,5 *мм*) выделения и их сростки с правильными геометрическими очертаниями, не свойственными монокристаллам коффинита. Обычно в сечении — это многоугольники, часто ромбоэдрической конфигурации. Такие «ромбоэдры» коффинита располагаются на поверхности корок сферолитов настурана I, покрывая их прерывистой зубчатой каймой (рис. 20);

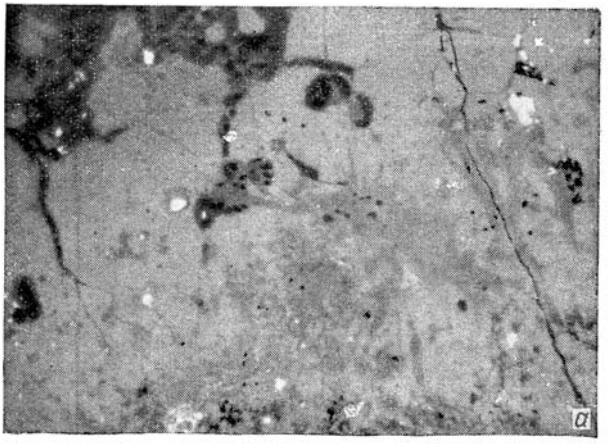
4) выдержанные концентрические зоны в сферолитах настурана I. Ширина таких зон обычно не превышает первых сотых долей миллиметра. Расположение зон и число их обычно одинаковы в пределах одной жилы, но меняются в разных жилах. В редких случаях коффинит слагает самую внешнюю кайму (зону) сферолитов настурана I, имеющую мощность в десятые доли миллиметра;

5) микропрожилки и микропросечки в корках настурана I, обычно располагающиеся по контактам совместно росших сферолитов. Нередко прожилки образуют неправильную микросеть, местами переходящую в цемент микробрекчий настурана I;

6) выделения неправильной формы, замещающие гидротер-

* Анализы выполнены А. Я. Волковой и В. И. Макеевой (ГЕОХИ АН СССР).

мально измененную породу у контактов рудных жил и в обломках внутри них. Такие выделения содержат то или иное количество мелких неправильных реликтов породы. Например, в туфах кварцевых порфиров коффинит метасоматически замещает



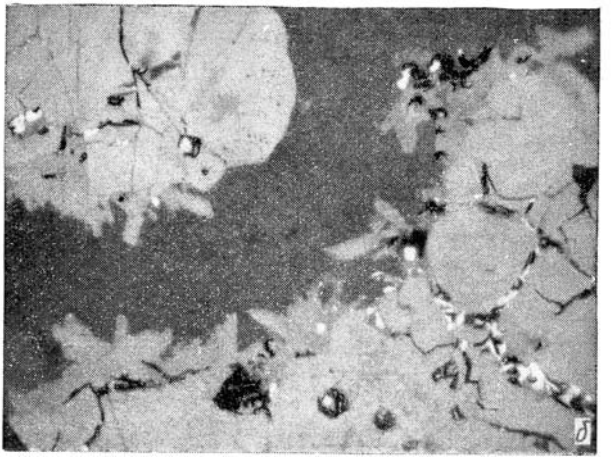


Рис. 19. Игольчато-призматические кристаллы коффинита внутри сферолитов настурана I (*а*) и на поверхности их (*б*) (аншлифы; увеличение: *а* — ×120, *б* — ×80).

измененную основную массу, оставляя нетронутыми кристаллокласты полевых шпатов, размер, форма и распределение которых остаются такими же, как и в неизмененной породе. В рыхлом материале, заполнявшем трещины верхних горизонтов, коффинит часто цементирует мелкие метасферолиты настурана I;

7) псевдоморфозы, частичные и полные по призматическим кристаллам апатита.

Распространенность всех этих морфологических разностей коффинита в жилах месторождения непостоянна. Последние три разности развиты достаточно широко на всех глубинах; кристаллы коффинита чаще встречаются в нижней части месторож-

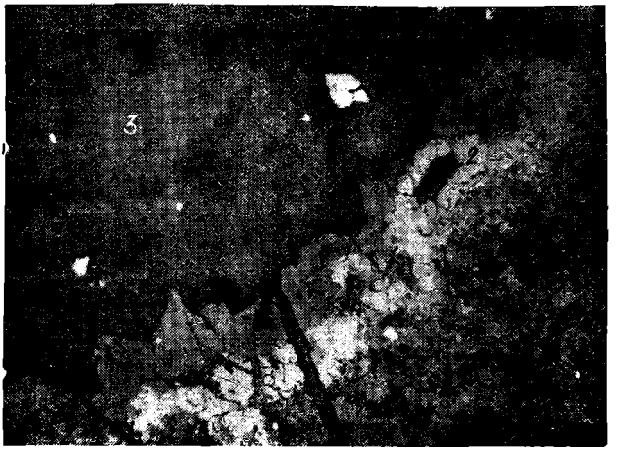


Рис. 20. «Ромбоэдры» коффинита (*1*) — псевдоморфозы его по кальциту — на корке сферолитов настурана I (*2*). Центральная часть жилы выполнена кальцитом (*3*). Во вмещающей породе также развиваются метасоматические настуран I и коффинит

дения; относительно крупные «ромбоэдрические» формы коффинита и псевдоморфозные его по апатиту обнаружены только в низах.

Кальцит II. Обычно кальцит выполняет центральные части рудных жил на нижних горизонтах месторождения и образует небольшие неправильной формы и незакономерно ориентированные выделения в жилах верхних горизонтов. Структура и цвет его широко варьируют как в пределах одной жилы, так и в жилах разных частей месторождения. На нижних горизонтах, где мощность кальцитовых выделений максимальна, в них можно выделить три зоны (три генерации), различающиеся по морфологии агрегатов кальцита II и по их цвету.

Первая зона мощностью 2—4 *мм* слагается тонкозернистым буровато-красным кальцитом гипидиоморфнозернистой структуры с размером зерен в несколько десятых долей миллиметра. Окраска его вызвана наличием прожилков-пленок бурого и буро-красного минерала типа гидрогетита по контактам мелких зерен и мельчайших выделений («пыли») этого же минерала внутри зерен. Участками сама эта зона имеет зональное строение,

В таких случаях первая подзона лежит непосредственно на корке сферолитов урановой смолки с коффинитом и слагается только что описанным кальцитом; эта подзона повторяет конфигурацию поверхности корок сферолитов урановой смолки. Вторая (внешняя) подзона состоит из тесно сросшихся сферолитов кальцита, имеющих радиальное и концентрическое строение; окраска их розовато-серая за счет развития прожилков гидрогетита по радиальным трещинкам (и более мелких равномерно рассеянных гидрогетитовых включений). Наибольшую мощность обе эти подзоны имеют обычно у лежачего бока жил. В дальнейшем кальцит первой зоны мы обозначаем символом КцII_1.

Вторая зона слагается мелко- и среднезернистым кальцитом серовато-розовой и розовой окраски (назовем его Кц II_2). Его окраска менее интенсивна, чем у Кц II_1, благодаря уменьшению количества гидрогетита в нем. Мощность этой зоны непостоянна и определяется в значительной мере общей мощностью жилы — именно этот кальцит резко преобладает по сравнению с другими его морфологическими типами. В раздувах жил мощность этой зоны может достигать 10—15 *см*, а в пережимах она значительно сокращается или исчезает целиком. Размер зерен Кц II_2 не остается постоянным в пределах жилы; в основании агрегатов Кц II_2 наблюдается маломощная зонка геометрического отбора и постепенное укрупнение зерен в направлении от нее к центру жилы, где величина их может достигать 5—8 *мм*. Местами в этом кальците также можно видеть несколько подзон (обычно 2—3) *, отличающихся по интенсивности окраски, зернистости, форме зерен; причем в пределах каждой подзоны наблюдается тенденция к укрупнению зерен от основания ее в направлении к центру жилы.

В кальците второй зоны (Кц II_2) часто наблюдаются «взвешенные» обломки размером до 3—4 *см*, представленные: 1) измененными вмещающими породами; 2) фрагментами породы с наросшими на нее корками настурана I; 3) частями корок настурана I; 4) частями агрегатов Кц II_1 (одной или обеих подзон); 5) относительно крупными обломками со всеми только что упомянутыми минеральными зонами в той последовательности их, в которой они обычно отлагаются друг на друге в призальбандовых частях жил. Характерно, что в раздувах эти обломки концентрируются в лежачем боку жил.

Третья зона представлена крупнокристаллическим серым, зеленовато-серым, восковым, полупрозрачным кальцитом (Кц II_3), кристаллизующимся в виде ромбоэдров размером до 1—3 *см*. Обычно она наблюдается в осевой части жил, особенно в крупных раздувах их. Чаще всего это не выдержанная зона, а гнездовые, линзовидные выделения, в центре которых обычны

* Несколько зарождений КцII_2.

друзовые пустоты, ограниченные плоскостями ромбоэдров. Размеры пустот иногда достигают $(1 \div 2) \times 5$ *см*.

Описанная зональность кальцита II характерна не для всех жил месторождения. В полном виде она наблюдалась лишь на нижних горизонтах, в других частях месторождения чаще всего развивается Кц II_2, и в меньшей мере Кц II_3. Но и внизу полная зональность редко выдерживается даже в пределах одной жилы: обычно и там все зоны имеют изменчивую мощность, местами происходит «выпадение» (исчезновение) тех или иных, особенно первых, зон или слабое их развитие и т. д. Все это говорит о локальных различиях в процессе кристаллизации кальцита.

Состав кальцита несколько изменяется во времени; ранние порции (зоны) его более обогащены магнием, марганцем и железом, чем поздние. Так, например, сумма MgO, MnO и FeO составляет в Кц II_1 5—6%, в первых порциях Кц II_2 — 4,02% (среднее из 3 анализов), в последних порциях Кц II_2 и в Кц II_3 — 1,8% (среднее из 2 анализов).

На периферии месторождения встречаются мономинеральные кальцитовые жилы мощностью до 10—15 *см*. Для них характерна четкая крустификационная текстура, обусловленная последовательным отложением кальцитовых агрегатов различной структуры: 1) мелко-, средне- или крупнозернистого аллотриоморфнозернистого агрегата изометричных зерен; 2) агрегата веерообразно гаснущих зерен; 3) агрегата удлиненных зерен, ориентированных перпендикулярно к поверхности нарастания (у них нередки ромбоэдрические окончания); 4) корок сферолитов радиально-лучистого и концентрически-зонального строения. Каждый из агрегатов выделялся неоднократно и слагает в жилах зоны выдержанной мощности.

В этих зонах часто наблюдаются овоидные образования, являющиеся, очевидно, частями сферокристаллов кальцита (рис. 21). В некоторых жилах эти образования избирательно замещаются затем более поздними сульфидами.

Отмеченные морфологические особенности агрегатов кальцита II позволяют судить о некоторых условиях его кристаллизации. Наличие зон геометрического отбора в основании агрегатов кальцита II, крустификационное строение жил, признаки, указывающие на влияние силы тяжести, друзовые пустоты в центре свидетельствуют о росте кальцита в свободном трещинном пространстве. Цементация обломков более ранних минеральных агрегатов более поздними говорит о тектонических подвижках, происходивших во время заполнения трещинных полостей. Зональное, крустификационное строение выделений кальцита II с наличием зон геометрического отбора в начале каждой зоны указывает на прерывистость и ритмичность отложения кальцита II. Последовательное увеличение размеров зерен кальцита II от зальбандов к центру жил позволяет говорить о том, что к началу отложения его рудоносные растворы были пересы-

щены по $CaCO_3$ и что по мере отложения кальцита II это пересыщение все более и более уменьшалось; формирование сферолитов и подобных им выделений в начальные моменты кристаллизации кальцита II также свидетельствует о пересыщении растворов по отношению к кристаллизуемому минералу.

Агрегаты кальцита II после своего отложения обычно претерпевали перекристаллизацию. Морфологическим проявлением ее является несоответствие наблюдаемой современной структуры

Рис. 21. Сферолиты кальцита («опахала») в жилах настурановой стадии (между сферолитами — мелкозернистый кальцит) (прозрачный шлиф; ×7).

агрегатов и размеров современных кристаллических индивидуумов первоначальным структурам и размерам их, зафиксированным сохранившимся распределением примесей (гидрогетита и др.) и зон рудных минералов. В рудных жилах нашего месторождения перекристаллизация наиболее характерна для Кц II_1, в меньшей степени для Кц II_2 и практически не наблюдается в зоне крупных ромбоэдров.

Все изложенное относится в основном к кальциту II нижних горизонтов, образующемуся путем кристаллизации в свободном трещинном пространстве. Но наряду с этим значительная часть кальцита образуется метасоматическим путем в пределах жильных трещин (в тех случаях, когда эти трещины изначально были заполнены рыхлым, милонитовым материалом) и особенно в приконтактовых частях измененных вмещающих пород. Морфология и взаимоотношения метасоматического кальцита II с другими минералами подробно рассмотрены в главе, посвященной гидротермальному преобразованию боковых пород.

Часто в центральных частях зерен кальцита II, особенно в низах месторождения, наблюдаются реликтовые включения ран-

него фиолетового флюорита I. Неправильная форма таких выделений, расположение, независимое от контактов зерен кальцита и трещин в них, пересечение их микропросечками кальцита II говорят о более раннем времени образования флюорита I и неустойчивости его в растворах, отлагавших кальцит II. В нижней половине месторождения в агрегатах кальцита II наблюдаются отдельные призмы и агрегаты призм апатита, которые иногда пересекаются, резорбируются и реже псевдоморфно замещаются кальцитом II.

Взаимоотношения между главными минералами

Настуран I — кальцит II. Образование корок настурана I на стенках трещин (в зальбандах крустификационных рудных жил) и заполнение кальцитом II их центральных частей (с началом отложения кальцита, с зоной геометрического отбора его

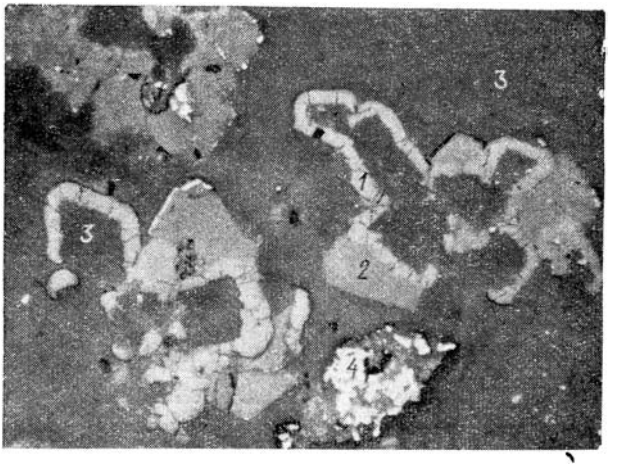


Рис. 22. Нарастание корок настурана I (*1*) и кристаллов коффинита (*2*) на ромбоэдры кальцита (*3*). Темное поле вокруг — также кальцит (*3*) с кристаллами пирита (*4*) (аншлиф; ×40).

агрегатов, на поверхности настурановых корок) свидетельствуют о более поздней, по сравнению с настураном I, кристаллизации главной массы кальцита II. Об этом же говорят многочисленные микропрожилки кальцита II, секущие корки настурана I. Другие случаи взаимоотношений между этими двумя минералами можно классифицировать следующим образом.

1. На нижних горизонтах местами наблюдается нарастание тонких корок сферолитов настурана I на поверхности ромбоэдров кальцита (рис. 22 и 23) и затем отложение главной массы кальцита на корке настурана.

2. Обычны срастания этих минералов, обладающие признаками одновременной кристаллизации их (рис. 24). Эти срастания можно условно разбить на три группы:

а) закономерные, некрупные (доли миллиметра) выделения кальцита, строго приуроченные к какой-либо концентрической зоне роста сферолитов настурана I и обладающие одинаковой

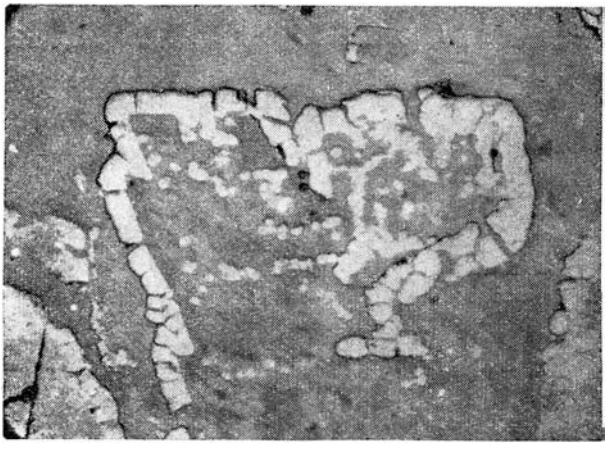
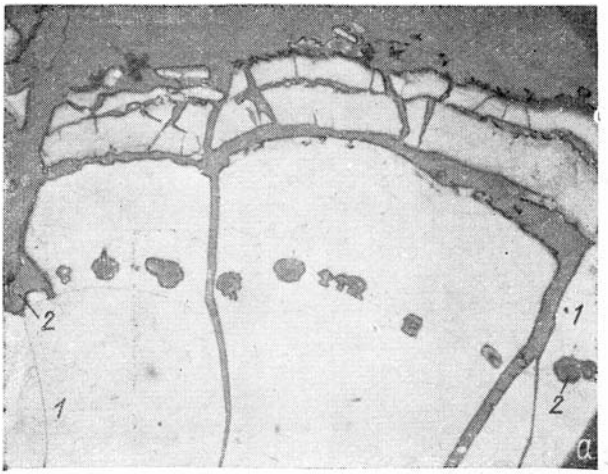
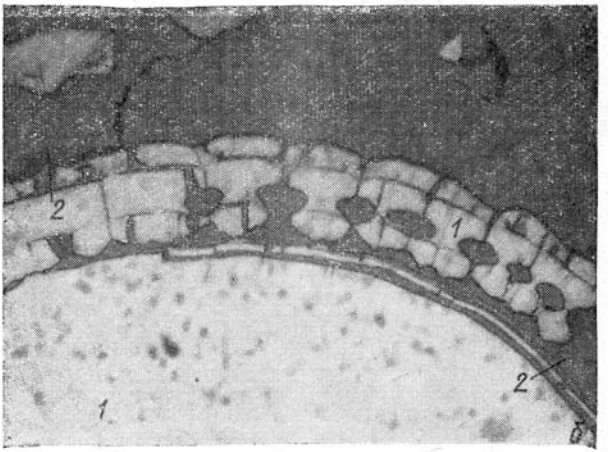


Рис. 23. Обрастание и замещение по спайности ромбоэдрического кристалла кальцита настураном I (аншлиф; ×40).

высотой, не превышающей ширины этой зоны. Подобные выделения обычно наблюдаются в сферолитах, для которых характерно чередование концентров настурана и коффинита, и, по-видимому, образованию их благоприятствуют частые мелкие перерывы в отложении последних двух минералов. Выделения кальцита имеют форму фигур вращения, оси которых ориентированы по радиусу сферолита. В простом случае они ограничены шаровой и конической поверхностями, причем вершина конусов у всех выделений данной зоны располагается на одном уровне — на поверхности одного и того же концентра сферолита. Обычно же такие выделения кальцита осложнены пережимами и ступенями, приуроченными к контактам чередующихся концентров коффинита и настурана I. Подобная ступенчатая поверхность этих выделений свидетельствует о колебаниях в соотношениях скоростей роста кальцита II, с одной стороны, и настурана I и коффинита — с другой.

Количество описываемых выделений в пределах зоны одновременного роста изменчиво. Иногда это единичные изолированные выделения, иногда — серии одинаковых выделений вплоть до тесного срастания их друг с другом в непрерывную кальци-





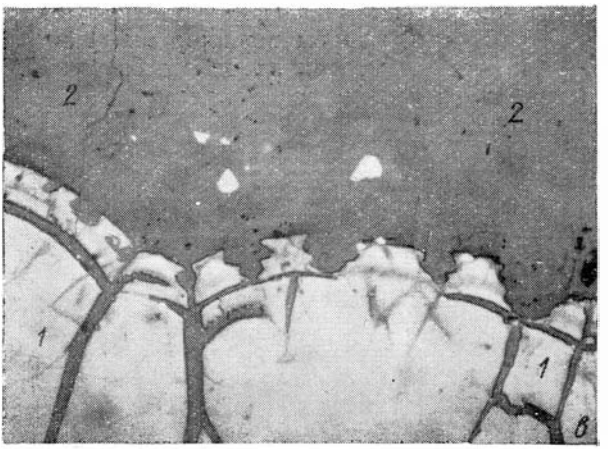


Рис. 24. Структуры одновременной кристаллизации настурана I (*1*) и кальцита (*2*) при зарождении кальцита на разных стадиях роста сферолитов настурана:

а — в средней зоне сферолита (×40); *б* — во внешней зоне сферолита (×80); *в* — у поверхности сферолита (×40).

товую зону, частично или полностью «вытесняющую» настуран в пределах соответствующей зоны сферолита. Зоны одновременного роста кальцита и настурана наблюдаются на разных уровнях роста сферолитов последнего, но наиболее характерны они для их периферических частей, где чаще всего чередуются концентры настурана I и коффинита. В ряде случаев кальцит II фигур одновременного роста непосредственно переходит в массивный кальцит центральных частей рудных жил;

б) реже наблюдаются аналогичные по форме выделения настурана I в кристаллах кальцита II, приуроченные к определенной зоне их роста. Такие случаи наблюдались в участках пережимов рудных жил, где не получили развития поздние (внешние) зоны сферолитов настурана I; развитие подобных выделений настурана I в пережимах жил в какой-то мере соответствует развитию поздних зон сферолитов его в нормально развитых частях жил;

в) на нижних горизонтах наблюдается нарастание выдержанных зон кальцита высотой 0,1 *мм* на поверхность корок сферолитов настурана I с точным повторением конфигурации этой поверхности. Данная зона часто отделяется от кальцитового агрегата центральных частей жил тонкой пленкой настурана и отличается бо́льшим размером зерен кальцита. Иногда в этой зоне неизменной мощности кальцит сменяется настураном «по простиранию», причем граница настурана и кальцита является индукционной поверхностью.

3. Часто в рудных жилах наблюдаются брекчии, представленные обломками сферолитов настурана I, сцементированными кальцитом II. Наиболее характерны они для времени, когда прекращался рост сферолитов Кц II_1 и начиналось образование массивного Кц II_2.

4. На средних и верхних горизонтах месторождения отмечены случаи пересечения массивного Кц II_2 прожилками настурана I и цементации брекчии кальцита II настураном I. Конфигурация прожилков в кальците различна, но в большинстве случаев определяется рисунком контактов зерен карбоната. Изредка прожилки представляют цепочку мелких сферолитов (метасферолитов?) настурана I; иногда обломки кальцита обрастают тонкой корочкой сферолитов (см. рис. 23).

5. Как правило, контакты кальцита и настурана четкие, кристаллизационные и нет признаков замещения одного минерала другим. Лишь на нижних горизонтах в ряде случаев наблюдается коррозия поверхности корок настурана I кальцитом; иногда такие корки «съедаются» им полностью. В данном случае настуран I, очевидно, оказывался неравновесным с растворами, из которых осаждался кальцит II.

Таким образом, анализ взаимоотношений двух главных минералов рудных жил показывает, что главная масса настурана I везде выделялась раньше главной массы кальцита II, хотя ме-

стами наблюдаются и локальные нарушения в порядке отложения этих двух минералов (рис. 25).

Настуран I — коффинит. Пространственно коффинит тесно связан с настураном I. В историческом аспекте взаимоотношения двух урановых минералов выглядят следующим образом.

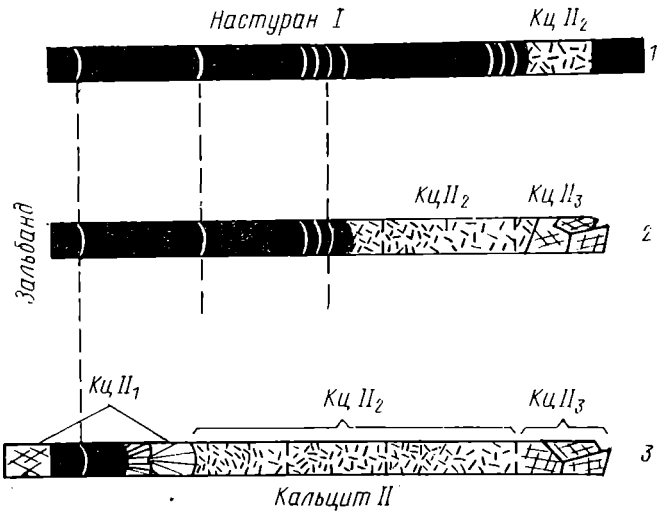


Рис. 25. Строение кальцито-настурановых жил выполнения, не содержащих заметных количеств минералов второй парагенетической ассоциации, на верхних (*1*), средних (*2*) и нижних (*3*) горизонтах месторождения (показаны «колонки» от зальбанда до центра жилы; вторая половина жилы является зеркальным отображением этой «колонки»). КцII_1, КцII_2, КцII_3 — генерации кальцита настурановой стадии (см. в тексте).

1. Есть случаи более раннего образования коффинита по сравнению с настураном I: нарастание корок и сферолитов настурана I на призмы коффинита; скопление игольчатых кристаллов коффинита в основании сферолитов настурана I (см. рис. 19).

2. Есть случаи одновременного их роста:

а) повсеместное чередование тонких концентрических зон коффинита и настурана I в единых сферолитах *. Исключительная выдержанность мощностей и положения таких зон в каждом из сферолитов, единое положение их в «разрезе» сфероли-

* Этот случай представляет собой, строго говоря, не одновременное, а поочередное отложение настурана I и коффинита. Но, поскольку чередование этих минералов в едином сферолите нередко многократно повторяется от центра сферолитов к их периферии, в целом время образования настурана I и коффинита можно считать совпадающим и оба минерала — синхронными.

тов всего месторождения практически исключает возможность объяснения этой зональности сферолитов метасоматическим развитием коффинита по сферическим зонам смолки или, наоборот, настурана по коффиниту;

б) фигуры одновременного роста коффинита и смолки в определенных зонах роста сферолитов последней.

3. Наконец, есть случаи более позднего, по сравнению с настураном I, выделения коффинита:

а) неправильная сеть микропрожилков коффинита в настурановых сферолитах, местами переходящая в микробрекчии настурана I с коффинитовым цементом;

б) на нижних горизонтах нередко наблюдается нарастание иголочек, призм, «ромбоэдрических» выделений и выдержанных кайм коффинита на поверхность корок настурана I (см. рис. 19—21).

Все это позволяет считать, что в общем по месторождению время образования коффинита совпадает со временем образования настурана I, причем на нижних горизонтах максимум выделения коффинита соответствует времени прекращения кристаллизации настурана I и начала отложения главной массы кальцита II.

Коффинит — кальцит II. Временные взаимоотношения этих двух минералов неодинаковы в разных жилах и разных частях месторождения.

1. Чаще всего коффинит выделялся в жилах раньше кальцита II. Об этом можно судить по многочисленным пересечениям коффинита кальцитовыми прожилками, отходящими от массивного кальцита центральных частей жил. Об этом же свидетельствуют широко распространенные случаи цементации кальцитом обломков сферолитов настурана I с концентрическими зонами коффинита в них. На нижних горизонтах кальцит цементирует обломки «ромбоэдрических» кристаллов коффинита и метасоматически замещает коффинит в основании корок настурана, наследуя форму выделений коффинита.

2. Нередко наблюдается одновременное образование кальцита и коффинита (при одновременном росте выделений кальцита с чередующимися настураном и коффинитом в периферических зонах сферолитов смолки).

3. В ряде случаев коффинит образуется после кальцита (см. рис. 20 и 21). В отмеченных ранее «ромбоэдрических» выделениях коффинита нередко наблюдаются реликты кальцита одной оптической ориентировки, что вместе с характерной ромбоэдрической формой выделений коффинита позволяет считать эти «ромбоэдры» псевдоморфозами коффинита по кальциту (см. рис. 20). На нижних горизонтах наблюдаются тонкие прожилки коффинита, развивающиеся по контактам зерен первых порций кальцита (первых зон роста его агрегатов).

Хлорит. В жилах выполнения хлорит является второстепенным (по распространенности) минералом, тогда как в жилах, образующихся путем метасоматического замещения рыхлого трещинного материала, он зачастую преобладает над остальными минералами. Развитие хлорита в таких метасоматических жилах характеризуется теми же особенностями, что и образование его в приконтактовых частях измененных вмещающих пород (см. гл. 9).

Взаимоотношения хлорита с главными минералами этой ассоциации сводятся к следующему. Настуран I (обычно в срастании с коффинитом) метасоматически развивается по выделениям хлорита. В ряде случаев наблюдается нарастание корочек настурана I на поверхность сферолитов хлорита. На нижних горизонтах наблюдалось обратное явление — нарастание выдержанных каемок мощностью 1—2 *мм*, сложенных сферолитами хлорита, на внешней поверхности корок настурана I. Кальцит первой генерации (Кц II_1) на нижних горизонтах обычно отграничивается от главной массы кальцита (Кц II_2) «прокладкой» хлорита мощностью до 3—4 *мм*. Хлорит этой «прокладки» иногда нарастает на нижележащие сферолиты Кц II_1, а иногда начинает кристаллизоваться вместе с последними зонами сферолитов, постепенно сменяя в них кальцит. Настурано-кальцитовые обломки с этой каймой хлорита цементируются кальцитом второй генерации (Кц II_2). В ряде случаев агрегаты хлорита рассекаются микропросечками кальцита, но часто наблюдаются и обратные пересечения. Иногда отмечалось обрастание сферолитами железистого хлорита призм дорудного апатита; эти сферолиты железистого хлорита сменяются далее каймой тонкочешуйчатого магнезиального и магнезиально-железистого хлорита, вслед за которой идет отложение кальцита. Все это свидетельствует о том, что образование хлорита происходило в разное время: раньше настурана I и кальцита, одновременно с ними и после них. Главная масса его выделялась в начальные моменты формирования рудных жил.

Флюорит II. Выделения флюорита наблюдались только в безрудных кальцитовых жилах среди андезит-дацитовых порфиров. Они представлены агрегатом зерен различного размера (до 1 *см*), бесцветных либо окрашенных в бледно-зеленые и бледно-фиолетовые тона. Выше флюорит в жилах настурановой стадии не обнаружен.

Окислы и гидроокислы железа. Уже отмечалось, что бурокрасное окрашивание кальцита II вызывается тонкими пленками-прожилками гидроокислов железа (типа гидрогетита) по контактам зерен и по трещинкам в кальците и тонкой вкрапленностью их внутри зерен. Густота окраски кальцита пропорциональна количеству гидрогетита. Распределение последнего

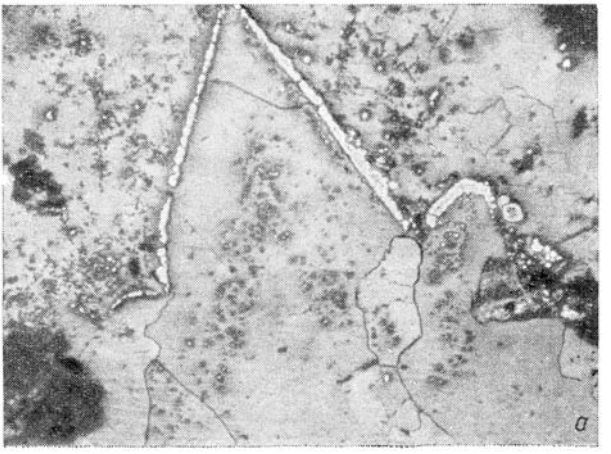
в различных генерациях кальцита изменяется закономерно: максимальное количество его характерно для сферолитовых и тонкозернистых агрегатов Кц II_1 в призальбандовых частях жил, в направлении к центру жил количество гидрогетита постепенно уменьшается вплоть до полного исчезновения его в ромбоэдрах Кц II_3. Следовательно, максимум выделения окислов и гидроокислов железа приходится обычно на начальные стадии формирования рудных жил.

На верхних горизонтах в единичных аншлифах наблюдались прожилки гематита, секущие кальцит II и настуран I. Это обстоятельство говорит о том, что местами создавались благоприятные условия для образования окислов железа и в конце формирования данной ассоциации.

Пирит. Чаще всего пирит встречается в виде кубических кристаллов размером до 2—3 *мм*, реже — в виде зерен неправильной формы. Образование пирита происходило позже настурана I и коффинита; известны многочисленные случаи пересечений и коррозии урановых минералов микропрожилками пирита; метакристаллы пирита в рыхлом внутритрещинном материале наряду с реликтами других минералов содержат реликты настурана I и коффинита; на поверхностях корок настурана I и ромбоэдрических псевдоморфоз коффинита по кальциту нарастают щетки мелких кристаллов пирита. Взаимоотношения пирита с кальцитом не однозначны: некоторые выделения пирита рассекаются микропрожилками кальцита; но чаще случаи одновременного их образования — мелкие кристаллы пирита или их друзы кристаллизуются вместе с последними зонами роста ромбоэдров кальцита (Кц II_3) и нарастают на них (рис. 26); присутствие большого количества мельчайшей (тысячные доли миллиметра) вкрапленности пирита по зонам роста крупных ромбоэдров Кц II_3 обусловливает серую и темно-серую окраску последних. Отмечены и микропросечки пирита в выделениях Кц II_2 и Кц II_3.

Все это позволяет считать, что образование пирита начиналось одновременно с кристаллизацией кальцита второй генерации (Кц II_2) и достигало максимума при выделении конечных порций кальцита (Кц II_3). По всей вероятности, оно было не непрерывным, а ритмическим, приуроченным к остановкам в росте кальцита. Важно отметить, что хотя максимум выделения гидрогетита приходится на начало кристаллизации кальцита II, а максимум выделения пирита — на ее конец, практически можно говорить об одновременном росте всех трех этих минералов. Конечно, взаимоотношения между отдельными кристаллическими индивидуумами пирита и гидрогетита не поддаются расшифровке из-за малой величины последних. Но случаи совместного роста пирита и кальцита, содержащего вкрапленность синхронных с ним гидроокислов железа, наблюдаются часто. Одновременность выделения гидрогетита (а вверху и гематита) и пири-

та и отсутствие замещений одного из этих минералов другим свидетельствует о том, что кристаллизация этих минералов происходила в условиях равновесия между ними.



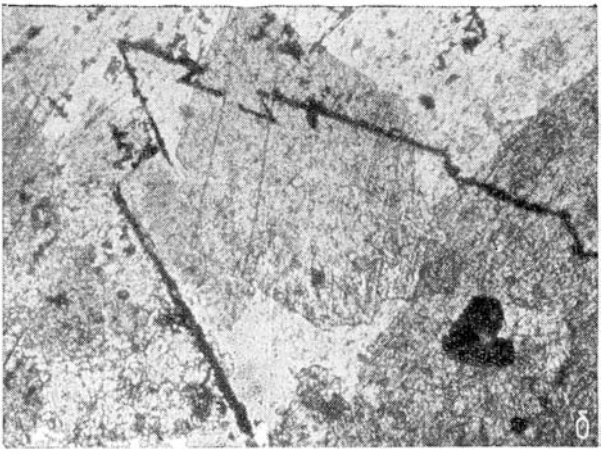


Рис. 26. Кайма пирита на поверхности ромбоэдров кальцита:

а — кальцит не перекристаллизован (аншлиф; ×40); *б* — кальцит перекристаллизован (прозрачный шлиф; ×60).

Марказит. Марказит распространен меньше пирита и в большинстве случаев образуется позже него, псевдоморфно замещая выделения пирита.

Халькопирит. В рудных жилах халькопирит встречается в виде кристаллов сфеноподобной формы размером до 2—3 *мм*, рассеянных в массе кальцита II и во вторичных (чаще силикат-

ных) минералах, развитых в приконтактовых ореолах и в рыхлом трещинном материале. Наблюдаются признаки более раннего образования его по сравнению с кальцитом: кристаллы халькопирита рассекаются просечками кальцита, обломки их цементируются карбонатом. В то же время местами мелкие кристаллы халькопирита цепочками располагаются вдоль контактов зерен кальцита; нередки также микропрожилки халькопирита, секущие карбонат. Наконец, встречаются вкрапленники халькопирита в зернах кальцита, имеющие нечеткие признаки одновременной с ним кристаллизации. Часто внутри кристаллов халькопирита наблюдаются реликты пирита, выделения халькопирита изредка с краев замещаются марказитом. Иногда наблюдается сгущение вкрапленности халькопирита среди выделений хлорита в кальците. В целом кристаллизация халькопирита происходила главным образом во время образования массивного кальцита (Кц II_2).

Ангидрит (?). На нижних горизонтах месторождения в зальбандах рудных жил встречены псевдоморфозы кальцита по пластинчатым кристаллам и веерообразным, радиально-лучистым сросткам их, первичные контуры которых очерчены «пылью» гидроокислов железа и мелкими непрозрачными включениями. Химическими анализами в ранних генерациях кальцита (КцII_1 и первых порциях КцII_2) обнаруживается до 1% SO_4 (что соответствует 1,4% ангидрида или 1,8% гипса). Дебаеграммы осадка, получающегося при растворении в 10%-ной HCl первых генераций кальцита II, содержат характерные линии гипса.

Это позволяет предполагать, что в начальные моменты формирования первой парагенетической ассоциации, после отложения настурана I и до начала массового отложения кальцита II, в рудных жилах кристаллизовался сульфат, по-видимому ангидрит, и что этот сульфат оказывался неустойчивой твердой фазой при массовом отложении кальцита и замещался последним.

Минералы из группы глинистых (каолинит, монтмориллонит) канкринит и скаполит. Это обычные компоненты рудных жил верхних горизонтов месторождения, являющиеся продуктами гидротермальной переработки рыхлого материала, выполнявшего и выполняющего некоторые из жильных трещин, и обломков пород, заключенных местами в жильную массу. Более широко эти минералы развиты в ореолах околорудного изменения вмещающих пород и потому удобнее дать их характеристику в главе, посвященной указанному изменению. Свойства всех этих минералов и их взаимоотношения друг с другом и с прочими минералами в жилах и в породах идентичны.

Заканчивая рассмотрение первой рудной ассоциации, хотелось бы подчеркнуть некоторые характерные для нее особенности.

1. Все три главных минерала ассоциации — настуран I, коффинит и кальцит II — связаны друг с другом однозначными признаками одновременной кристаллизации и, несмотря на то, что максимумы выделения их не совпадают во времени и пространстве, могут считаться парагенными друг другу в строгом смысле этого слова.

Второстепенные минералы, отнесенные к этой ассоциации, также связаны структурами одновременной кристаллизации с одним или несколькими из главных минералов *, а иногда и друг с другом **.

Таким образом, все рассмотренные выше минералы, главные и второстепенные, действительно являются ассоциацией парагенных минералов.

2. Образование всех минералов данной ассоциации происходило в относительно узком температурном интервале, соответствующем примерно 150—120° С. Пределы колебания температур декрепитации и гомогенизации газово-жидких включений в настуране I, кальците II и флюорите II приведены в табл. 2,

Таблица 2

Температуры начала декрепитации и гомогенизации минералов первой парагенетической ассоциации*

Минерал	Горизонты месторождения	Декрепитация		Гомогенизация	
		t, °С	число определений	t, °С	число определений
Настуран I	Верхние	130	1		
	Средние	140	3		
	Нижние	140—150	3		
Кальцит II	Верхние	120	1	107—125	35
	Средние	120—130	2	112—120	3
	Нижние	130—150	6	130—137	7
Флюорит II	Нижние	130	1	110—135	50

* Часть определений сделана В. Б. Наумовым (ГЕОХИ АН СССР).

а типичные кривые декрепитации показаны на рис. 27 и 28. Важно отметить, что первичные газово-жидкие включения, судя по характеру графиков декрепитации, составляют подавляющую часть включений в минералах данной ассоциации и особенно в настуране I.

* Хлорит, пирит и халькопирит имеют структуры одновременного роста с кальцитом, гидрогетит — с кальцитом и косвенно с настураном I и коффинитом (поскольку кальцит, обогащенный сингенетичным ему гидрогетитом, сам образует формы одновременной кристаллизации с урановыми минералами).

** Гидрогетит с пиритом.

3. Для одних и тех же минералов (настурана I, коффинита, кальцита II и др.) в разных частях месторождения преобладают различные способы образования: внизу — кристаллизация в свободном трещинном пространстве, вверху — метасома-

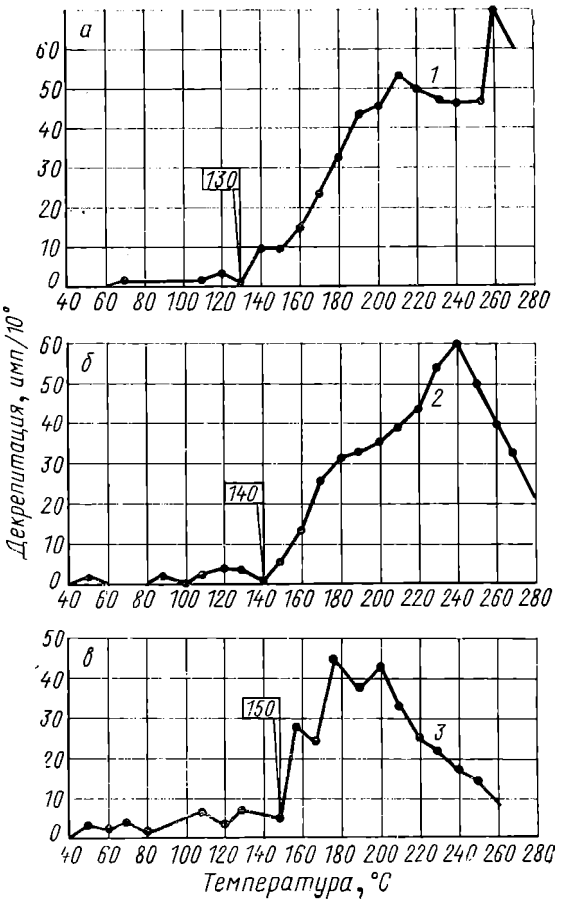


Рис. 27. Графики декрепитации газово-жидких включений в настуране I разных горизонтов месторождения:

а — верхние; *б* — средние; *в* — нижние.

тическое замещение рыхлого внутритрещинного материала силикатного состава. Благодаря этому рудные жилы низов месторождения имеют главным образом крустификационно-полосчатую (симметрично-зональную) текстуру, а жилы верхов месторождения — массивные, пятнистые, вкрапленные, цемент-

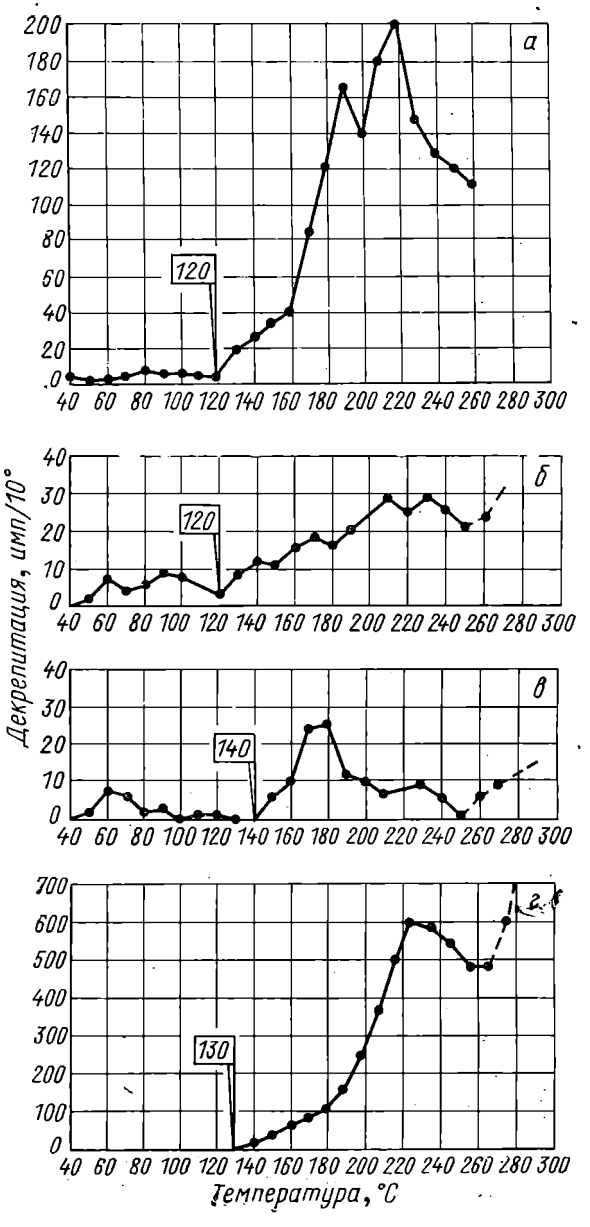


Рис. 28. Графики декрепитации газово-жидких включений в кальците и флюорите пастурановой стадии:

а — кальцит (верхние горизонты); *б* — кальцит (средние горизонты); *в* — кальцит (нижние горизонты); *г* — флюорит (нижние горизонты).

ные, петельчатые текстуры, обусловленные рисунком распределения минералов настурановой стадии в рыхлом внутритрещинном материале и полнотой замещения ими последнего.

2. Вторая (сульфидно-настурановая) ассоциация

Минералы этой ступени составляют сравнительно небольшую часть общего объема гидротермальной минерализации в рудных жилах месторождения. Главными минералами ее являются настуран II, молибденит — иордизит и галенит, объемные соотношения между которыми в нижней половине месторождения определены по подсчетам в аншлифах, как 44 : 42 : 14 *. Остальные минералы — сфалерит, сульфосоли, серицит — встречаются часто, но в весьма малых количествах (обычно не более 1% общей массы минералов II ассоциации).

Настуран II. Настуран II имеет отражение 7—8%, более низкую твердость по сравнению с настураном I и является, по этим признакам, более окисленным. В аншлифах он участками имеет коричневатый оттенок. Выделения настурана II среди агрегатов более ранних рудных и жильных минералов имеют обычно угнетенную форму и, как правило, частично замещают минералы I ассоциации. Во всех случаях легче всего замещается им коффинит, причем настуран II нередко наследует формы выделения, характерные для коффинита: чаще всего это система микропрожилков в основании корок сферолитов настурана I, реже встречаются полные или неполные псевдоморфозы настурана II по игольчатым и призматическим кристаллам и метасоматическим выделениям коффинита.

В меньшей степени настуран II замещает сферолиты настурана I.

Замещение кальцита II редко бывает полным — чаще всего настуран II выделяется в виде неправильных секущих прожилков по контактам зерен и по трещинкам в кальците. При относительно полном замещении кальцита II настуран II занимает то же положение, какое имел кальцит в настуран I-кальцитовых жилах (центральная часть жил, цемент сферолитов настурана I и т. д.). При этом в настуране II остаются мелкие реликты кальцита II, имеющие неправильную форму и одинаковую оптическую ориентировку. В единичных случаях встречаются тонкие корочки настурана II на поверхности ромбоэдров кальцита ($КцII_3$) в друзовых пустотах и на кристаллах пирита и марказита. Последние также иногда замещаются настураном II.

Значительная часть настурана второй генерации выделяется также путем метасоматического замещения вторичных минера-

* Эти соотношения подсчитаны только для жил; в них не учтена вкрапленная минерализация, в которой среди минералов второй ассоциации преобладает галенит.

лов, главным образом хлорита и кальцита рыхлого трещинного материала и приконтактовых частей измененных пород (рис. 29—31). Он образует при этом прожилки весьма прихотливой формы, систему сочленяющихся или изолированных

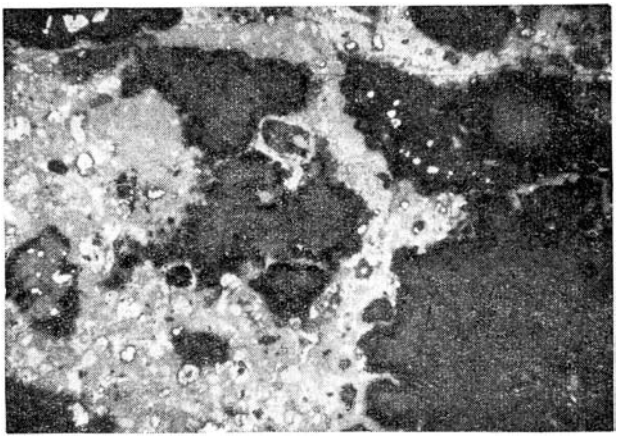


Рис. 29. Настуран II -молибденитовые прожилки, секущие гнездо каолинита в жильной трещине (аншлиф; ×20).

Рис. 30. Метасоматические настуран II -молибденитовые прожилки в гидротермально измененных (аргиллизированных) породах, замещающие и глинистые минералы, и вкрапленность пирита II (аншлиф; ×40).

гнезд, пятна тонкой «пылевидной» вкрапленности. Гнезда и прожилки настурана II обычно содержат массу реликтов вторичных минералов; переход от выделений настурана II к измененному материалу осуществляется через промежуточную зону вкрапленности и мелких изолированных гнезд настурана II в этом материале. Прожилки настурана II нередко имеют струйчатую текстуру, обусловленную обтеканием порфировых выделений силикатов, изолированных сферолитов настурана I, кри-

сталлов пирита полосами (лентами) мелкозернистых агрегатов настурана II .Часть настурана второй генерации образовалась в околожильных ореолах и рыхлом милонитовом материале путем замещения метасоматического настурана I.

Все это говорит о том, что образование настурана II происходило преимущественно метасоматическим путем, причем

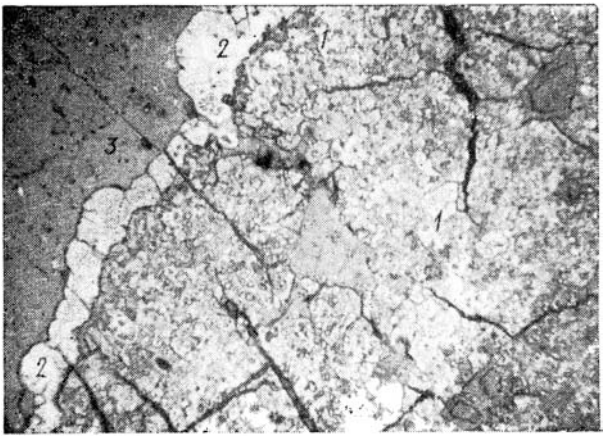


Рис. 31. Агрегат настурана II и молибденита (1) замещает гидротермально измененный кварцевый порфир у контактов жилы, сложенной настураном I (2) и кальцитом (3) (аншлиф, ×20).

замещались им как более ранние урановые и жильные минералы, так и вторичные минералы измененных пород. Преобладающая часть этого настурана второй генерации отложилась в ореолах околожильного изменения вмещающих пород и в обломках пород внутри рудных жил. При интенсивном замещении настураном II обломков пород, окаймленных до этого настураном I, местами создается ложное впечатление о нарастании корок сферолитов более раннего настурана I на выделения более позднего настурана II.

Молибденит-иордизит. Сульфид молибдена выделяется в виде чешуйчатых агрегатов, размер чешуек которых варьирует. Есть выделения скрыточешуйчатого иордизита и есть выделения относительно крупночешуйчатого молибденита (размер чешуек до 1 *мм*). В последнем случае чешуйки обычно изогнуты и нередко срастаются в агрегаты струйчатой текстуры. Среди таких агрегатов наблюдаются выделения молибденита и сферической формы, причем в центре молибденитовых сфер обычно наблюдаются мелкие изометричные включения твердых минералов (части сферолитов настурана I, пирит, полевые шпаты и др.). Во всех случаях эти сферы слагаются одной изогнутой чешуйкой молибденита с ясно выраженной спайностью и полисинтетическими двойниками, придающими сфере концентрическое строение. Агрегаты таких выделений обычно рассекаются «грубыми» короткими трещинами. Подобное изгибание чешуек

с образованием в итоге сферических выделений может происходить под влиянием и особых условий роста (в частности, концентрического нарастания изогнутого монокристалла или поликристалла на выделения твердых минералов), и тектонических воздействий на образовавшиеся (или образующиеся) агрегаты молибденита, а также под влиянием процессов собирательной перекристаллизации молибденита.

Наиболее характерной особенностью молибденита является его теснейшая пространственная ассоциация с настураном второй генерации, хотя количественные соотношения между ними варьируют весьма широко и незакономерно. Текстура выделений молибденита, способы его образования и взаимоотношения с другими минералами полностью идентичны тому, что описано для настурана II. Во избежание повторений мы их приводить не будем и остановимся лишь на особенностях взаимоотношений между настураном II и молибденитом. В большинстве случаев они образуют весьма тонкие, незакономерные, часто близкие к субграфическим, срастания, в которых трудно установить относительную последовательность образования того и другого минерала. По всей вероятности, такие срастания возникали при одновременной кристаллизации настурана II и молибденита. Однако были найдены и такие срастания, в которых разновременность этих минералов определяется достаточно точно: наблюдались случаи разъедания и замещения молибденитом выделений настурана II, проникновения его небольшими язычками и микропросечками внутрь этих выделений и случаи пересечения агрегатов крупночешуйчатого молибденита микропрожилком настурана II (иногда настуран II развивается вдоль трещин спайности в чешуйках молибденита); но оба эти случая редки.

Галенит. Галенит является характерным минералом месторождения, широко распространенным и в рудных жилах и в ореолах изменения вмещающих пород.

В рудных жилах он выделяется обычно в виде вкрапленников различного размера, реже образует небольшие прожилки или слагает отдельные участки жил (главным образом их фланги, участки выклинивания). Вкрапленники галенита почти всегда носят признаки метасоматического образования (как в пределах рудных жил, так и в околожильных ореолах): содержат реликты замещаемых минералов, развиваются вдоль трещин в них и т. д. Зафиксированы случаи замещения галенитом практически всех минералов первой ассоциации, но, пожалуй, чаще всего им замещаются хлорит II, кальцит II, пирит и халькопирит. По отношению к выделениям настурана II и молибденита он в большинстве случаев также является более поздним минералом, метасоматически замещает их или пересекает микропрожилками (в редких случаях наблюдались и обратные пересечения).

Наряду с этой разновидностью галенита на месторождении развит и другой его морфологический тип — мельчайшие (тысячные, реже сотые доли миллиметра) изометричные вкрапленники, развивающиеся в сферолитах настурана I и обычно приуроченные к небольшим трещинкам или к концентрическим зонам сферолитов. Характерно, что количество такого галенита неодинаково в сферолитах верхних и нижних горизонтов: как правило, оно значительно больше на нижних и меньше на верхних. Какой-либо связи этой вкрапленности с широко распространенным метасоматическим галенитом не установлено: она постоянна по количеству, морфологии и характеру распределения как в участках развития «крупного» галенита, так и вне их. В выделениях настурана II такой вкрапленности нет.

Сфалерит. Во всех случаях сфалерит представлен светло-окрашенным, прозрачным клейофаном, который выделяется в виде относительно редкой вкрапленности в рудных жилах и в измененных породах. Образование клейофана происходило после карбонато-коффинито-настурановой ассоциации, о чем свидетельствуют случаи замещения им выделений настурана I и образования секущих прожилков в кальците II. Галенит обычно метасоматически замещает вкрапленность сфалерита.

Сульфосоли. Сульфосоли представлены блеклой рудой и в очень редких случаях — пираргиритом и миаргиритом. Мелкие выделения этих минералов наблюдались только в галените; количество их незначительно.

Серицит II. Это единственный жильный минерал данной ассоциации. Он выделяется в виде тонкочешуйчатых агрегатов, практически всегда сопровождающих выделения настурана II и сульфидов. Кроме того, он образует тонкие прожилки, секущие выделения настурана I, кальцита II, а также развивается по контактам кальцита с кристаллами пирита, халькопирита. Участками серицит II образует относительно выдержанные реакционные каймы, ореолом окружающие выделения настурана II, молибденита и галенита на контактах их с хлоритом II, каолинитом II, полевыми шпатами; все эти силикаты замещаются серицитом II.

Рассмотренные особенности выделения каждого из минералов второй ассоциации и их взаимоотношений друг с другом и с более ранними минералами позволяют отметить ряд черт, характерных для всей второй рудной ассоциации в целом.

Во-первых, для всех минералов второй ассоциации резко преобладает метасоматический способ отложения.

Во-вторых, все минералы второй ассоциации являются (или являлись какое-то время) относительно неравновесными с минералами первой рудной ассоциации: настуран I, коффинит, кальцит II и парагенные с ними более редкие минералы обычно разрушаются при отложении минералов второй ассоциации и частично или полностью замещаются ими.

К сожалению, нет способа оценить количество настурана I, разрушившегося при образовании второй ассоциации, и тем самым сравнить баланс растворенного при этом и отложенного урана. Поэтому мы не может утверждать, что весь настуран II образовался за счет урана, поступившего в раствор при разру-

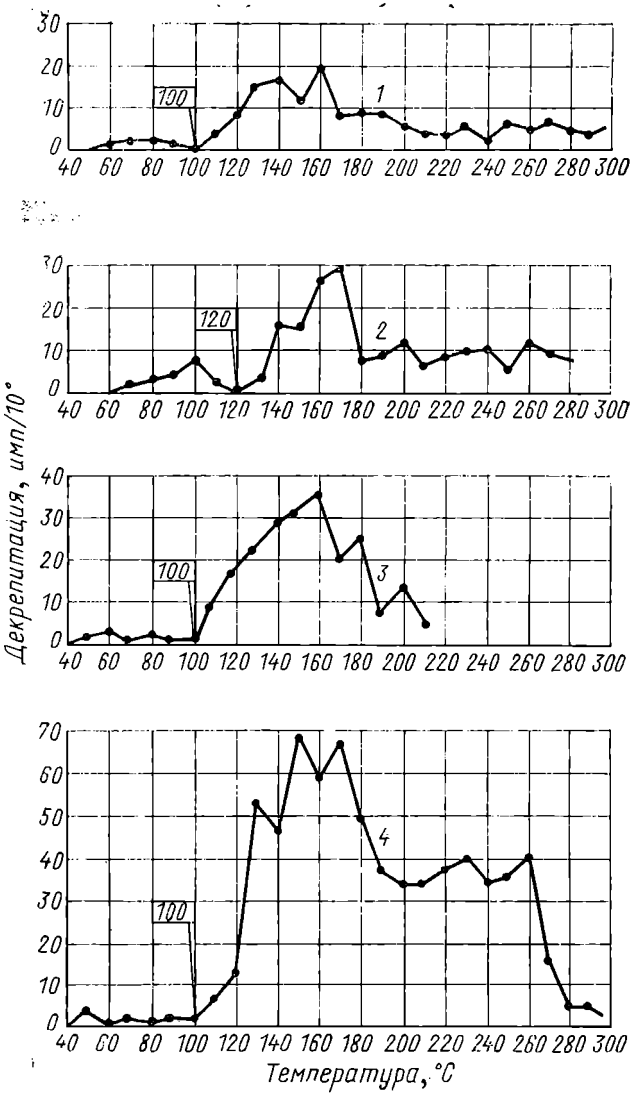


Рис. 32. Графики декрепитации газово-жидких включений в минералах второй парагенетической ассоциации:

1 — настуран II; *2* — настуран II+молибденит; *3* — молибденит; *4* — галенит.

шении настурана первой генерации, т. е. что весь он является регенерированным. Но в то же время нельзя отрицать и того, что какая-то часть (может быть, значительная) настурана II возникала за счет переотложения урана из настурана первой генерации.

В-третьих, образование минералов второй, сульфидно-настурановой ассоциации происходило в узком температурном интервале — примерно 120—100° С. Пределы колебания температуры декрепитации и гомогенизации газово-жидких включений в минералах данной ассоциации приведены в табл. 3, а характер кривых декрепитации показан на рис. 32.

Таблица 3

Температуры начала декрепитации и гомогенизации минералов второй парагенетической ассоциации *

Минерал	Декрепитация		Гомогенизация	
	t, °С	Число определений	t, °С	Число определений
Настуран I	100	2		
Агрегат настурана II и молибденита	100—120	3		
Молибденит	100—120	3		
Галенит	100	1		
Сфалерит			100—110	30

* Часть определений сделана В. Б. Наумовым (ГЕОХИ АН СССР).

В-четвертых, метасоматический способ образования минералов второй ассоциации, естественно, затрудняет расшифровку временны́х связей между ними. Поэтому объединение их в один парагенезис основано не столько на прямых признаках одновременной кристаллизации (как это можно было сделать для крустификационных жил, сложенных минералами первой ассоциации), сколько на косвенных данных — тесной пространственной связи, одинаковом отношении к минералам первой ассоциации, одинаковой или близкой температуре образования.

3. Взаимоотношения между двумя ассоциациями и общая последовательность минералообразования

Изложенные выше сведения не оставляют сомнения в том, что настурано(I)-коффинито-кальцитовая ассоциация урановых рудных жил действительно является первой, более ранней, чем настурано(II)-сульфидная, и обсуждать еще раз относитель-

ную последовательность образования двух ассоциаций, по-видимому, нет смысла. Но обсудить вопрос о взаимосвязях между этими ассоциациями нам представляется целесообразным.

В самом деле, из описания обеих ассоциаций заметны определенные различия между ними:

а) разные свойства и разный состав главных рудных минералов — настурана I и настурана II: большая окисленность настурана II, наличие мелкой равномерной вкрапленности галенита (может быть, радиогенного происхождения) в настуране I и отсутствие ее в настуране II, разная морфология;

б) разный состав парагенных с настуранами I и II минералов — карбонат (кальцит), силикат (коффинит) и окислы (гетит и гематит) в первой ассоциации, сульфиды и алюмосиликат (серицит) — во второй;

в) усиление роли метасоматического способа отложения минералов при образовании второй ассоциации по сравнению с первой, значительная часть минералов которой, особенно в нижней половине месторождения, отложилась путем крустификационного выполнения открытого трещинного пространства;

г) относительная неравновесность минеральных парагенезисов первой ассоциации при кристаллизации минералов второй ассоциации, замещение в той или иной степени всех минералов первой ассоциации практически всеми минералами второй ассоциации.

Все эти факты свидетельствуют о некоторых изменениях условий минералоотложения, совпадающих по времени с окончанием кристаллизации минералов первой ассоциации и началом кристаллизации минералов второй ассоциации, может быть связанных и с относительным перерывом в рудном процессе.

С другой стороны, имеется ряд фактов, говорящих об общности процессов, формировавших обе рудные ассоциации:

а) формирование обеих ассоциаций в одних и тех же трещинах, тесная пространственная связь между ними убеждают нас, что план тектонических деформаций за время формирования рудных жил в целом не изменялся; это позволяет считать, что при смене одной ассоциации другой во времени не происходило принципиальных изменений в путях движения рудоносных растворов, в структурных условиях их разгрузки;

б) внутриминерализационные подвижки, предшествующие отложению настурана II и молибденита, не были ни единственными, ни уникальными по силе: аналогичные же подвижки локально нарушали последовательный ход минералоотложения и во время образования первой ассоциации (микродробления во время и после выделения настурана I, кальцита II и др.; в крустификационных участках жил их устанавливается до десятка). Поэтому если считать, что микробрекчирование перед началом образования второй ассоциации означает временную

остановку в процессе минералоотложения, то подобных остановок по этому признаку можно отметить несколько, и, следодовательно, одна из них (происшедшая перед отложением настурана II и молибденита) не может сама по себе служить основанием для отнесения одной и другой ассоциации к разным процессам;

в) для обеих ассоциаций определены близкие температуры образования, укладывающиеся в интервал 150—100° С, причем устанавливается непрерывность изменения температуры от начала до конца формирования рудных жил в целом — таких разрывов температурных интервалов, какие наблюдались при переходах от одной стадии минералообразования к другой, нет при смене одной ассоциации на другую («граничную» температуру 120° С имеют и последние минералы первой ассоциации и первые минералы второй ассоциации).

г) существуют не только различия, но и закономерная преемственность состава обеих ассоциаций: во-первых, преобладающим рудным минералом там и здесь является настуран, во-вторых, уже во время отложения первой ассоциации определилась тенденция к изменению состава последовательно отлагавшихся минералов, сопутствующих настурану, — отложение окислов, силиката и карбоната сменялось отложением сульфидов; состав второй ассоциации (настуран II+сульфиды) является логическим продолжением этой тенденции;

д) неравновесность первой по времени отложения ассоциации с растворами, отлагавшими другую, более позднюю ассоциацию, также не является однозначным признаком перерыва и скачкообразного нарушения процесса на границе между ассоциациями — такая неравновесность может явиться и результатом последовательного плавного однонаправленного процесса (как это было показано Г. Б. Наумовым для пары настуран — кальцит [13]).

Таким образом, различия между двумя ассоциациями в рудных жилах не кажутся нам столь же значительными, как те, что явились основанием для разделения друг от друга разных стадий минерализации.

Учитывая изложенные факты и соображения, мы считаем обе парагенетические ассоциации продуктами единого гидротермального процесса ураново-рудной стадии, отвечающими последовательному изменению условий минералоотложения в течение всей стадии, в том числе и тому, что произошло при смене одной ассоциации на другую.

Пользуясь терминологией Н. В. Петровской [7], эти ассоциации, как уже говорилось, можно считать продуктами двух последовательных «ступеней» одной и той же стадии.

Общая последовательность минералообразования в течение настурановой стадии показана на рис. 33 раздельными схемами для верхней и нижней части месторождения; сравнивая

эти схемы, можно представить некоторые общие тенденции изменения количественных и возрастных соотношений минералов по вертикали, о которых идет речь ниже.

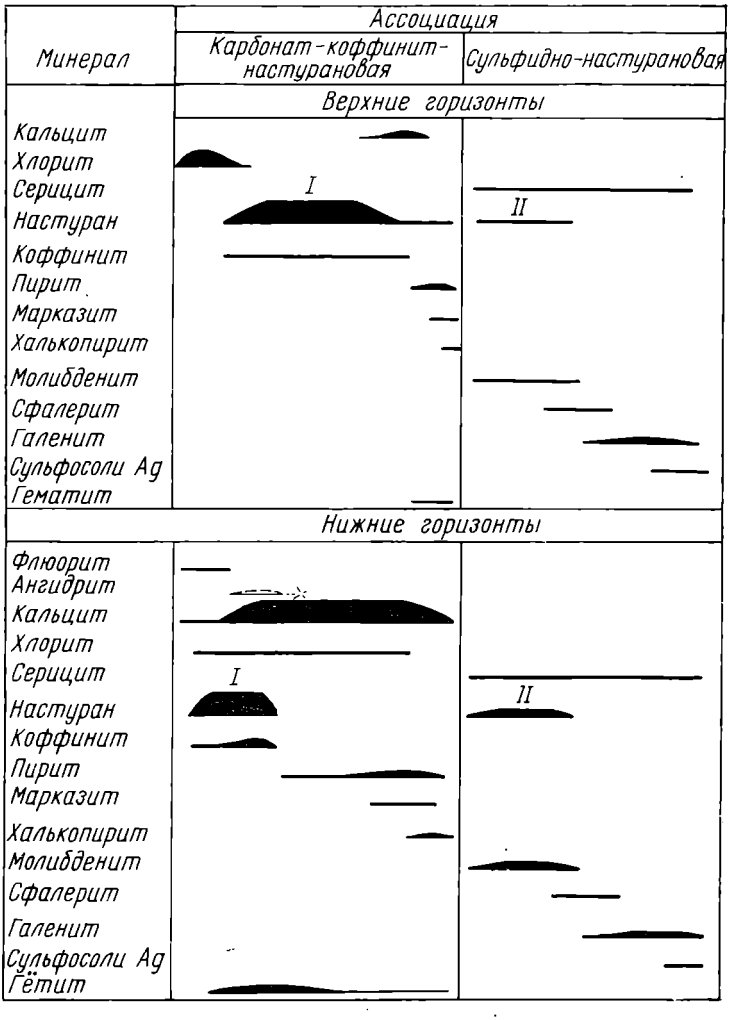


Рис. 33. Схема последовательности минералообразования в жилах настурановой стадии.

4. Минералогическая зональность

Основываясь на данных визуальной оценки состава жил в каждой из точек детальных наблюдений в горных выработках, на подсчетах соотношений между минералами в шлифах и ан-

шлифах, а также на данных массового опробования, можно обрисовать некоторые общие закономерности пространственного распределения минералов и минеральной ассоциации рудной, настурановой стадии.

Прежде всего — о соотношениях между двумя минеральными ассоциациями рудной стадии. Более или менее систематический материал об этих соотношениях имеется лишь для нижней половины месторождения. По данным химического опробования (более чем по 1000 проб), соотношение содержаний U : Mo в жилах и околожильных ореолах составляет здесь 11 : 1, что отвечает объемному соотношению настурана и молибденита 6,5 : 1 (с учетом разницы в объемных весах UO_2 и MoS_2). Принимая объемы настурана II и молибденита равными друг другу (они занимают соответственно 44 и 42% объема минералов второй ассоциации), находим, что объемы настурана I, настурана II и молибденита в нижней половине месторождения относятся друг к другу, как 74 : 13 : 13.

Исходя из объемных соотношений между всеми главными минералами в каждой ассоциации, нетрудно рассчитать, что соотношение между объемами минералов первой и второй ассоциаций в нижней части месторождения равно примерно 7,2, т.е. что на долю второй ассоциации приходится здесь около 12% общего объема минерализации рудной стадии.

В верхней половине месторождения вторая ассоциация мало распространена, и систематического учета ее количеств не было проведено. По подсчетам в отдельных аншлифах, на долю ее минералов приходится около 1% общего объема рудной минерализации.

В целом по месторождению суммарные объемы главных минералов первой и второй ассоциаций относятся друг к другу примерно как 11 : 1, и, следовательно, вторая ассоциация составляет 7—8% общего объема минерализации рудной стадии.

Эти расчеты не претендуют на абсолютную точность потому, что соотношение U/Mo определено по пробам, включавшим жильный материал и околожильные породы, а подсчет соотношений главных минералов обеих ассоциаций удалось провести только в плотных участках жил (почти не содержащих рыхлого милонитового материала). Тем не менее они отражают общий порядок соотношений между первой и второй ассоциациями и для месторождения в целом и для отдельных его частей.

Представление об изменении соотношений между главными минералами в первой и второй ассоциациях по вертикали дают подсчеты количеств их в шлифах, взятых на разных гипсометрических уровнях. Для построения графиков, приведенных на рис. 34, за 100% на каждом из гипсометрических уровней принята сумма объемов пяти главных минералов рудных жил: настурана I, кальцита II, пирита, настурана II и молибденита, определенные по 227 точечным пробам (и соответствующим им

аншлифам), более или менее равномерно распределенным по вертикали. Однако следует еще раз подчеркнуть, что эти графики отражают лишь общие тенденции изменения минерализации по вертикали, ибо, как уже говорилось, подсчеты состава жил относятся только к плотным участкам их и дают результат, в

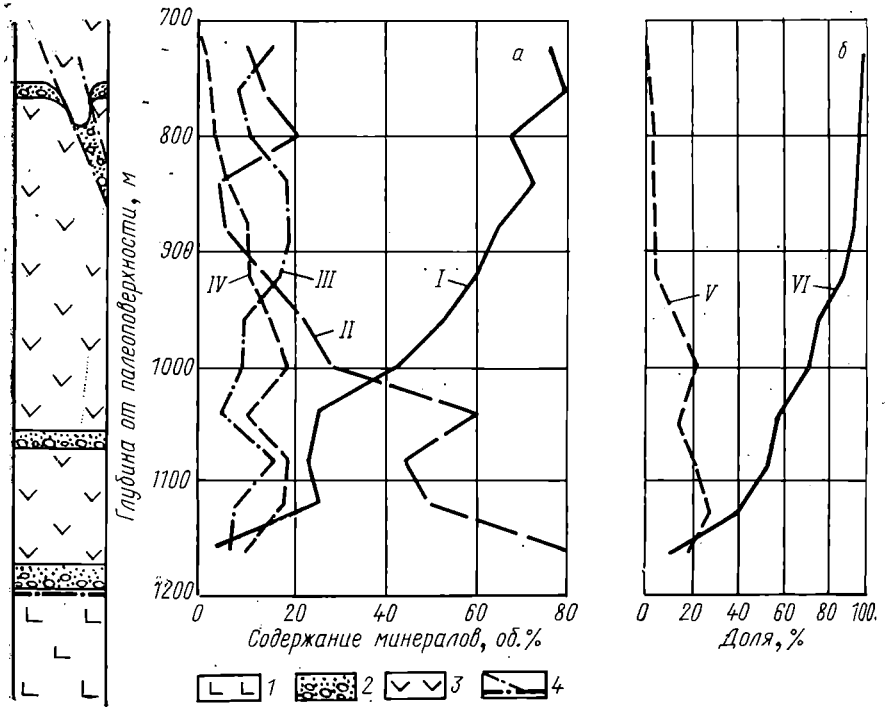


Рис. 34. Изменение по вертикали состава жил настурановой стадии:

а — изменение соотношений между пятью главными минералами: настураном I (*I*), кальцитом II (*II*), пиритом (*III*) и суммой настурана II и молибденита (*IV*) (за 100% на каждом из уровней принята сумма объемов всех пяти минералов); *б* — изменение по вертикали доли минералов второй (настурано-сульфидной) ассоциации от общего объема минерализации настурановой стадии (*V*) и доли жил, в составе которых заметную роль играет литокластический материал (*VI*); *1* — андезит; *2* — осадочные горизонты (туфопесчаники, туфоконгломераты), обогащенные карбонатом; *3* — эффузивы липаритового состава; *4* — тектонические нарушения.

деталях несколько отличающийся от того, что получается при опробовании.

Таким образом, главные особенности вертикальной зональности минерализации рудной (настурановой) стадии выражаются в следующем:

1) по направлению снизу вверх в жильном выполнении резко уменьшается доля кальцита: максимальные количества его отлагаются на нижних уровнях (горизонтах), где обычно полностью выдерживается весь «разрез» кальцита — все три отмеченные выше зоны (генерации) его; минимальные количества

кальцита либо полное отсутствие его характерны для рудных жил верхов месторождения, причем из трех генераций кальцита здесь встречается обычно только одна ($КцII_2$). Однако на фоне этой общей тенденции в распределении кальцита — общем уменьшении его содержания в жилах снизу вверх — выделяется ряд локальных максимумов содержания кальцита на глубинах около 1050 и 800 *м* от палеоповерхности, существовавшей во время рудообразования. Все эти максимумы четко привязаны к горизонтам осадочных пород, обогащенных карбонатом, все они располагаются непосредственно над этими горизонтами;

2) снизу вверх прогрессивно увеличивается доля настурана I в составе жильного выполнения, причем параллельно с этим возрастает и общая высота (мощность) корок сферолитов настурана I и число концентрических зон в их строении; в направлении снизу вверх постепенно увеличивается количество настурана I, отложившегося метасоматическим путем;

3) в распределении коффинита подметить какой-либо ясной закономерности не удается; можно принять, что он распределен по вертикали относительно равномерно;

4) относительно равномерно распределен по вертикали и пирит II;

5) содержание хлорита II в жильном выполнении возрастает снизу вверх, по мере того как возрастает относительное число жил, формировавшихся метасоматическим путем за счет замещения внутритрещинного дробленого материала; распределение по вертикали других второстепенных минералов первой ассоциации не выяснено;

6) минералы второй ассоциации развиты главным образом в нижних и средних частях месторождения.

Другими словами, в нижней части месторождения мы имеем кальцитовые жилы с подчиненными количествами настурана I, настурана II, коффинита, молибденита и галенита, а в верхней — настурановые жилы с подчиненными количествами коффинита, кальцита II и других минералов.

Горизонтальной зональности в минерализации рудной (настурановой) стадии не установлено, если не считать незначительного обогащения галенитом флангов (участков выклинивания) некоторых жил, замеченного при макронаблюдениях и пока не подтвержденного статистически.

РАЗДЕЛ III

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД

ГЛАВА 6

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Околожильные (околотрещинные) изменения вмещающих пород дают ценнейшую информацию о физико-химических особенностях растворов, вызывавших эти изменения, и о характере процессов, происходивших в растворах и в породах при взаимодействии их друг с другом. В то же время гидротермально измененные породы представляют собой один из самых сложных геологических объектов, изучение которых часто сопряжено со множеством объективных трудностей. Часто, прежде чем приступить к анализу явлений, происходивших при изменении пород, исследователю приходится решить много дополнительных вопросов — скольким, например, процессам (или стадиям гидротермального процесса) обязаны своим происхождением ныне наблюдаемые измененные породы, как различить друг от друга изменения разных стадий при их пространственном совмещении (если к тому же в разные стадии образовывались и одни и те же вторичные минералы), как расшифровывать последовательность минеральных преобразований (если обычные методы парагенетического анализа метасоматитов нельзя применить из-за неравновесности возникающих здесь колонок изменения) и т. д.

От правильного решения этих вопросов зависит и правильность выводов из анализа самих околожильных изменений, связанных с той или иной стадией гидротермального процесса. Поэтому, прежде чем приступать к описанию и анализу околожильных изменений разных стадий минералообразования, представляется полезным кратко обсудить некоторые из принципов, которыми мы руководствовались при расшифровке этих изменений в конкретных условиях изучавшегося нами месторождения.

Стадийность околожильных изменений пород

В течение долгого времени на месторождении была известна минерализация одной стадии (мы называем ее здесь настураповой стадией). Поэтому вопроса о разновременности тех

или иных гидротермально измененных пород не возникало: все изменения связывались с этой единственно известной тогда настурановой стадией [2, 14, 15 и др.]. Когда стали доступными для изучения средние и нижние горизонты месторождения, было замечено, что в измененных породах существуют разновозрастные глинистые минералы и разновозрастный серицит; одни из них давали широкие ореолы с минимальным (не более 1%)

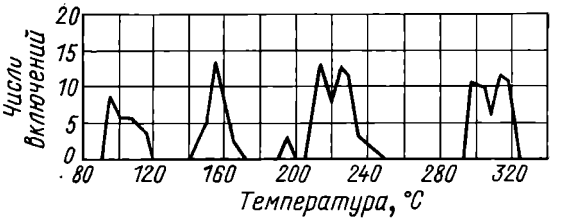


Рис. 35. Распределение температур гомогенизации 176 вторичных газово-жидких включений во вкрапленниках породообразующего кварца из одной и той же пробы кварцевого порфира.

содержанием этих вторичных минералов, другие — узкие зоны вдоль трещин, где содержание этих минералов достигает нескольких десятков процентов. Первые ореолы, не связанные с жилами настурановой стадии минерализации, были отнесены к фумарольно-сольфатарным дорудным изменениям пород, вторые связывались с рудной (настурановой) стадией минерализации [16].

После того как в пределах месторождений нами была обнаружена минерализация и других, более ранних, чем настурановая, стадий, вопрос о стадийности гидротермальных изменений пород приобрел еще большую актуальность. Было предпринято специальное изучение его.

Прежде всего мы провели массовые измерения температур гомогенизации вторичных газово-жидких включений в наиболее устойчивом из первичных минералов кислых эффузивов — во вкрапленниках кварца из проб кварцевых порфиров, взятых вблизи (в 2—3 *м*) от рудных зон, где проявились все стадии минерализации. Н. П. Ермаков [3] указывал уже, что разнотемпературные (разновременные) процессы обычно оставляют свои следы в породообразующих минералах в виде вторичных включений, даже если сами минералы не подвергаются изменениям при этих процессах. Такие следы разновременных процессов остались и во всех вкрапленниках кварца, изучавшихся нами. На рис. 35 показаны результаты гомогенизации 176 таких включений в кварце из одной и той же пробы пород. Отчетливо видно наличие в кварце газово-жидких включений четырех типов, имеющих температуру гомогенизации 320÷295° С,

240÷205° С, 165÷140° С и 115÷90° С. Эти интервалы точно соответствуют температурам гомогенизации минералов из жил кварцево-адуляро-гематитовой, альбитовой и настурановой стадий (см. гл. 4 и 5). Кроме того, в этом же кварце наблюдалось и некоторое число однофазных, низкотемпературных включений, по-видимому, наиболее поздних.

Эти же четыре типа вторичных газово-жидких включений с разным объемом газовой фазы (25—35, 15—20 и около 10% и менее) наблюдаются в кварцевых вкрапленниках и из других проб кислых пород, взятых в пределах месторождения.

Следовательно, уже по этому признаку можно видеть, что на вмещающие породы месторождения воздействовали разнотемпературные и, очевидно, разновозрастные растворы и что температуры этих растворов соответствовали температурам всех стадий минерализации, известных в жилах месторождения.

На разных горизонтах месторождения найдены трещины, выполненные продуктами только одной из стадий, не телескопированные минерализацией других стадий. Изучение изменений пород вокруг таких одностадийных трещин показало, что каждой из трех * стадий минерализации отвечает свой специфический тип изменения пород, резко отличный от изменений других стадий. Около жил, прожилков и линз кварцево-адуляро-гематитового состава (I стадия минерализации) в породах развиваются те же вторичные минералы — кварц, К-полевой шпат и гематит; около жильных трещин с минерализацией альбитовой стадии — ореолы интенсивной альбитизации К-полевого шпата с подчиненными количествами серицита I и каолинита I **; около жил настурановой стадии — сложные многозональные ореолы, в которых наиболее отчетливо выделяются две зоны — покраснения и аргиллизации пород, что уже отмечалось ранее Г. Д. Гладышевым [16].

Наконец, были проведены термометрические исследования газово-жидких включений непосредственно во вторичных минералах из ореолов изменения пород около жил разных стадий. Результаты этих измерений показали полное совпадение температур гомогенизации и декрепитации кварца, К-полевого шпата и гематита из жил I стадии и из ореолов вокруг них; альбита, кальцита I, флюорита, апатита, пирита I и из жил альбитовой стадии и из ореолов вокруг них; минералов из жил настурановой стадии и окислов железа, глинистых минералов, кальцита II, пирита II, галенита и урановых минералов из ореолов вокруг них (см. рис. 10, 12, 27, 28, 55, 71 и гл. 4, 5, 7—9).

---

* Гидротермальные изменения около редких и мелких прожилков послерудного кальцита (IV стадии) не обнаружены.

** Часть этих изменений относилась при предыдущих исследованиях к дорудным фумарольно-сольфатарным процессам.

Таким образом, изложенные признаки и признаки, установленные при дальнейшем изучении околожильных ореолов (разные закономерности пространственного распределения, разные типы минеральных преобразований, разный химизм и т. д. — см. гл. 7—9), позволяют нам разделить процесс гидротермального изменения пород на три стадии, соответствующие стадиям минерализации в жильных трещинах, и анализировать эти изменения для каждой стадии отдельно.

Возрастные взаимоотношения между минералами в ореолах изменения пород

Определяя возрастные взаимоотношения между минералами измененных пород, без чего невозможна расшифровка процессов гидротермального преобразования вмещающей среды, мы пользовались критериями, широко применяемыми в минералогии и петрографии. Так, например, если минерал *Б* отлагается в трещинах, секущих минерал *А*, вдоль структурно-ослабленных плоскостей или в порах (микропустотах) минерала *А*, следует считать его более поздним, чем минерал *А*. Точно так же минерал *Б* является более поздним, если он цементирует брекчированные кристаллы минерала *А*.

Если минерал *Б* замещает минерал *А* от границ кристаллов последнего или от трещин и других структурно-ослабленных плоскостей, образуя неполные (с сохранением оптической ориентировки реликтов минерала *А*) или полные (с сохранением формы кристаллов минерала *А*) псевдоморфозы по нему, следует считать минерал *Б* более поздним, чем *А*.

Если пересечения или замещение минерала *А* минералом *Б* нельзя наблюдать непосредственно (например, из-за малых размеров минерала *А*, как это имеет место с гидрогетитовым пигментом покрасневших пород), то следует считать минерал *Б* более поздним, чем *А* в тех случаях, когда вокруг выделений минерала *Б* образуются каймы исчезновения или перекристаллизации минерала *А* (или в общем случае каймы, где нарушается первоначальное распределние, морфология или размеры включений минерала *А* в других минералах).

Гидротермальные изменения пород на изучаемом месторождении, как и на многих других, сопровождались уменьшением объема твердой фазы. Это вызвало увеличение микропористости измененных пород, по сравнению с исходными, а также возникновение в них пустот (жеод) размером от нескольких миллиметров до первых сантиметров и сети микротрещин, заполнение которых вторичными минералами идет по тем же законам, что и заполнение жильных трещинных полостей. К этим образованиям вполне применимы принципы онтогенического анализа, обоснованные в работах Д. П. Григорьева [8, 17], Ю. М. Дымкова [9—11] и других минералогов. Так, например,

индукционные поверхности раздела кварца и К-полевого шпата в агрегатах, слагающих стенки многих жеод (см. гл. 7), говорят об одновременной кристаллизации этих минералов. Точно так же признаком одновременности образования двух минера-

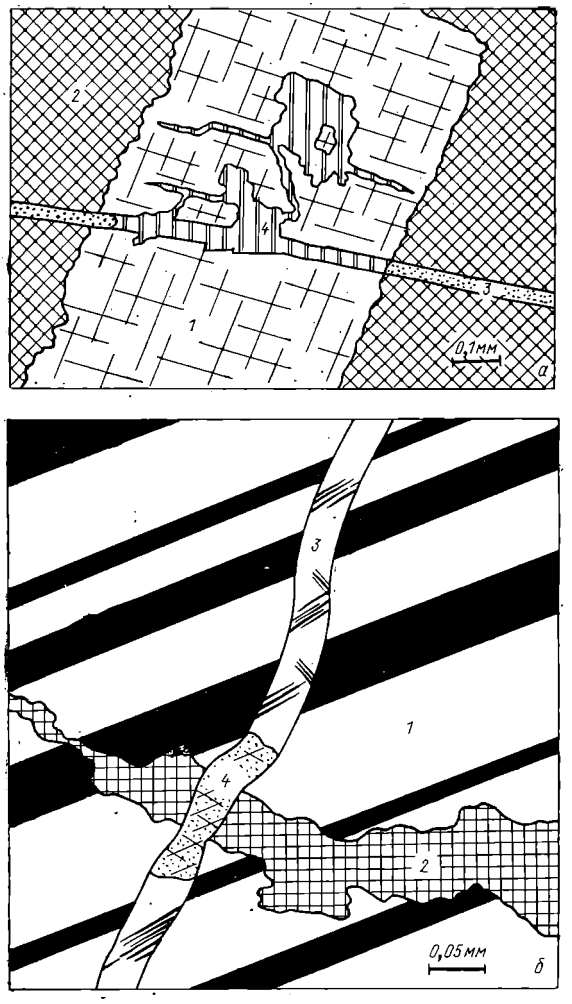


Рис. 36. Изменение состава микропрожилков в зависимости от состава пересекаемых ими зерен минералов (зарисовка шлифа):

а — вкрапленник К-полевого шпата (*1*) и кварцево-полевошпатовая основная масса кварцевого порфира (*2*) рассекаются прожилком, сложенным кварцем (*3*) и кальцитом (*4*); последний замещает К-полевой шпат в стороны от микропрожилка; *б* — вкрапленник плагиоклаза (*1*), частично замещенный эпидотом (*2*), пересекается микропрожилком альбито (*3*)-кальцитового (*4*) состава

лов является резкая смена одного другим в микропрожилках при переходе его из одного пересекаемого минерала в другой * (рис. 36). Нарастание одного минерала на грани кристаллов другого (особенно, если при этом на грани раннего кристалла образуется зона геометрического отбора агрегатов более позднего минерала) свидетельствует о разновременности их образования.

Конкретные примеры использования этих критериев даются ниже при описании околожильных изменений, связанных с каждой из стадий гидротермального процесса.

Различия между одинаковыми минералами разных стадий изменения пород

Как уже говорилось выше, доля одностадийных жил на месторождении весьма невелика. В большинстве жильных трещин наблюдается совмещение (телескопирование) минерализации нескольких стадий, а вокруг них — наложение друг на друга (телескопирование) и разностадийных околожильных изменений пород.

Когда в таком сложном ореоле измененных пород встречаются вторичные минералы, образование которых происходило в течение только одной стадии (например, вторичный К-полевой шпат; альбит, апатит и флюорит; монтмориллонит, канкринит, урановые минералы, молибденит и галенит), определение относительного возраста, принадлежности их к той или иной стадии не представляет труда. Сложнее определить относительный возраст тех минералов, которые образовывались в измененных породах неоднократно, при разных стадиях гидротермального процесса. Таких минералов несколько (кальцит, серицит, хлорит, каолинит, пирит), и они различаются по нескольким признакам. Прежде всего, это взаимоотношения одинаковых минералов разного возраста с каким-либо третьим минералом (или минералами). Так, например, вторичные кальцит I, серицит I, каолинит I и хлорит I одной стадии (альбитовой) образовались в измененных породах до начала отложения в них окислов железа и обычно окрашивались (от границ выделений, вдоль секущих трещин, по спайности) этими более поздними окислами; образование более поздних каолинита II, хлорита II, кальцита II и серицита II (настурановой стадии), наоборот, всегда сопровождалось исчезновением вокруг них гематитового тонкораспыленного пигмента и появлением ровных кайм осветления прежде покраснелых пород; сами эти минералы также никогда не бывают окрашены. Другой пример: образо-

* Если при этом наблюдаются индукционные границы между минералами прожилка, то одновременность их совершенно бесспорна. Если такие границы не видны, то одновременность минералов прожилка вероятна, так как размеры микропрожилка и, следовательно, время его заполнения малы.

вание небольших количеств раннего каолинита I происходило только по К-полевому шпату кислых пород при полной устойчивости кварца в них; поздний каолинит II, наоборот, избирательно замещает кварц вплоть до образования полных псевдоморфоз по нему. Еще один пример — ранний пирит I заме-

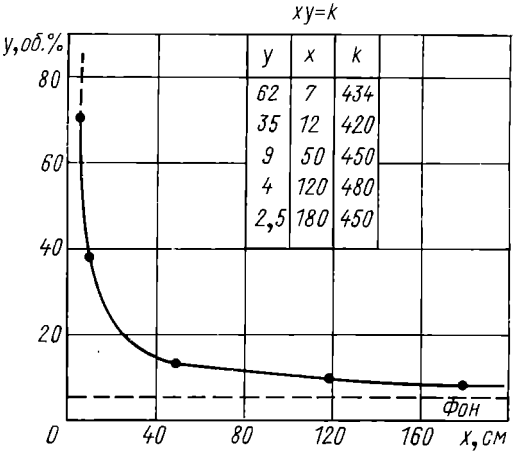


Рис. 37. Распределение альбита в ореоле гидротермального изменения кварцевого порфира около жилы, где обнаружена минерализация только альбитовой стадии.

щается окислами железа, поздний — наоборот, сам замещает окислы железа и обычно содержит реликты их в центре своих метакристаллов.

Надежным критерием принадлежности одинаковых минералов к разным стадиям изменения пород могли бы быть различия температур гомогенизации и декрепитации включений в них, но массовые замеры температур в каждом разрезе не реальны из-за сложности отбора мономинеральных фракций из проб измененных пород.

Однако кальциты двух разных стадий сравнительно легко отличаются друг от друга по визуальным оценкам объема газовой фазы во включениях (для одной из них он составляет около 20%, для другой — 10% и меньше).

Наконец, важным критерием разновременности выделений одного и того же минерала служат различия в законах пространственного распределения их около жильных трещин.

Так, например, распределение вторичных минералов около одностадийных жил, т. е. в ореолах тоже одной стадии, обычно описывается одной кривой, одним уравнением. Для одних вторичных минералов это кривые, близкие к гиперболам (рис. 37 и 38, *а*), для других — близкие к параболам (рис. 38, *б*). Около

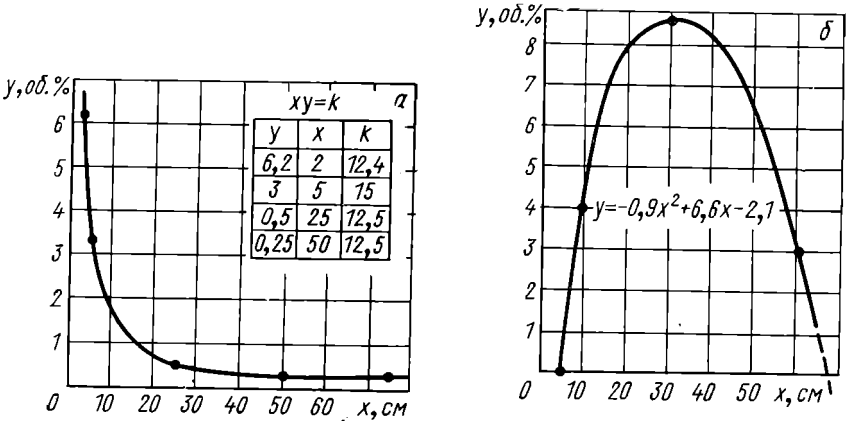


Рис. 38. Распределение хлорита (*а*) и кальцита (*б*) в ореоле гидротермального изменения туфа кварцевого порфира около жилы, где зафиксирована минерализация только настурановой стадии.

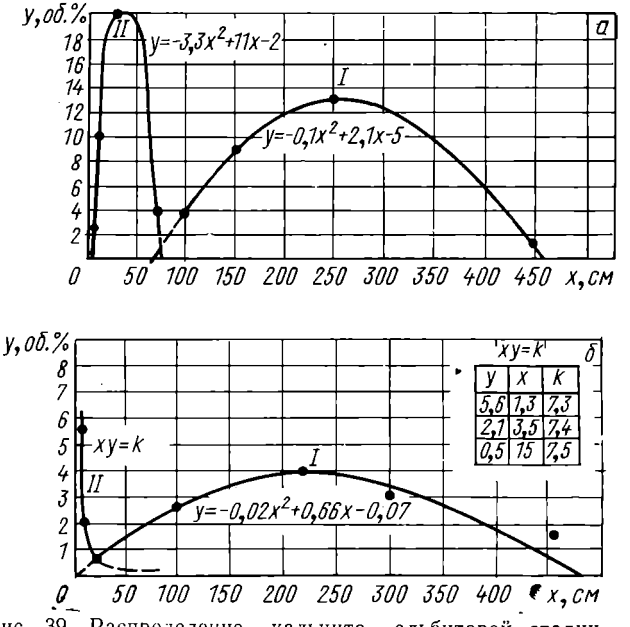


Рис. 39. Распределение кальцита альбитовой стадии (кривые *I*) и настурановой стадии (кривые *II*) в ореолах гидротермального изменения туфов кварцевого порфира около жил, где зафиксирована минерализация обеих стадий:

а — один из разрезов нижних горизонтов месторождения, где дорудная (альбитовой стадии) карбонатизация проявлена наиболее интенсивно; *б* — один из разрезов средних горизонтов месторождения.

жил, где совмещены жильная минерализация и гидротермальные изменения пород двух стадий, распределение вторичного минерала, отлагавшегося в течение той и другой стадии, обычно описывается двумя кривыми — гиперболической и параболической — или разными параболами (рис. 39).

Сочетание указанных критериев позволяет достаточно надежно определять относительное время (принадлежность к определенной стадии) образования вторичных минералов.

Формы нахождения породообразующих элементов в гидротермальных растворах

Метасоматические замещения одних минералов другими в околожильных ореолах чаще всего связаны либо с поглощением каких-либо компонентов из воздействующего на породу раствора, либо с переходом каких-либо компонентов породы в раствор, либо с тем и другим одновременно. При физико-химическом анализе минеральных равновесий мы должны знать, в какой форме тот или иной из компонентов реакции находился в растворе или поступал в раствор и какова могла быть его концентрация (активность) в растворе.

Поскольку в этом разделе анализируются метасоматические преобразования алюмосиликатных пород, представляют интерес сведения о формах нахождения кремния и алюминия в гидротермальных растворах и о величине их концентрации.

Кремний. Концентрация кремнезема в индивидуальных газово-жидких включениях [18, 19], водных вытяжках [20] и в современных термальных источниках [21, 22] колеблется от 1 до 10^{-4} *г/л*, а в большинстве случаев составляет 10^{-2}—10^{-3} *г/л*. Для стандартных условий установлено, что при концентрации SiO_2 менее 10^{-1} *г/л* в растворах практически не происходит полимеризации кремневой кислоты и что кремнезем в них находится в молекулярно-дисперсной форме — в виде молекул ортокремневой кислоты H_4SiO_4 [22—29]. По-видимому, и в гидротермальных растворах эта форма преобладает; прямые определения форм нахождения кремнезема в природных термальных водах показали присутствие его именно в виде H_4SiO_4 [22].

При увеличении pH в сильнощелочной области ортокремневая кислота диссоциирует по схеме

$$H_4SiO_4 \rightarrow H_3SiO_4^- \rightarrow H_2SiO_4^{2-} \rightarrow HSiO_4^{3-} \rightarrow SiO_4^{4-}.$$

Из первой константы диссоциации ортокремневой кислоты для разных температур рассчитаны значения pH, при которых соотношение концентраций $[H_4SiO_4]/[H_3SiO_4^{4-}]=1$ (табл. 4); ниже этих значений в растворах преобладает недиссоциированная H_4SiO_4, выше — $H_3SiO_4^{4-}$ и последующие диссоциаты [28, 30].

В природных процессах концентрация кремнезема в растворах регулируется растворимостью кварца. Расчет концентрации

Таблица 4

pH равновесия $H_4SiO_4/H_3SiO_4^-$ и равновесные с SiO_2 концентрации ортокремневой кислоты в воде при разных температурах

t, °C	pH	$pC_{H_4SiO_4}$, M	t, °C	pH	$pC_{H_4SiO_4}$, M
25	9,77	3,12	250	8,69	2,06
100	9,20	3,04	300	8,94	1,66
150	8,46	2,96	350	9,28	1,20
200	8,59	2,34			

Примечание. Здесь и далее концентрация (или активность), выраженная в *моль/л*, обозначена буквой *M*.

кремнекислоты в воде в равновесии с кварцем, проведенный по термодинамическим константам из работы [31], показал резкое возрастание ее с ростом температуры (см. табл. 4).

Алюминий. Формы нахождения алюминия в растворах при увеличении pH сменяются в следующем порядке: $Al^{3+} \rightarrow AlOH^{2+} \rightarrow Al(OH)_2^+ \rightarrow Al(OH)_3^0 \rightarrow Al(OH)_4^-$. На основании термодинамических данных [31] рассчитаны соотношения этих форм в зависимости от температуры и pH. В основу расчета положены уравнения диссоциации соответствующих форм:

$$Al(OH)_3^0 = Al(OH)_2^+ + OH^-,\ K = \frac{[Al(OH)_2^+][OH^-]}{[Al(OH)_3^0]}, \quad (6.1)$$

$$\Delta G_T^0 = 5285 - 26T + 114{,}7 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Al(OH)_2^+ = AlOH_2^+ + OH^-,\ K = \frac{[AlOH^{2+}][OH^-]}{[Al(OH)_2^+]}, \quad (6.2)$$

$$\Delta G_T^0 = 8085 - 0{,}1T + 67{,}4 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Al(OH)^{2+} = Al^{3+} + 2OH^-,\ K = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^2}{[AlOH^{2+}]}, \quad (6.3)$$

$$\Delta G_T^0 = 8894 = 7{,}1T + 72 \cdot 10^{-3}T^2;$$

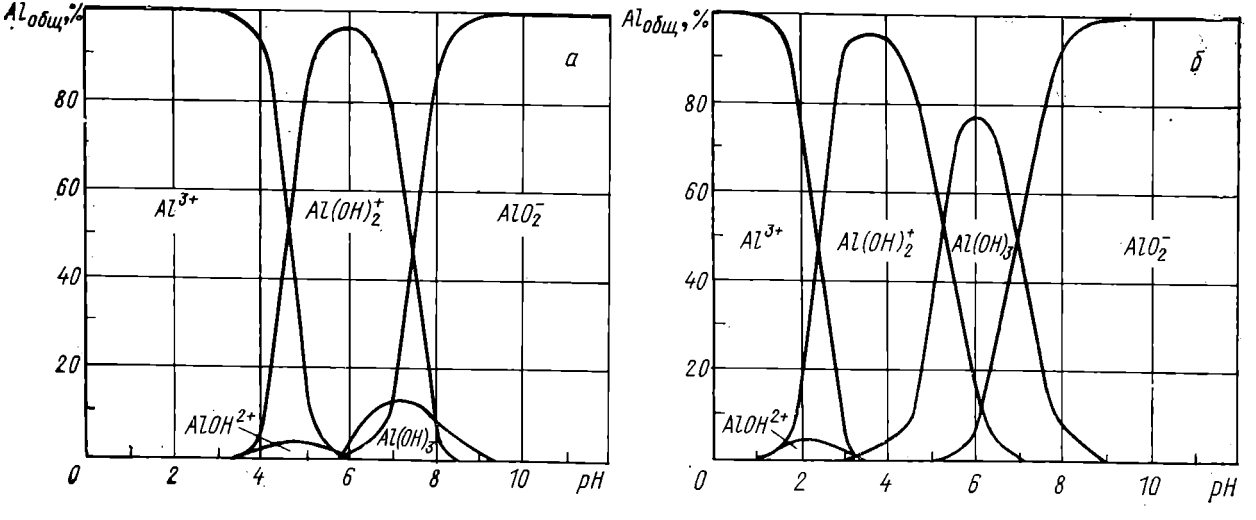
$$Al(OH)_3^0 + OH^- = Al(OH)_4^-,\ K = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al(OH)_3^0][OH^-]}, \quad (6.4)$$

$$\Delta G_T^0 = 18090 + 225{,}6T - 36T \ln T + 24{,}3 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Здесь ΔG_T^0 — изменение свободной энергии; T — абсолютная температура.

Из значений свободных энергий по уравнению

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K$$


Al общ, %
80
60
40
20
0
2
4
6
8
10
pH
а
Al3+
Al(OH)2+
AlO2−
AlOH2+
Al(OH)3
Al общ, %
80
60
40
20
0
2
4
6
8
10
pH
б
Al3+
Al(OH)2+
Al(OH)3
AlO2−
AlOH2+

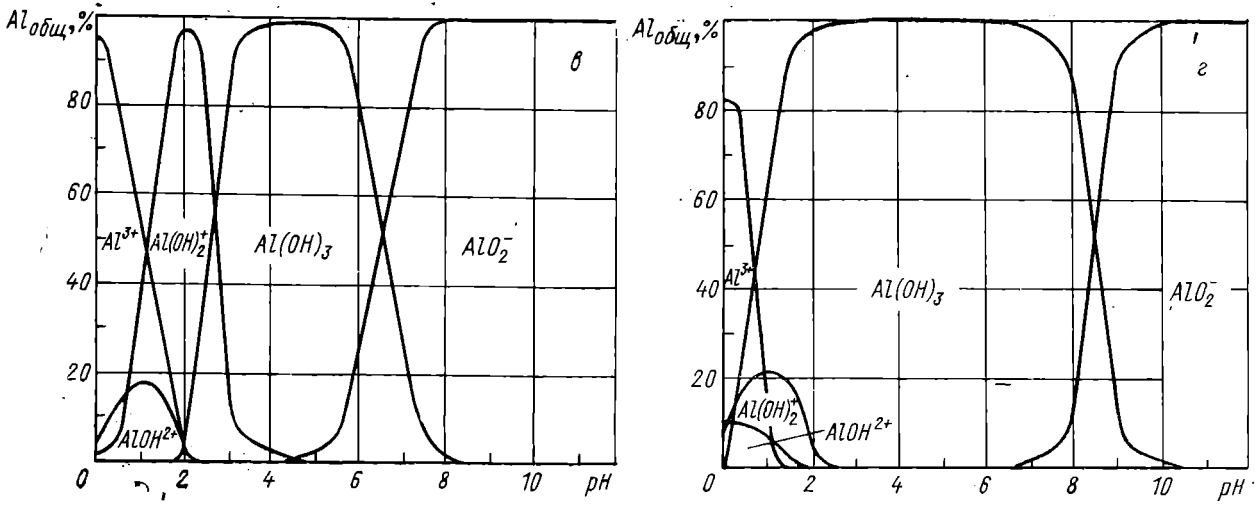


Рис. 40. Соотношение между формами нахождения алюминия в растворах (% общего содержания растворенного алюминия) в зависимости от pH при разных температурах:

а — 25°С; *б* — 100° С; *в* — 200° С; *г* — 300° С.

были рассчитаны константы соответствующих реакций (табл. 5).

Таблица 5

Константы реакций (6.1)—(6.4) при разных температурах

t, °C	(6.1)		(6.2)		(6.3)		(6.4)	
	ΔG_T^0, ккал/моль	lg$K$	ΔG_T^0, ккал/моль	lg$K$	ΔG_T^0, ккал/моль	lg$K$	ΔG_T^0, ккал/моль	lg$K$
25	8,5	—6,2	14,3	—10,5	11,2	—8,2	—9,9	+7,0
100	11,6	—6,8	17,4	—10,2	16,3	—9,5	—9,8	+5,2
200	18,7	—8,6	23,1	—10,7	21,6	—10,0	—10,5	+4,9
300	28,0	—11,1	30,2	—11,8	28,5	—10,8	—11,8	+4,5

Общая концентрация алюминия определяется суммой концентраций всех форм его нахождения в растворах. Полученные константы диссоциации различных форм глинозема позволяют составить общее уравнение для определения количественных соотношений между ними при различных значениях pH и температуры:

$$[Al_{общ}] = [Al(OH)_3^0]\left(\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 [H^+]^3}{K_{H_2O}^3} + \frac{K_1 K_2 [H^+]^2}{K_{H_2O}^2} + \frac{K_1 [H^+]}{K_{H_2O}} + 1 + \frac{K_4 \cdot K_{H_2O}}{[H^+]}\right).$$

Слагаемые в скобках последовательно отражают долю Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$ по отношению к $[Al(OH)_3^0]$. Результаты расчетов, приведенные на рис. 40, показывают, что ион $Al(OH)^{2+}$ при всех значениях pH и температуры играет подчиненную роль по отношению к другим формам. При увеличении температуры поля преобладания Al^{3+} и $Al(OH)_2^+$ последовательно уменьшаются, тогда как поле $Al(OH)_3^0$ значительно увеличивается. Поле $Al(OH)_4^-$ (AlO_2^-) стабильно, и эта форма характерна для слабощелочных и щелочных условий. Таким образом, в условиях гидротермального процесса преобладающими формами нахождения глинозема в растворах будут, очевидно, ионы $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3^0$ и $Al(OH)_4^-$ (AlO_2^-).

Вопрос о реальных концентрациях глинозема в гидротермальных растворах, к сожалению, в литературе практически не обсуждался. Для приблизительной оценки их можно воспользоваться экспериментальными данными по растворимости по-

левых шпатов, являющихся одной из главных составных частей многих горных пород.

Рисман и др. [32] нашли, что при обычных температурах равновесная концентрация глинозема составляет величину $(3{,}2 \div 3{,}7) \cdot 10^{-5}$ *М* для микроклина и $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *М* для мусковита. Волласт [33] показал, что концентрация глинозема в равновесии с К-полевым шпатом при низких температурах закономерно возрастает по мере уменьшения pH (табл. 6). Для температур 100—350° С определена концентрация алюминия при действии воды на полевые шпаты (микроклин, альбит, анортит) [34, 35]. При температурах 300—350° С она составляет 10^{-3} *г/л* для альбита и микроклина (с несколько более высоким значением для альбита); понижение температуры уменьшает эту величину для альбита до 10^{-4} *г/л* при 200° С и до 10^{-5} *г/л* при 100° С (последние опыты проводились в динамических условиях). Если учесть, что в геологических процессах алюминий является одним из инертных компонентов, то вряд ли можно ожидать, что концентрация его в гидротермальных растворах будет превышать величину порядка 10^{-3} *г/л*. По определениям И. Н. Масловой [18, 19], концентрация глинозема в индивидуальных газово-жидких включениях в кварце и исландском шпате составляет 10^{-4}—10^{-3} *г/л*. Эти данные находятся в соответствии и с анализами термальных источников [22, 36].

Таблица 6

Концентрация глинозема в равновесии с К-полевым шпатом при разных pH [33]

pH	Al_2O_3, *мг/л*
4	139,0
5	25,4
6,8	0,45
8	0,65
9	0,10
10	1,6

Соотношения между углекислотой и продуктами ее диссоциации, между сероводородом и продуктами его дисоциации при разных температурах и разных значениях pH хорошо известны. Формы нахождения в растворе кальция, магния, железа, калия и натрия определяются солевым составом растворов, их температурой и щелочностью. Известно, что все эти элементы могут образовывать те или иные комплексные соединения разной прочности, и потому активность несвязанных (свободных) ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} и Fe^{3+}, K^{+}, Na^{+} часто оказывается на порядок или несколько порядков ниже, чем общая концентрация этих элементов в растворе.

Типы метасоматических замещений при гидротермальных изменениях силикатных пород

Вмещающие породы месторождения состоят главным образом из силикатов и алюмосиликатов, типы и группы которых определяются прежде всего характером (геометрией) кремнекислородного и алюмокремнекислородного каркасов.

Если в основу систематики замещений этих минералов положить степень устойчивости (степень сохранения) их кристаллической решетки *, то можно выделить следующие типы:

1) преобразование структуры или морфологии минерала без изменения его химического состава;

2) замещение с сохранением анионного каркаса замещаемого минерала (или с сохранением кристаллохимического подкласса силиката);

3) замещение с коренной перестройкой анионного каркаса замещаемого минерала (с изменением кристаллохимического подкласса силиката);

4) замещение с полным разрушением анионного каркаса замещаемого минерала.

Кристаллохимическая суть каждого из этих типов метасоматических замещений рассмотрена в работе [39]. Здесь мы кратко коснемся лишь тех особенностей выделенных типов замещений, которые будут нужны при анализе гидротермальных преобразований вмещающих пород на изучаемом месторождении.

Преобразование структуры или морфологии минерала без изменения его химического состава. Полиморфные переходы (изменения структуры минерала при сохранении его химического состава) известны для полевых шпатов и кварца. Минералы с неупорядоченной структурой, кристаллизующиеся из магматических расплавов при высокой температуре (санидин, ортоклаз, «высокий» альбит), с понижением температуры пород перестраиваются, образуя устойчивые модификации — микроклин, «низкий альбит» и др. [40—43]. Это упорядочение структуры за счет диффузии ионов алюминия и кремния в твердой фазе протекает крайне медленно, и в неизмененных интрузивных и эффузивных породах полевые шпаты часто находятся в метастабильном состоянии. При воздействии гидротермальных растворов упорядочение структуры полевых шпатов происходит значительно быстрее [43], так как скорость диффузии в жидкой фазе на несколько порядков выше, чем в твердой. Поэтому ореолы интенсивных полиморфных превращений минералов часто могут быть результатом гидротермального изменения пород.

Изменение морфологии и размеров минерала при сохранении его химического состава и структуры — перекристаллизация минерала — происходит под воздействием растворов, равновесных или близких к равновесию с перекристаллизуемым минералом [8, 44—50]. Растворимость мелких частиц (кристаллов) минерала выше, чем крупных [8, 47], потому что доля поверхностных слабо связанных ионов при одном объеме твер-

---

* Этот принцип был положен в основу классификации процессов замещения, предложенной А. Н. Заварицким [37], и позже — классификации замещений среди сульфидов Т. В. Иваницкого [38].

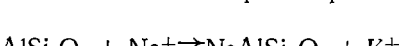
дой фазы у них значительно выше, чем у крупных. Поэтому один и тот же раствор, соприкасаясь с разными по размеру зернами одного и того же минерала, может оказаться ненасыщенным по отношению к мелким и пересыщенным по отношению к крупным зернам, в результате чего начинается последовательное растворение мелких зерен и одновременно рост крупных.

Полиморфные превращения и перекристаллизация минералов вмещающих пород не сопровождаются изменением состава этих пород и не вызывают изменения общего состава и щелочности растворов, инициирующих эти преобразования *.

Примеры таких преобразований при метаморфизме пород, пегматитообразовании, образовании гидротермальных жил и околожильных изменениях пород вокруг них широко известны [49, 51—57].

Замещение с сохранением анионного каркаса. При замещениях этого типа изменениям подвергается главным образом катионная составляющая минералов.

Таково, например, замещение ортоклаза альбитом (или наоборот), заключающееся во взаимном обмене щелочами между исходным минералом и раствором, регулируемом соотношением активностей K^+ и Na^+ в растворах:

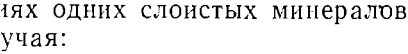


$$KAlSi_3O_8 + Na^+ \rightleftarrows NaAlSi_3O_8 + K^+. \quad (6.5)$$

Часто наблюдаются подобные замещения для слоистых силикатов и алюмосиликатов, в основе структуры которых лежат пакеты, состоящие из бесконечных листов кремнекислородных и алюмокремнекислородных тетраэдров, связанных между собой слоями (прокладками) бруситоподобного — $Mg(OH)_2$ или гиббситоподобного — $Al(OH)_3$ состава; в слюдах эти пакеты, в свою очередь, связаны K^+, Na^+ или другими катионами.

При замещениях одних слоистых минералов другими можно различать три случая:

1) замену катионов, располагающихся между пакетами в структуре слюд (например, замещение серицита парагонитом, определяемое соотношением активностей K^+ и Na^+ в растворах):



$$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + Na^+ = NaAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + K^+; \quad (6.6)$$

---

* Локальные (точечные) изменения состава растворов и их щелочности при этих процессах, конечно, происходят (см. гл. 7), но эти изменения компенсируются изменениями другого знака в других точках пространства и не отражаются на общем составе и щелочности растворов.

2) замену катионов, осуществляющих связь между листами тетраэдров внутри пакета (замена «прокладки» в пакетах); таково замещение биотита мусковитом *:

$$KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2Al(OH)_3 = KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 3Mg^{2+} + 6OH^-. \quad (6.7)$$

Освобождение бруситоподобной группировки (место которой заняла гиббситоподобная прокладка) вызывает повышение щелочности раствора, реагировавшего с биотитом, из-за значительно более высокой диссоциации $Mg(OH)_2$. Такой механизм повышения щелочности растворов при их взаимодействии с минералом, теряющим двухвалентные катионы октаэдрической координации (главным образом Mg^{2+}), был показан для слюд экспериментально [58];

3) удаление катионов, связывающих между собой пакеты в структуре слюд; таково, например, замещение мусковита (серицита) каолинитом:

$$4KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 10H_2O = 3Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 4K^+ + 4OH^-. \quad (6.8)$$

В мусковите алюминий находится в тетраэдрической (в алюмокремнекислородных тетраэдрах) и октаэдрической (в гиббситоподобной прокладке) координации. Удаление ионов K^+ из кристаллической решетки мусковита нарушает энергетическую уравновешенность ее и создает необходимость компенсационных перестроек в каркасе — перехода всего алюминия в октаэдрическую координацию **. Это изменение координации алюминия ведет к повышению щелочности раствора, реагирующего с мусковитом [59, 60].

Таким образом, замещения среди слоистых алюмосиликатов, сопровождаемые переходом в раствор легко диссоциирующих группировок бруситового типа или переходом алюминия из алюмокислородных тетраэдров в гиббситовые прослои (из тетраэдрической координации в октаэдрическую), сопровождаются обычно повышением pH растворов, вызывающих эти замещения.

Замещения второго типа имеют ряд характерных морфологических особенностей. Обычно при них сохраняется целостность зерна замещаемого минерала (монокристалл замещается монокристаллом того же размера и той же формы) и оптическая ориентировка его унаследуется замещающим вторичным минералом.

---

* Здесь приведено только одно из возможных уравнений этого замещения. В зависимости от форм нахождения алюминия и магния в растворах оно может быть записано и в ином виде. Подробнее все варианты этого замещения рассмотрены в гл. 8.

** Каолинит построен из чередующихся листов кремнекислородных тетраэдров и гиббситовых слоев.

Иногда возникают при этом разности, обладающие свойствами и замещаемого и замещающего минерала (каймы зеленого, плеохроирующего, как хлорит, серицита при развитии последнего по хлориту; каймы частично или полностью обесцвеченного биотита при замещении его мусковитом и т. д.). Часто образуются ровные каемки замещающего минерала, повторяющие все нюансы конфигурации замещаемого (например, при развитии альбита по ортоклазу, хлорита по серициту и т. д.).

Замещения этого типа происходят, по-видимому, благодаря диффузии ионов в кристаллической решетке замещаемого минерала, и в данном случае нет четко выраженной границы раздела замещающего и замещаемого минералов с пленкой раствора между ними.

Замещение с коренной перестройкой алюмосиликатного каркаса (с изменением типа структуры силикатов). Разные типы структуры силикатов отличаются друг от друга степенью «полимеризации» кремнекислородных тетраэдров, которая отражается на количественных соотношениях кремния и кислорода. При увеличении степени «полимеризации» тетраэдров число ионов кислорода, приходящихся на один ион кремния, последовательно уменьшается: SiO_4^{4-} (островные силикаты)$\rightarrow SiO_{3,5}^{3-}$ (сдвоенные тетраэдры)$\rightarrow SiO_3^{2-}$ (кольцевые, цепочечные силикаты)$\rightarrow SiO_{2,75}^{1,5-}$ (ленточные силикаты)$\rightarrow SiO_{2,5}^{1-}$ (листовые силикаты) $\rightarrow$ (Si, Al)O_2 (каркасные силикаты). Следовательно, если замещающий минерал находится в этом ряду правее замещаемого, то такое замещение (при неизменном количестве кремния) будет сопровождаться своего рода «освобождением» части ионов кислорода из структуры анионного каркаса, которые должны будут связывать H^+-ионы раствора и вызывать тем самым увеличение его щелочности. Такова реакция замещения оливина серпентином:

$$4Mg_2SiO_4 + 6H_2O = Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 2Mg^{2+}4OH^-. \quad (6.9)$$

Чаще, однако, происходят минеральные превращения, сопровождающиеся связыванием кремния из раствора или переходом его в раствор. В последнем случае переходящие в раствор кремнекислородные группировки должны гидролизоваться с образованием нейтральных молекул H_4SiO_4. К такого рода замещениям относятся широко известные случаи развития слоистых минералов за счет каркасных [33—35, 61—77], например замещение К-полевого шпата серицитом:

$$3KAlSi_3O_8 + 14H_2O = KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 6H_4SiO_4 + \\ + 2K^+ + 2OH^-, \quad (6.10)$$

или при достаточной концентрации кремнезема в растворе:

$$3KAlSi_3O_8 + 2H^+ = KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 6SiO_2 + 2K^+ \quad (6.11)$$

или замещение К-полевого шпата каолинитом (рис. 41):

$$4KAlSi_3O_8 + 4H^+ + 18H_2O = Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 8H_4SiO_4 + 4K^+. \quad (6.12)$$

Происходящие при этом изменения координации алюминия (из тетраэдрической в октаэдрическую) или переход в раствор кремнекислородных группировок, с их последующим гидролизом *, увеличивают щелочность растворов, вызывающих такие замещения.

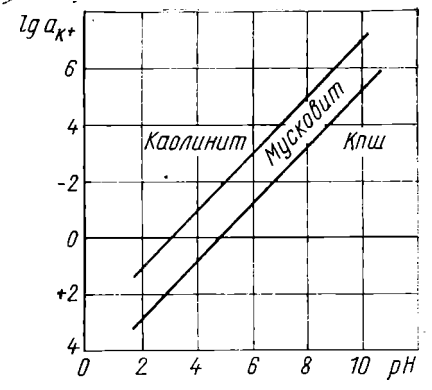


Рис. 41. Поля устойчивости каолинита, мусковита и К-полевого шпата (кпш) при 200° С в зависимости от pH и активности K^+ в растворах. Константы равновесий определены путем экстраполяции данных Хемли [61, 62].

При превращениях этого типа из-за коренных различий в структуре замещаемого и замещающего минералов обычно наблюдается четкая граница между ними. Целостность кремнекислородного каркаса исходного минерала не сохраняется, оптическая ориентировка исходного и вторичного минералов не совпадают. Замещающий минерал чаще всего образует агрегат мелких разноориентированных выделений в контуре кристаллов замещаемого минерала.

Замещение с полным разрушением алюмокремнекислородного каркаса (с растворением силиката). Такого рода замещения происходят тогда, когда по алюмосиликатам развиваются минералы, относящиеся к другому классу химических соединений: карбонаты, сульфаты, сульфиды, окислы и т. д. При таких замещениях происходит полное растворение силикатов и отложение на их месте минералов иного химического класса.

Рассмотрим в качестве примера замещение силикатов кальцитом. Образование последнего происходит при условии, когда $a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$ превысит произведение растворимости $CaCO_3$. Это может быть достигнуто разными путями: либо увеличением концентрации и активности катиона при растворении силиката, если в его составе был кальций, либо увеличением активности иона CO_3^{2-}, которое (при неизменном общем содержании углекислоты) может быть обеспечено только увеличением pH раство-

* При гидролизе кремнекислородных группировок всех видов структур, кроме каркасной, в раствор генерируются OH^--ионы, например $Si_4O_{10}^{4-} + 10H_2O = 4H_4SiO_4 + 4OH^-$.

ра за счет разрушения силиката (гидролиза переходящих в раствор кремнезема, глинозема из тетраэдрических группировок, поступления в раствор легко диссоциирующих бруситоподобных группировок), либо тем и другим вместе.

Таким образом, кальцит может развиваться по силикату с унаследованием катионов последнего (когда действуют обе названные выше причины превышения произведения растворимости $CaCO_3$), как, например, это происходит при замещении им диопсида:

$$CaMgSi_2O_6 + HCO_3^- + 5H_2O = CaCO_3 + Mg^{2+} + \\ + 2H_4SiO_4 + 3OH^-, \qquad (6.13)$$

или без унаследования катиона (когда действует главным образом вторая причина — увеличение pH), как это имеет место при замещении кальцитом ортоклаза:

$$KAlSi_3O_8 + Ca^{2+} + HCO_3^- + 7H_2O = CaCO_3 + K^+ + \\ + Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4. \qquad (6.14)$$

При развитии по силикату минералов другого класса между ними должен существовать пространственный разрыв — пленка раствора, через которую отводятся компоненты растворяющегося силиката и поступают компоненты отлагающегося на его месте минерала.

Охарактеризованные выше типы замещений отражают разную интенсивность преобразования кристаллической структуры замещаемого минерала. Растворы, вызывающие эти разнотипные замещения (от первого типа к четвертому), должны характеризоваться последовательным увеличением степени отклонения их состава от равновесного по отношению к исходным (первичным) силикатам пород. Так, преобразования первого типа протекают в условиях равновесия растворов с минералом (или с агрегатом минералов, с породой в целом). Преобразования второго типа представляют собой в большинстве случаев катионный обмен, когда удаление в раствор какого-либо катиона компенсируется поступлением из него другого катиона, способного выполнять принципиально ту же роль в структуре замещаемого минерала. Замещения третьего типа протекают при некомпенсируемом удалении (или замене) катиона, требующем перестройки анионной части для приспособления ее к изменившимся условиям; при этом типе замещений растворы, однако, не могут еще вызвать «деполимеризацию» кремнекислородных тетраэдров. При замещениях четвертого типа воздействующий раствор настолько неравновесен с силикатом, что способен разорвать даже прочные связи между Si—Al—O-тетраэдрами.

Таким образом, по преобладанию того или иного типа замещений в гидротермально измененной породе можно судить о степени отклонения состава растворов от равновесного по отношению к отдельным минералам и к породе в целом.

ГЛАВА 7

ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД, СВЯЗАННЫЕ С КВАРЦЕВО-ПОЛЕВОШПАТО-ГЕМАТИТОВОЙ СТАДИЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Около неминерализованных («сухих») тектонических трещин и около жил, мелких прожилков и линз кварцево-полевошпато-гематитового состава в кислых породах Третьей и Четвертой свит часто появляются своеобразные морфологические элементы, отсутствовавшие в неизменных разностях тех же пород вдали от трещин и участков развития указанных жил, прожилков и линз *. Эти элементы имеют двоякий вид: в одних случаях это изометричные (или вытянутые вдоль трещин, секущих флюидальность пород) пятна размером от нескольких миллиметров до 1—2 *м* (наиболее частые размеры 1—10 *см*), в других случаях это сферолиты. Те и другие элементы довольно отчетливо выделяются на фоне остальной массы породы более светлой окраской и большими размерами зерна слагающих их минералов по сравнению со скрытокристаллической основной массой и даже вкрапленниками пород.

В пределах этих элементов исчезает (срезается на границах пятен и сферолитов) первичная флюидальность пород, хотя следы ее иногда можно заметить внутри пятен и сферолитов благодаря сохранившемуся первичному распределению мелких частиц рудных минералов; пропадают порфировые выделения кварца и полевых шпатов.

Внутри пятен и сферолитов иногда остаются реликты пород, полностью сохраняющие все исходные текстурные и структурные особенности их и первичную ориентировку.

Число пятен и сферолитов и их общий объем в породах достигают максимума либо непосредственно у трещин (и у контактов кварцево-полевошпато-гематитовых жил), либо на небольшом (до 15—20 *см*) удалении от них: последнее наблюдается около относительно крупных трещин (табл. 7). По мере удаления от трещин (от жил и прожилков первой стадии) число пятен и сферолитов убывает вплоть до полного их исчезновения. Мощности ореолов развития пятен и сферолитов около единичных трещин различны в породах разной проницаемости: в относительно пористых и проницаемых туфах они невелики — от 10—12 *см* до нескольких метров, в плотных игнимбритах, кварцевых порфирах и фельзит-порфирах они измеряются метрами и десятками метров. При этом в лежачем боку крупных наклонных трещин, не являющихся водоупорами, пятна развиваются

* В региональном плане число и размеры таких элементов в породах (как и число и размеры жил, прожилков и линз кварцево-полевошпато-гематитового состава) уменьшаются по мере удаления от дайкового пояса.

Таблица 7

Изменение суммарного объема «пятен» перекристаллизации и сферолитов* в породах по мере приближения к трещинам

Номер разреза	Расстояние от трещин, м	Объем пятен или сферолитов в породе, %	Примечание
01-М	5 2 0,8 0	5 15—20 20—30 75	Около мелких трещин
02-М	5 3 1 0,5 0	25 40 60 75—80 80—90	
03-М	7 3 1,5 0,5 0,15 0	10 25 30 75 90 10—15	Около крупных трещин
04-М	1,7 0,3 0,2 0	5—10 20—25 30—40 15—20	
05-М	30 15 10 5 1 0—0,5	— 10 15 25 40 60	
06-М	40 35 25 15 10 3 1 0—0,5	5 20 50 75 85 90 90 95	

* Для разрезов 05-М и 06-М.

всегда интенсивнее и на бо́льшие расстояния от трещины, чем в висячем боку; сферолиты, как правило, наблюдаются только в лежачем боку таких трещин.

Пятна и сферолиты развиваются в породах и раздельно (в разных участках, по разным прослоям пород) и совместно (в одних и тех же участках, по одним и тем же породам); в последнем случае зона развития пятен обычно окружает участки, полосы развития сферолитов (см. рис. 45).

Строение и состав минеральных новообразований

Пятна слагаются теми же минералами, что и сами породы, — полевыми шпатами, кварцем и подчиненными количествами гематита. Никаких новых минералов, отсутствовавших ранее в породах, при образовании пятен не возникало. В целом в пятнах сохраняются и количественные соотношения между породообразующими минералами, но изменяются форма и размеры зерен, структура и текстура их агрегатов.

Полевые шпаты образуют в пятнах агрегаты разноориентированных коротких призм, средний размер которых (обычно не выше 0,5—1 *мм*) постоянен в пределах пятна. Местами такие призмы собраны в грубо-лучистые сростки, обнаруживающие волнистое угасание, подобное сферолитовому. Кварц в таких пятнах ксеноморфен: им обычно выполняется пространство между призмами полевых шпатов. Нередко полевой шпат и кварц образуют микрогранофировые срастания, в которых погасание того и другого минерала либо синхронно, либо отличается друг от друга на несколько градусов.

Первичные вкрапленники К-полевого шпата в пределах пятен исчезают, причем на границах пятен отчетливо наблюдается разъедание их либо новообразованным кварцево-полевошпатовым агрегатом, либо одним кварцем из этого агрегата. Первичные вкрапленники кварца обрастают прихотливой бахромой вторичного кварца, принимающего ту же оптическую ориентировку, что и исходный вкрапленник.

В центральных частях большинства пятен, среди кварцево-полевошпатового агрегата наблюдаются мономинеральные кварцевые гнезда, кварц которых в отличие от первичного кварца пород содержит много мелких непрозрачных частиц («грязный» кварц), и полости (жеоды) растворения размером от нескольких миллиметров до десятков сантиметров *, стенки которых сложены чаще всего кварцевыми друзами. Кварц таких гнезд либо связан с кварцево-полевошпатовым агрегатом постепенными переходами (через гранофировые срастания полевого шпата и

---

* Многие полости растворения позже заполнялись минералами следующих стадий минерализации: кальцитом, каолинитом, галенитом и др. (см. гл. 8 и 9).

кварца, в которых количества последнего постепенно увеличиваются по направлению к кварцевому гнезду), либо отделен от него зоной друзового адуляра или каймой сферолитового полевого шпата (рис. 42).

Друзы кварца и полевого шпата, слагающие стенки пустот растворения, имеют все признаки, характерные для друз пере-

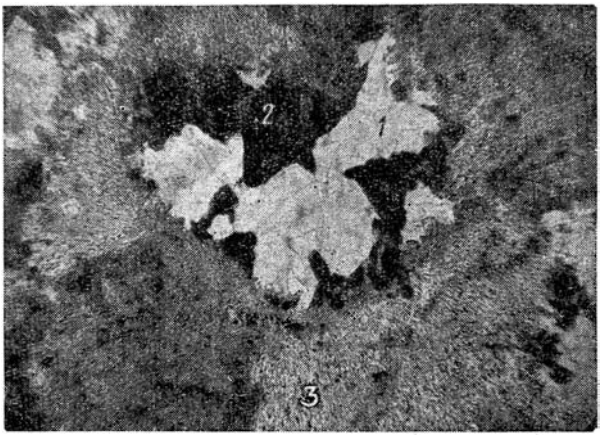


Рис. 42. Мономинеральное выделение кварца (*1*) в центре «пятна» перекристаллизации, окруженное друзовой каймой перекристаллизованного К-полевого шпата (*2*) и широким поясом кварцево-полевошпатового микрогранофирового агрегата (*3*) (прозрачный шлиф; ×30).

кристаллизации, развивающихся «в тылу» фронта перекристаллизации [8, 17, 78]: нет определенных поверхностей, от которых начинают свой рост все входящие в друзу кристаллы; наблюдается непрерывный переход от мелкозернистого, слабо перекристаллизованного кварцево-полевошпатового агрегата к кристаллам друзовых агрегатов через зону все укрупняющихся зерен того и другого минерала, где происходит и постепенное разделение кварца и полевого шпата друг от друга (рис. 43).

Сферолиты образует только К-полевой шпат. Форма их различна: это и правильные шары или эллипсоиды радиально-лучистого строения (часто с концентрической зональностью), отдельные вытянутые перистые «сектора» недоразвившихся сферолитов, секущие полосы флюидальности пород (рис. 44).

Породы с большим количеством подобных вторичных образований часто описываются под специальным названием — сферолит-порфиры. Как правило, сферолит-порфиры представляют собой разности плотных лавовых пород с ярко выраженной флюидальностью, вдоль которой располагаются цепочками или лен-

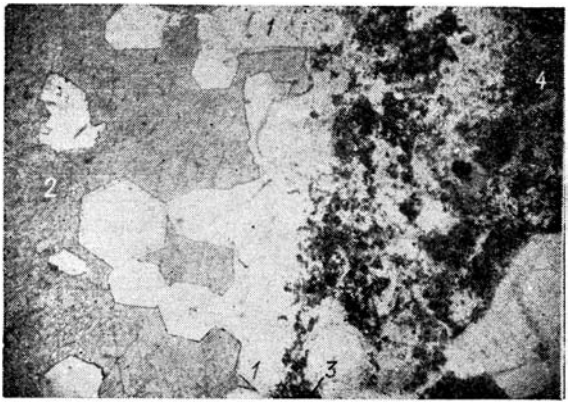


Рис. 43. Друзы кварца (*1*) в тылу фронта перекристаллизации, слагающие стенки пустот, позже заполненных кальцитом I альбитовой стадии (*2*); в кварце и на поверхности его кристаллов видны крупные пластинчатые кристаллы перекристаллизованного гематита (*3*); друзовый кварц связан постепенными переходами с кварцево-полевошпатовым микрогранофировым агрегатом (*4*) (прозрачные шлифы; ×16).

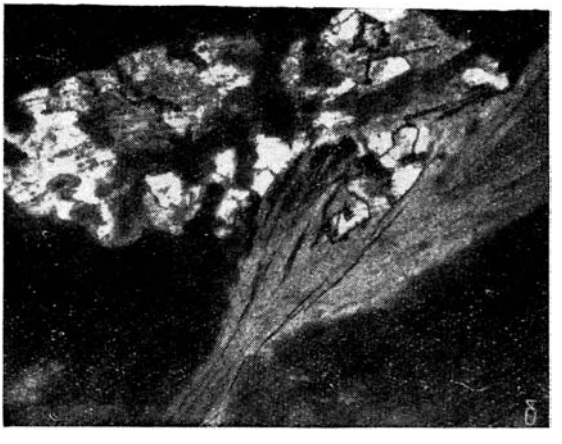


Рис. 44. Перистое выделение полевого шпата (сектор его сферокристалла) в гнезде перекристаллизованного кварца, где видны следы первичной флюидальности породы (прозрачный шлиф; ×100);

а — при одном николе; *б* — в скрещенных николях.

тами (при срастании друг с другом) белые сферолиты. При этом сферолиты не огибаются флюидальностью, а прерывают (срезают) ее. Нередко встречаются цепочки сферолитов вдоль трещин, секущих вкрест струйчатость породы, скопления сферолитов на пересечениях нескольких трещин (рис. 45) и т. д.

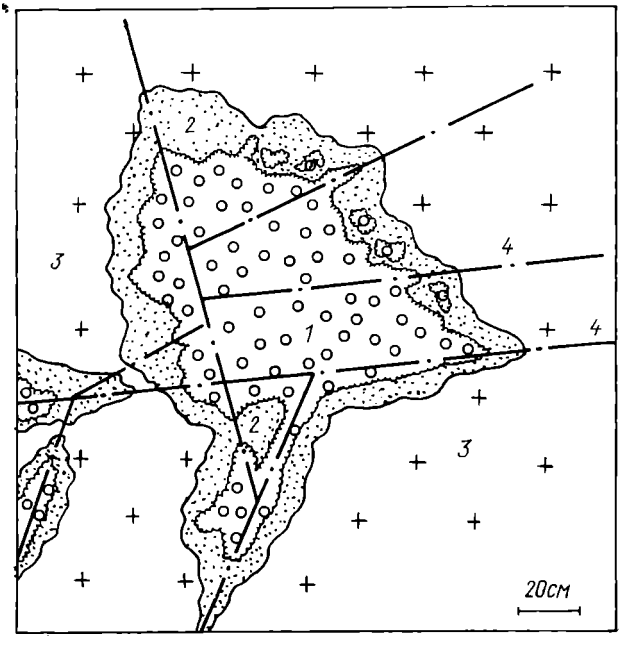


Рис. 45. Гнездо сферолитов К-полевого шпата (*1*), окаймленное относительно крупнозернистым перекристаллизованным кварцево-полевошпатовым агрегатом (*2*), образовавшееся в кварцевых порфирах (*3*) на пересечении нескольких «сухих» трещин (4).

В скрещенных николях все сферолиты образуют характерную крестообразную фигуру волнистого угасания. В центре их различается либо сросток мелких (сотые доли миллиметра) изометричных зерен полевого шпата с «рябым» угасанием, либо фигура «двулистника» (рис. 46), иногда подчеркнутая цепочечными выделениями гематита; крестообразная фигура погасания в таких центрах распадается при вращении столика микроскопа на две гиперболические ветви. Эти признаки говорят о возникновении сферолитов в результате роста расщепляющихся кристаллов [8, 79].

Сферолиты обычно окружаются более или менее выдержанной каймой кварцево-полевошпатового агрегата (такого же, что слагает и пятна без сферолитов), в котором количество вторич-

ного кварца возрастает по направлению к поверхности сферолита; нередко сферолиты К-полевого шпата окружены сплошной кварцевой каймой мощностью в несколько миллиметров, связанной с кварцево-полевошпатовыми агрегатами постепенным переходом.

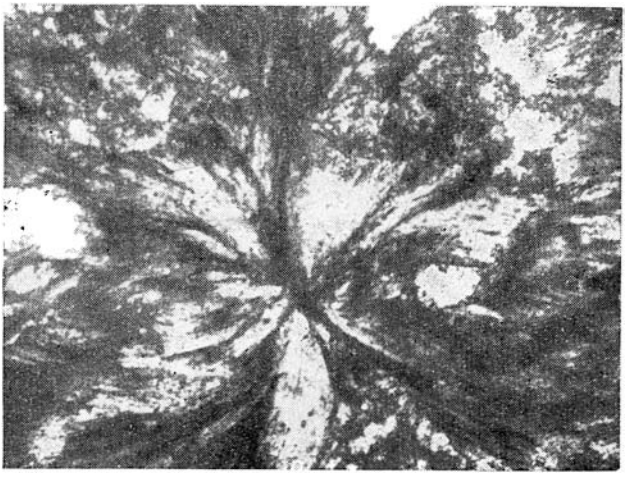


Рис. 46. Фигура «двулистника» в центре сферолита полевого шпата (прозрачный шлиф; николи скрещены; ×100).

Отмеченные особенности пятен и сферолитов — их эпигенетичность, полная идентичность их состава с первичным составом пород, увеличение размеров кристаллов в их пределах, зональное строение пятен с друзами перекристаллизации в центре их [8, 78] — свидетельствуют об образовании тех и других путем собирательной перекристаллизации исходных тонкозернистых кислых пород, а приуроченность пятен и сферолитов к трещинам и жилам — о том, что причиной перекристаллизации являлись гидротермальные растворы, циркулировавшие по этим трещинам [80—82].

Собирательную перекристаллизацию испытал также и тонкораспыленный гематит основной массы пород. Кристаллы гематита, размером в сотые — десятые доли миллиметра наблюдаются в кварцевых гнездах и друзах центральных частей пятен перекристаллизации (см. рис. 48), в кварцево-полевошпатовых агрегатах пятен и на их периферии. Вокруг таких крупных кристаллов гематита в основной массе пород наблюдаются ореолы осветления, лишенные гематитового пигмента. В целом укрупнение кристаллов гематита часто приводит к общему осветлению темноокрашенных разностей исходных пород в ореолах их перекристаллизации.

Мы уже отмечали, что в ореолах перекристаллизации пород в целом не происходит изменения состава последних и не нарушаются первичные количественные соотношения кварца и полевых шпатов. Однако иногда наблюдается некоторое перемещение кремнезема в пределах этих ореолов. Нами было детально

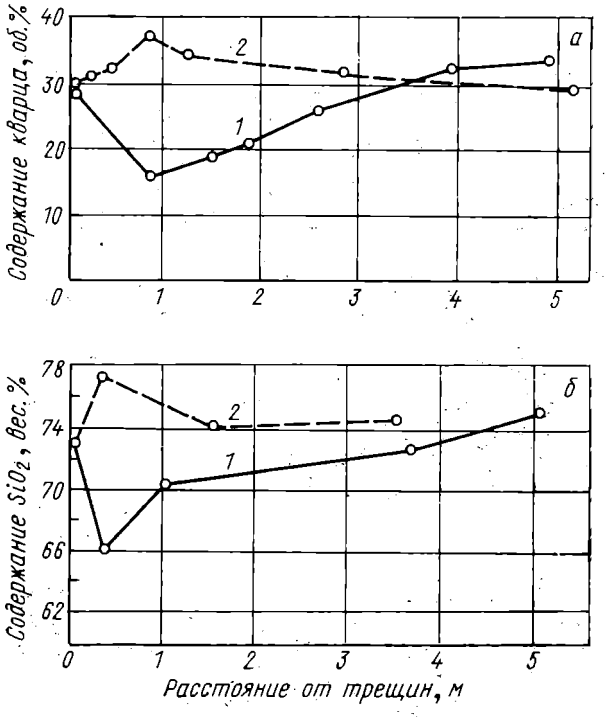


Рис. 47. Изменение содержания кварца (*а*) и валовых содержаний SiO_2 (*б*) в ореолах перекристаллизации нижних (*1*) и верхних (*2*) частей разреза мощной толщи туфов кварцевых порфиров. Каждая линия — среднее из четырех разрезов вкрест простирания крутопадающих трещин.

изучено изменение содержания кварца и общего содержания кремнезема в разрезах через ореолы перекристаллизации в толщине кварцевых порфиров и фельзит-порфиров общей мощностью около 150—200 *м* (в средней части стратиграфического разреза Третьей свиты).

Оказалось, что во многих случаях образование ореолов перекристаллизации в нижней части исследованной толщи сопровождалось уменьшением количества кварца (и содержание SiO_2 в составе пород), а в верхней части толщи — увеличением количества кварца (и содержания SiO_2) в перекристаллизованных породах (рис. 47).

Связь перекристаллизации пород с жилами кварцево-полевошпато-гематитовой стадии

О том, что образование ореолов перекристаллизации пород связано с кварцево-полевошпато-гематитовой стадией минерализации, свидетельствуют такие факты, как пространственная связь между ореолами перекристаллизации и жилами, прожил-

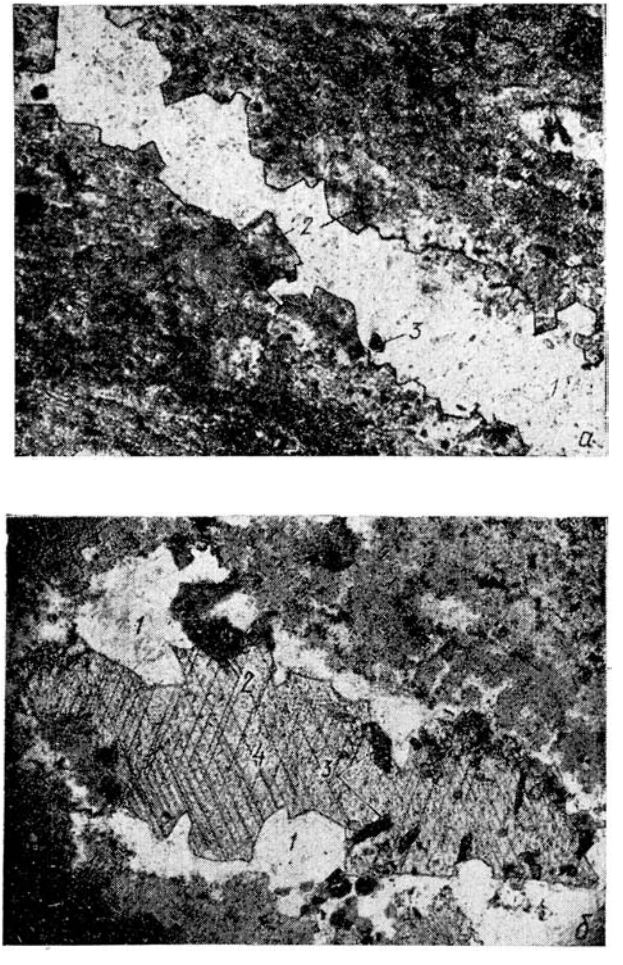


Рис. 48. Кварцево-полевошпатовые прожилки, связанные постепенными переходами с окружающими перекристаллизованными породами. В составе прожилков кварц (*1*), К-полевой шпат (*2*), гематит (*3*):

а — прожилок выполнен только минералами первой стадии (×100); *б* — прожилок, в центре которого пустота выполнена более поздним кальцитом I (×16).

ками, линзами этой первой стадии и полная идентичность состава перекристаллизованных пород (сферолитов, с каймами кварца вокруг них, и пятен перекристаллизации) и жильных образований. По существу, наблюдаются все переходы от пятен перекристаллизации изометричной формы к пятнам удлиненной формы (вытянутым вдоль трещин), далее — к прожилкам и жилам, имеющим постепенные переходы к окружающим их перекристаллизованным породам, и, наконец, к жилам с сорванными (тектоническими) контактами. Другими словами, многие жилы, прожилки и линзы первой стадии сами являются конечными продуктами перекристаллизации кислых пород (рис. 48).

В перекристаллизованном кварце (из кварцево-полевошпатовых пятен и кварцевых гнезд и друз в центре их) наблюдается большое количество газово-жидких включений, в которых объем газовой фазы составляет 25—35%. Гомогенизация этих включений в жидкую фазу осуществляется в интервале 295—320° С (по 50 замерам). Массовое растрескивание включений в перекристаллизованном кварце начинается при температуре 320—340° С (4 определения). При нагревании всей породы из пятен перекристаллизации также обнаруживается четкий подъем кривой декрепитации при 300—310° С (2 определения).

Эти температуры совпадают с температурами декрепитации включений в кварце (310—340° С по 20 определениям), адуляре (320—330° С по 6 определениям) и гематите (330° С по 3 определениям) и температурой гомогенизации включений в кварце (285—325° С по 15 определениям) из кварцево-полевошпато-гематитовых жил, развитых на территории месторождения и за его пределами, в той же вулканической депрессии и регионе в целом (см. рис. 10).

Ореолы перекристаллизации пород пересекаются жилами более поздних стадий, а минералы перекристаллизованных пород интенсивно замещаются при околожильных изменениях, связанных с этими более поздними стадиями

Таким образом, относительное время перекристаллизации пород датируется достаточно надежно: оно совпадает со временем образования жил и прожилков кварцево-полевошпато-гематитовой стадии, многие из которых сами по себе являются также продуктами этой перекристаллизации.

Физико-химические особенности перекристаллизации пород, связанной с кварцево-полевошпато-гематитовой стадией минерализации

Для того чтобы обрисовать условия, в которых осуществлялась перекристаллизация кислых пород, рассмотрим некоторые равновесия, регулировавшие активность ряда породообразующих компонентов в растворах кварцево-полевошпато-гематитовой стадии.

Составной частью перекристаллизации пород является, например, растворение К-полевого шпата в одних точках (и одновременная кристаллизация его в других точках) в присутствии кварца:

$$KAlSi_3O_8 + 2H_2O = K^+ + Al(OH)_3^0 + 3SiO_2 + OH^-. \qquad (7.1)$$

Имеющиеся термодинамические данные [31] позволяют рассчитать изменение свободной энергии этой реакции при разных температурах:

$$\Delta G_T^0 = 34\,914 - 439{,}64\,T + 71{,}59\,T \ln T - 0{,}058T^2$$

(где T — температура по абсолютной шкале Кельвина).

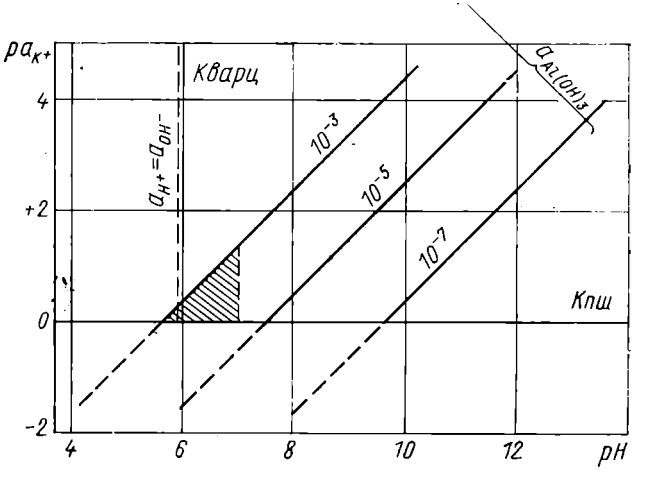


Рис. 49. Поля устойчивости кварца и К-полевого шпата в зависимости от активностей калия и алюминия и pH растворов при 300° С (заштрихована область наиболее реальных значений для растворов, вызывавших перекристаллизацию пород на изучаемом месторождении).

Для температуры 300° С (573° К), близкой к температуре процессов перекристаллизации, $\Delta G^0_{573°} = +24{,}319$ *кал/моль*, откуда $\lg K = 9{,}28$ (83—85). Таким образом,

$$K_{равн} = a_{K^+} \cdot a_{Al(OH)_3^0} \cdot a_{OH^-} = 10^{-9{,}28}.$$

При неизменной активности $Al(OH)_3^0$ это равновесие будет определяться активностью K^+ и режимом щелочности — кислотности растворов (рис. 49).

Учитывая, что возможные активности K^+ в гидротермальных растворах [36] не превышают 1 *М* и что $\lg a_{K^+} \leqslant 0$, даже при максимально возможной активности $Al(OH)_3$ в 10^{-3} *М* перекристаллизация (равновесие растворов с К-полевым шпатом) могла осуществляться в слабощелочных растворах (при pH $\geqslant$

$\gtrsim 6$ для 300° С); если активность $Al(OH)_3$ была меньше 10^{-3} *М*, то pH равновесия еще выше. Таким образом, значения pH ≈ 6 могут считаться нижним пределом возможных значений щелочности растворов первой стадии. Верхним пределом этих значений можно считать pH ≈ 8, ибо при большей щелочности становится неустойчивым кварц.

Так как при перекристаллизации пород не происходит замещения К-полевого шпата альбитом, то по реакции

$$KAlSi_3O_8 + Na^+ = NaAlSi_3O_8 + K^+ \qquad (7.2)$$

можно рассчитать предельно возможную активность Na^+ в растворах первой стадии. Изменение свободной энергии этой реакции при разных температурах описывается равенством

$$\Delta G_T^0 = 9072 - 62{,}96T + 7{,}56T \ln T + 7{,}05 \cdot 10^{-3} \cdot T^2,$$

и для 300° С $\Delta G^0_{573°K} = +2822$ *кал/моль*, откуда $\lg k = -1{,}07$. Следовательно, $a_{K^+}/a_{Na^+} = 10^{1{,}07}$, т. е. активность Na^+ в растворах первой стадии могла более чем в 10 раз превышать активность K^+ и при этом К-полевой шпат не должен был замещаться альбитом.

При процессах перекристаллизации равновесие растворов с кварцем определяется активностью в них только одного компонента H_4SiO_4 (в интервалах pH, где не происходит диссоциации молекул H_4SiO_4). Поэтому местные колебания активности одного этого компонента при равномерном распределении кварца в породе приводят то к растворению SiO_2 в одних участках, то к отложению его в других, т. е., другими словами, обеспечивают известную миграцию кремнезема, его относительную мобильность. Иное дело с К-полевым шпатом, для образования которого требуется определенное соотношение активностей трех компонентов (в присутствии кварца) — калия, алюминия и H^+ (величины pH). Это соотношение легче всего соблюдается (сохраняется) в поровых растворах пород в непосредственной близости к зернам К-полевого шпата, и перекристаллизация их идет практически на месте, без существенного перемещения материала.

Упорядочение кристаллической структуры полевых шпатов происходит весьма медленно [41, 43, 86, 87]. Поэтому, если скорость роста (отложения) этого минерала соизмерима со скоростью упорядочения его решетки или меньше ее, происходит образование правильных кристаллов полевого шпата. Если скорость роста превышает скорость упорядочения кристаллической решетки, возникают зерна полевого шпата с неупорядоченной структурой и при одинаковом всестороннем сопротивлении росту окружающей твердой среды происходит расщепление растущих кристаллов с образованием в итоге кристалла-сфероида. В зависимости от скорости роста степень расщепления бывает различной: в наших перекристаллизованных породах наблюда-

ются и идеальные сферолиты и отдельные «сектора» их, а также «недоразвитые» сферолиты — радиально-лучистые сростки удлиненных зерен К-полевого шпата.

Кристаллохимический механизм роста кварца на месте полевого шпата с образованием пегматоидных срастаний обоих минералов, аналогичных микрогранофировым срастаниям в пятнах перекристаллизации наших пород, показан Н. В. Беловым [88]: калий относительно слабо удерживается в полостях кремнекислородного каркаса полевых шпатов и довольно легко покидает их; покинутые полости восьмиугольного сечения служат общим основанием для строящихся из похожих восьмиугольных элементов (но с косым взаимным сдвигом) кристаллов кварца.

Очевидно, что и в пределах Третьей свиты кварцево-полевошпатовые срастания, возникающие на первых стадиях перекристаллизации пород, обязаны своим происхождением такому механизму: перемещению калия, а за ним и алюминия внутри каркаса из кремнекислородных тетраэдров и частичному выходу этих компонентов в систему поровых растворов.

При дальнейшем течении процесса относительно «мобильный» кварц постепенно стягивается к крупному выделению его (вкрапленнику, группе зерен) и наращивает его размеры; при этом по системе пустот в каркасе К-полевых шпатов и через поровые растворы калий и алюминий «оттесняются» от растущего кварцевого зерна к периферии пятен, где образуют кайму сплошного К-полевого шпата. Самая внешняя зона пятен перекристаллизации, представленная кварцево-полевошпатовыми срастаниями разной структуры, по-видимому, может рассматриваться как своего рода «полуфабрикат», компоненты которого разделяются при последующем развитии процесса.

При перекристаллизации с образованием сферолитов «стягивающим» центром является не кварц, а вкрапленник или зародыш сферолита К-полевого шпата; в этом случае калий и алюминий перемещаются центростремительно, покидая периферические части пятен, где возникает кайма свободных от этих катионов кремнекислородных построек — кайма кварца.

Резюмируя изложенные выше сведения о перекристаллизации пород, можно подчеркнуть несколько особенностей этого процесса.

Во-первых, перекристаллизации подвергались только кислые породы Третьей и Четвертой свит. Ни в дацитах Первой свиты, ни в гранитоидах основания следов этого процесса не обнаружено. Масштабы этой перекристаллизации весьма велики: в плотных породах ореолы ее даже около единичных трещин достигают мощности в несколько десятков метров; как правило, ореолы перекристаллизации вокруг отдельных трещин сливаются друг с другом, образуя поля перекристаллизованных пород мощностью в сотни метров с усилением степени перекристаллизации у каждой из трещин в этом поле. «Осветление» пород, ко-

торое картировалось здесь ранее [14, 15], в значительной степени является результатом перекристаллизации кислых пород (кроме перекристаллизации эффект осветления дает и гидротермальное изменение пород, связанное со следующей, альбитовой стадией минерализации, см. гл. 8).

Во-вторых, перекристаллизация твердых фаз (первый тип преобразования твердых фаз — см. гл. 6) осуществляется под воздействием растворов, близких к равновесию с этими фазами [8, 47—49, 45, 80—82, 84—87]. Это равновесие достигается и сохраняется чаще всего при условии, когда скорость диффузии ионов и молекул в растворе больше скорости перемещения (фильтрации) самого раствора *. Поэтому, очевидно, максимум перекристаллизации пород наблюдается в участках, прослоях, где обеспечивается резкое замедление фильтрации растворов, «застой» их — под наклонными нарушениями, в наиболее непроницаемых лавовых породах, на некотором удалении от крупных, интенсивно промывавшихся трещин и т. д.

В-третьих, отсутствие следов перекристаллизации в породах, подстилающих кислые эффузивы Третьей свиты, и равновесие растворов с кислыми породами Третьей и Четвертой свит заставляют полагать, что перекристаллизация последних вызывалась растворами, циркулировавшими только в пределах кислых эффузивов Третьей и Четвертой свит и не имевшими связи с поровыми растворами контрастно отличающихся по составу нижележащих пород (базальных туфопесчаников Третьей свиты, обогащенных карбонатами, средних и основных пород Первой свиты).

В-четвертых, перекристаллизация кислых пород Третьей свиты не сопровождалась заметным изменением среднего минералогического и химического состава указанных пород и не приводила к изменению состава и щелочности растворов, вызывавших эту перекристаллизацию.

Но местные и относительно кратковременные изменения состава и pH растворов могли в этих условиях возникать за счет других механизмов, не связанных с химическим взаимодействием растворов с веществом пород. В частности, такие локальные изменения могли вызываться поверхностными явлениями на стенках трещин, образующихся в течение первой стадии, и приводить к некоторому перераспределению компонентов пород, к обособлению части их в этих трещинах.

При раскалывании кварца образуются два вида поверхностей: на одной обнажаются ионы кислорода с избыточным отрицательным зарядом, на другой — ионы кремния с избыточным положительным зарядом [89]. Для компенсации этих избыточных зарядов из растворов, заполнивших трещину в кварце,

---

* Считается [86], что даже медленная фильтрация практически идет с большей скоростью, чем скорость диффузии в фильтрате.

происходит адсорбция ионов H^+ на поверхностях первого вида и OH^--ионов — на поверхностях второго вида. Установлено [24], что и после полной зарядки поверхности с образованием прочно связанного адсорбционного слоя H^+- и OH^--ионов поверхность кварца имеет около 4 отрицательных зарядов на 1 *нм*^{2}, для уравновешивания которого около поверхности образуется диффузионный слой, в котором удерживается около 4 ионов H^+ на 1 *нм*^{2}.

Раскол полевых шпатов по спайности обнажает на поверхности трещины ионы щелочных металлов, которые в значительной мере вытесняются с этой поверхности H^+-ионами [24, 33—35, 61, 62, 69. 90], с чем связано увеличение щелочности растворов, попавших в эту трещину. На 1 *нм*^{2} плоскостей спайности полевых шпатов приходится примерно по 4 иона K^+ или Na^+, при полном замещении которых на поверхности трещин будет удерживаться около 4 ионов H^+ на 1 *нм*^{2}.

Примем, что в породах месторождения (состоящих в среднем на 75% из К-полевого шпата и на 25% из кварца) 1 *нм*^{2} поверхности расколотого К-полевого шпата будет связывать 2 иона H^+ путем замены половины ионов K^+ на этой площади, а 1 *нм*^{2} поверхности раскола кварца — 4 иона H^+ в диффузионном слое. Тогда в среднем 1 *нм*^{2} поверхности раскола породы будет удерживать 2,5 иона H^+. Допустим, что в породе образовалась трещина средней мощностью 1 *см* с площадями стенок 10×10 *м*. Общая поверхность стенок такой трещины составит $2 \cdot 10^6$ *см*^{2} или $2 \cdot 10^{20}$ *нм*^{2}, и сможет извлечь из раствора, заполнившего трещину, $5 \cdot 10^{20}$ ионов H^+. Объем раствора в трещине 10^6 *см*^{3} или 10^3 *л*; при pH=7 (и температуре 25° С) в нем будет находиться $6 \cdot 10^{19}$ ионов H^+.

Таким образом, стенки трещины способны связать на своей поверхности в 8 раз больше ионов H^+ по сравнению с количеством их в растворе, заполняющем трещину при указанных условиях. Поэтому адсорбция ионов H^+ будет вызывать диссоциацию воды до тех пор, пока не будут насыщены ионами H^+ поверхность трещины и диффузионный слой над ней. В итоге концентрация OH^--ионов в трещинном растворе должна превысить исходную на $8 \cdot 10^{-7}$ *г-ион/л*. Конечное значение pH этого раствора можно найти по уравнению $x(x+8 \cdot 10^{-7}) = 10^{-14}$, где $x = (H^+)$; в нашем примере $(H^+) = 10^{-8}$, т. е. щелочность растворов в трещине повысилась на единицу pH.

Образование тектонических трещин часто сопровождается подвижками, в результате которых трещины заполняются тонкодисперсным материалом — продуктом истирания пород на стенках этих трещин. Этот тонкодисперсный материал имеет огромную удельную поверхность, достигающую многих сотен (до тысячи) квадратных метров на 1 *г*, благодаря чему поверхностные явления в таких трещинах приводят к несравненно более резкому повышению щелочности попадающих сюда растворов.

Повышение щелочности растворов, заполнивших только что образовавшуюся трещину, будет вызывать растворение кварца вокруг нее и повышение концентрации растворенных форм Si в этой порции раствора. Поскольку pH поровых растворов пород вне трещины остается более нижним, чем растворов в трещине, а общий объем первых значительно больше, вслед за временным подъемом щелочности растворов в трещине последует снижение pH за счет «эффекта разбавления», за счет диффузии OH^--ионов из трещинных растворов в поровые. Это, в свою очередь, вызовет осаждение «избыточного» кремнезема в трещинах и, при многократных повторениях указанного процесса, может привести к образованию существенно кварцевых жил.

Вероятно, таким путем происходило образование микро- и макрожил кварцевого и кварцево-полевошпато-гематитового состава, которыми изобилуют участки перекристаллизованных пород.

ГЛАВА 8

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД, СВЯЗАННЫЕ С АЛЬБИТОВОЙ СТАДИЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Несмотря на то что жильные и рудные минералы альбитовой стадии не пользуются на месторождении широким распространением, гидротермальные изменения пород, связанные с этой стадией, проявлены весьма интенсивно. Ими затронуты все породы, известные на месторождении, — от гранитов основания вулканической депрессии до верхов Третьей свиты.

Макроскопически эти изменения выглядят по-разному. В дацитах и яркоокрашенных разностях кислых эффузивов изменения эти выражаются в некотором осветлении пород, в гранитах и светлоокрашенных эффузивах — в слабом позеленении их. При этом в эффузивно-пирокластических породах наибольшему изменению всегда подвергаются порфировые вкрапленники полевых шпатов и темноцветных минералов и особенно те «пятна» и сферолиты перекристаллизации кислых пород, о которых говорилось выше; мощность ореолов, в которых заметно изменение вкрапленников (равно как и «продуктов» перекристаллизации пород), около обособленных жильных трещин колеблется от нескольких дециметров до десятков метров. Изменение основной массы этих пород заметно лишь в непосредственной близости к жильным трещинам.

Обычно на изменения пород, связанные с альбитовой стадией, накладываются изменения более поздней настурановой стадии гидротермального процесса. Поэтому для изучения гидротермального метаморфизма пород, происшедшего в течение альбитовой стадии, приходилось специально искать точки, где и в жильных трещинах сохранилась минерализация именно

этой стадии, и во вмещающих породах макронаблюдениями и петрографическими исследованиями устанавливалось отсутствие более поздних изменений. Кроме того, правильность отнесения тех или иных вторичных минералов измененных пород к данной стадии минералообразования контролировалась сравнительным изучением газово-жидких включений в них и в жильных и рудных минералах альбитовой стадии (массовыми замерами соотношения газовой и жидкой фаз, измерениями температур гомогенизации и декрепитации).

Разница в исходном составе гранитов, дацитов и пород Третьей свиты обусловила и некоторые различия в характере гидротермальных изменений их. Поэтому изменения пород, связанные с альбитовой стадией минерализации, рассматриваются здесь отдельно для дацитов, гранитов и кислых эффузивов Третьей свиты.

Изменения андезитов и дацитов Первой свиты и гранитов основания депрессии

Гидротермальные преобразования пород, связанные с альбитовой стадией минерализации, наблюдаются вокруг вертикальных трещин, пересекающих андезиты и дациты Первой свиты и уходящих, постепенно выклиниваясь, в граниты основания, а также вдоль регионального послойного нарушения, проходящего по верхнему контакту Первой свиты. При этом интенсивность изменения дацитов резко падает сверху вниз; если вблизи от послойного нарушения (в пределах первых десятков метров) количество вторичных минералов составляет в среднем 40—50% объема пород, то на расстоянии в 100 *м* от нарушения это количество редко достигает 20—25% даже около крупных вертикальных трещин. Граниты изменены еще слабее, чем дациты, и интенсивность их преобразования также падает с глубиной.

В целом в региональном плане осевой плоскостью, от которой развивалось гидротермальное изменение и дацитов и гранитов, являлась, несомненно, плоскость регионального послойного нарушения в верхах Первой свиты, вдоль которой дациты повсеместно претерпели наиболее глубокие изменения и от которой отдельные «языки» изменения пород опускались, постепенно ослабевая, по наиболее крупным вертикальным трещинам вплоть до нижнего контакта дацитов и даже заходили в граниты.

Одни и те же породообразующие минералы дацитов и гранитов испытывали практически одинаковые изменения.

Наименее устойчивым минералом их явился биотит, который уже на расстояниях 10—15 *м* от жильных трещин (в средней части разреза дацитов) псевдоморфно замещается пеннином (с сохранением первоначальной формы слюды, ее целостности и оптической ориентировки) и подчиненными количествами мел-

копризматического эпидота, пластинчатого гематита и ксеноморфного лейкоксена, а иногда и кварца.

По мере возрастания общей интенсивности изменения пород этот псевдоморфный пеннин, как и остававшийся незамещенным первичный биотит, замещается гидробиотитом (также с сохранением непрерывности и оптической ориентировки замещаемого минерала); гидробиотит отличается в шлифах зеленой окраской с резким плеохроизмом по биотитовой схеме, пониженным (по сравнению с биотитом и хлоритом) показателем преломления, высоким «биотитовым» двупреломлением с яркими цветами интерференции (до синих второго порядка).

В самых внутренних зонах ореолов гидротермального изменения и хлорит и развивавшийся по нему гидробиотит, в свою очередь, замещаются мусковитом (сохраняющим форму, целостность и оптическую ориентировку хлорита и гидробиотита) и кальцитом. Агрегатом мусковита и кальцита псевдоморфно замещается здесь и эпидот.

Плагиоклаз гранита и вкрапленников в дацитах испытывает изменения на расстояниях не более нескольких метров от выдержанных трещин. При этом внешняя существенно альбитовая кайма вкрапленников сохраняется неизмененной, а остальная часть их (как и кристаллы плагиоклаза в гранитах) замещается агрегатом серицита, альбита, кальцита и эпидота (и редко кварца), в котором обычно преобладают первые два минерала. При этом альбит развивается главным образом по периферической части зерен плагиоклаза, наследуя их морфологию и оптическую ориентировку; серицит и кальцит замещают преимущественно центральные части зерен плагиоклаза. Надо отметить, что эпидот в зонах изменения плагиоклаза является метастабильной фазой и большая часть его псевдоморфно замещается агрегатом серицита и кальцита.

В участках наиболее интенсивного изменения дацитов (вблизи от послойного нарушения и около крупных вертикальных трещин в верхней же части Первой свиты) по плагиоклазу развивается К-полевой шпат, в ассоциации с альбитом, серицитом и кварцем, при разных соотношениях между всеми новообразованиями. К-полевой шпат, вместе с рассеянными в нем мелкими чешуйками серицита, и кварц замещают плагиоклаз по тонкой сети трещин спайности в нем; участки плагиоклаза между трещинами спайности замещаются водянопрозрачным альбитом. При этом альбит полностью сохраняет оптическую ориентировку первичного зерна плагиоклаза; часто кварц и К-полевой шпат также гаснут синхронно с замещаемым плагиоклазом, а нередко они несут «теневые» следы полисинтетических двойников его — все это говорит о сохранении значительной части алюмокремнекислородного каркаса первичного плагиоклаза.

К-полевой шпат обоих пород и кварц гранитов практически не испытывают изменений, лишь в очень редких случаях можно

заметить частичное разъедание их агрегатом кальцита и серицита.

Акцессорный апатит, столь характерный для неизменных гранодиоритов и дацитов, совершенно исчезает в ореолах гидротермального изменения этих пород, замещаясь в конечном итоге агрегатом серицита и кальцита.

Основная масса дацитов испытывает в принципе те же изменения, какие наблюдаются и во вкрапленниках, но проявлены они всегда значительно слабее и ближе к жильным трещинам, чем изменения вкрапленников. Чаще, чем во вкрапленниках, в основной массе дацитов образуются метакристаллы пирита (средним размером 1—2 *мм*), центрами роста которых обычно являлись выделения гематита; реликты последнего сохраняются в центральных частях метакристаллов пирита. Пирит нередко содержит также реликты почти всех вторичных минералов этой стадии (хлорита, эпидота, кальцита, серицита, альбита, кварца).

Более редкие и более мелкие метакристаллы пирита образовывались и в ореолах гидротермального изменения гранитов.

Вторичные минералы часто образуют в измененных породах микропрожилки, состав которых зависит от состава пересекаемых ими зерен породообразующих минералов. Так, кальцито-альбитовые прожилки всегда имеют мономинеральный кальцитовый состав в пределах пересекаемых ими кристаллов (вкрапленников) биотита, эпидота или кварца и мономинеральный альбитовый состав при пересечении ими зерен плагиоклаза. Другие прожилки, пересекая зерна полевых шпатов, слагаются одним серицитом, а при пересечении ими зерен кварца или темноцветных — одним кальцитом.

Измененные породы в большинстве случаев сохраняют свои исходные структурно-текстурные особенности. Даже во внутренних зонах ореолов изменения, непосредственно у жильных трещин, сохраняется множество реликтов первичных породообразующих минералов, не прореагировавших с растворами альбитовой стадии. Сумма вторичных минералов в участках наиболее глубокого изменения пород редко превышает 50—60% объема последних. Практически в каждой точке ореолов изменения пород обнаруживаются и первичные минералы, не прореагировавшие с растворами, и начальные продукты их изменения, и продукты последующих минеральных преобразований альбитовой стадии. По сути дела, в каждой точке ореола, вокруг каждого сохранившегося зерна первичных породообразующих минералов, можно наблюдать элементы микрозональности его замещения; в масштабах же всего ореола эта зональность четко не выявилась.

Поэтому только статистическое изучение распределения вторичных минералов в ореолах изменения пород (по 13 разрезам через эти ореолы) дает нам очень приблизительную картину зональности гидротермальных изменений (рис. 50).

В гранитах и низах разреза дацитовой Первой свиты, где изменения пород проявлены слабее всего, в околотрещинных ореолах можно выделить либо всего одну зону — зону развития хлорита и эпидота (с подчиненными количествами серицита,

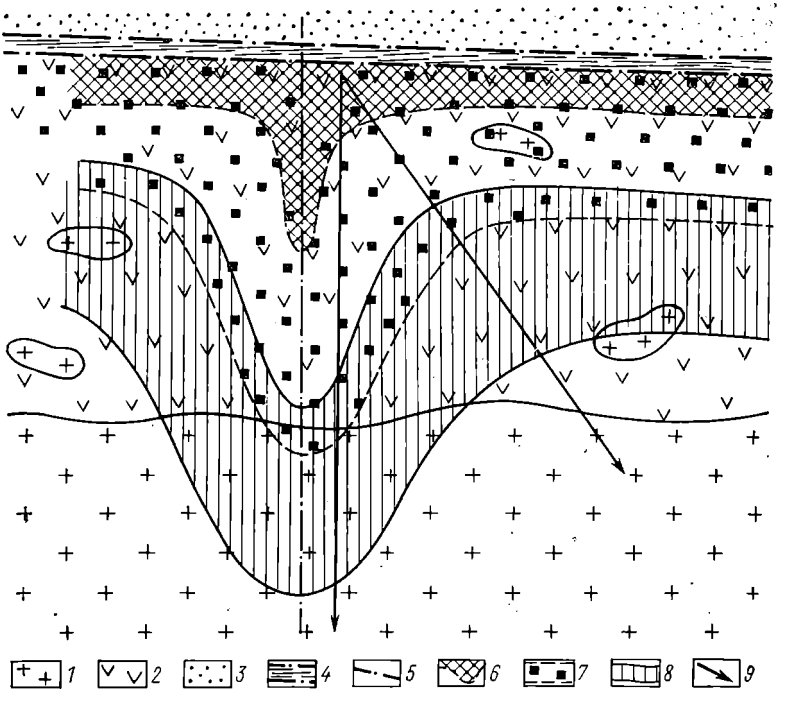


Рис. 50. Принципиальная схема строения ореолов гидротермального изменения андезитов Первой свиты и гранитов основания депрессии, связанного с альбитовой стадией минерализации (показаны зоны развития только макроскопически заметных новообразований — К-полевого шпата и гидробиотита, пирита и эпидота):

1 — гранит; *2* — андезит; *3* — туфопесчаник; *4* — основное послойное нарушение; *5* — трещины; *6* — К-полевой шпат, гидробиотит; *7* — вкрапленность пирита; *8* — эпидот; *9* — уменьшение интенсивности изменений.

кальцита и других новообразований), либо две зоны — внешнюю (преимущественного развития хлорита и эпидота) и внутреннюю (преимущественного развития серицита, кальцита, альбита, пирита). Макроскопически первая из этих зон легче всего огбивается по развитию эпидота, а вторая — по вкрапленности пирита.

И только в верхах дацитовой толщи и особенно вдоль послойного нарушения по ее верхнему контакту, где гидротермальные изменения альбитовой стадии достигают максимальной интенсивности, в околожильных (околотрещинных) ореолах мож-

Таблица 8

Изменения химического состава андезитов и дацитов в околожильных ореолах с альбитовой стадии минералообразования

Компоненты	Номер разреза														
	34				38			40					37		
	0	0,15 *м*	0,4 *м*	1,2 *м*	0	0,4 *м*	1 *м*	0	0,25 *м*	1 *м*	4 *м*	10 *м*	0,1 *м*	0,5 *м*	2,5 *м*
SiO_2	66,78	61,04	49,66	62,92	52,80	53,97	54,48	56,63	60,40	56,0	55,90	55,40	58,84	56,86	56,1
TiO_2	0,50	0,46	0,50	0,62	0,40	0,40	0,57	0,32	0,29	0,35	0,32	0,34	0,66	0,255	0,394
Al_2O_3	16,06	13,33	11,95	15,47	14,86	17,05	21,32	21,20	13,70	20,8	21,60	22,40	18,58	18,86	19,65
Fe_2O_3	0,88	4,46	2,23	4,37	2,25	1,95	4,21	1,28	1,40	1,9	2,03	1,83	2,24	3,23	2,8
FeO	1,63	0,00	1,45		1,65	1,36		1,08	1,72	1,95	1,90	2,08	1,62	0,96	1,36
MnO	0,12	0,21	0,02	0,08	0,11	0,24	0,07	0,097	0,118	0,108	0,08	0,15	0,07	0,081	0,097
MgO	1,28	1,03	1,42	0,54	1,64	1,75	1,47	0,75	0,90	0,84	0,77	2,34	1,24	1,15	1,48
CaO	1,43	6,80	14,28	2,76	9,85	6,85	4,12	3,78	4,43	3,26	3,55	2,85	3,78	6,68	5,19
Na_2O	2,16	2,11	2,77	4,63	3,64	6,11	6,07	2,43	5,40	5,3	5,40	5,70	5,98	5,36	10,72
K_2O	5,35	5,23	4,07	5,00	3,14	2,66	3,41	6,24	4,56	4,08	4,08	4,56	3,19	3,6	0,88
H_2O	3,13	1,60	1,91	1,35	2,60	2,98	2,58	0,44	0,34	0,44	0,50	0,42	1,99	0,12	0,08
CO_2	0,51	3,81	9,28	1,72	7,20	4,41	1,26	2,70	3,04	2,71	2,26	0,95			
SO_3	0,03	0,05	0,07	1,32	0,12	0,08	1,20	0,04	0,27	0,64	1,01	0,10		0,22	0,23

* В пробу измененных пород попали кальцитовые прожилки, оперяющие жилы альбитовой стадии, около которой взяты разрезы № 34 и 38.

но выделить три зоны: внешнюю, хлорито-эпидотовую; среднюю, серицито-кальцито-альбитовую (с пиритом); внутреннюю — зону преимущественного развития гидробиотита (и позже мусковита по нему), К-полевого шпата и пирита.

В целом же, как уже говорилось выше, наиболее характерной чертой в зональности гидротермальных изменений альбитовой стадии является максимальное проявление этих изменений вдоль послойного нарушения (повсеместно под всей площадью месторождения, вскрытой горными выработками и скважинами) и резкое уменьшение интенсивности их вниз от послойного нарушения.

Так, например, среднее содержание вторичного кальцита в гидротермально измененных породах падает от 12—13% для разрезов в верхах дацитовой толщи до 2—3% в низах дацитов и до 1—2% в гранитах.

Изменения химического состава дацитов в околожильных (околотрещинных) ореолах альбитовой стадии выразились, с одной стороны, в связывании, увеличении содержания в них кальция и углекислоты (максимум которого обычно падает в ореолах на интервал 0,5—1 *м* от жильной трещины) и в большинстве случаев калия (на интервале 0—0,5 *м* от жильной трещины) и магния, а с другой стороны, в уменьшении содержания в породах натрия, алюминия и железа. При этом уменьшение общего содержания железа в породах чаще всего сопровождается изменением соотношения в них Fe^{III}/Fe^{II} в пользу двухвалентного железа, фиксирующегося в ореолах в виде пирита. Содержание SiO_2 во внутренних, приконтактовых, зонах ореолов изменения обычно выше, чем в неизменных породах, но иногда зоны максимальной карбонатизации и серицитизации пород характеризуются минимальными содержаниями SiO_2 (меньшими, чем в неизмененных породах); последнее, вероятно, свидетельствует не только о привносе кремнезема, но и о некотором перераспределении исходных количеств SiO_2 в процессе гидротермального изменения пород, происходившего в течение альбитовой стадии минерализации (табл. 8).

Изменения пород Третьей эффузивно-осадочной свиты

Туфопесчаники базального горизонта, резко отличающиеся по своему составу от большинства пород Третьей свиты, имеют и отличные от них гидротермальные изменения.

К сожалению, в этих породах не удается достаточно четко отделить изменения, связанные с альбитовой стадией, от более поздних и, по-видимому, более интенсивных изменений настураповой стадии. Все туфопесчаники разбиты частой сетью разноориентированных трещин, особенно густой близ послойного нарушения, проходящего по контакту туфопесчаников и лежащих под ними дацитов. Трещины эти либо не минерализованы

(«сухие»), либо выполнены кальцитом, реже флюоритом, отнести который к той или иной стадии оказалось возможным только при помощи термометрических исследований: в кальците и флюорите альбитовой стадии газовая фаза в первичных газово-жидких включениях занимает 20—25% их объема, в кальците и флюорите настурановой стадии — около 10%; температуры гомогенизации их соответственно 200--230 и 140—150° С [3]. Ореолы изменения туфопесчаников вокруг отдельных трещин, выполненных минералами разных стадий, слились воедино, наложились друг на друга, образовав мощную горизонтальную (пологозалегающую) зону (слой) измененных пород над послойным нарушением на всей площади месторождения. В этой зоне максимум изменений приурочен непосредственно к контакту нарушения, где объем вторичных минералов составляет более 50—60% объема породы.

По петрографическим данным, изменения туфопесчаников около трещин с минерализацией той и другой стадии имеют много общего. Наиболее характерной чертой их является интенсивное растворение породообразующего карбоната (известковых линз и пропластков, кальцитового цемента), не компенсируемое последующим образованием некоторого количества вторичного кальцита обеих стадий (хорошо отличаемого от первичного и по характеру выделений и по обилию газово-жидких включений). В кластическом материале заметно интенсивное замещение плагиоклаза агрегатом серицита — мусковита и кальцита, темноцветных минералов — хлоритом, серицитом и кальцитом, К-полевого шпата альбитом, серицитом и кальцитом; близ послойного нарушения оба полевых шпата интенсивно замещаются эпидотом. Так же, как и в дацитах, образуется вкрапленность метакристаллов пирита.

Пирокластический кварц не подвергается практически никаким изменениям.

Отличия в изменениях обеих стадий несущественны: около трещин, выполненных жильными минералами настурановой стадии, замечается иногда слабое покраснение альбита и слабое же замещение его кальцитом, а также замещение пирита окислами железа.

В табл. 9 показано распределение некоторых минералов, поддающихся учету, в разрезе, взятом перпендикулярно к послойному нарушению и характеризующем обычное строение полосы (зоны) изменения туфопесчаников вдоль нарушения.

Эти изменения, таким образом, представляют собой суммарный эффект двух стадий гидротермального процесса: альбитовой и настурановой.

Кислые лавовые и пирокластические породы Третьей свиты, несмотря на структурно-текстурные различия отдельных толщ, имеют практически одинаковый минеральный и химический состав и испытывали однотипные изменения.

Таблица 9

Распределение некоторых минералов в разрезе через туфопесчаники, перпендикулярном к послойному нарушению, об. %

Минерал	Расстояние от нарушения, *м*					
	0—0,1	0,5	1	2	3	4
Серицит	2,0	18,2	16,6	14,2	13,5	13,2
Хлорит	5,3	3,9	3,5	6,0	5,2	Следы
Эпидот	20,4	—	—	—	—	—
Пирит	2,5	4,1	4,0	3,7	2,4	3,1
Кальцит (сумма первичного и вторичного)	17,5	15,8	13,0	31,4	32,2	32,4

Как и в дацитовых порфирах, гидротермальным изменениям в этих породах подвергаются прежде всего вкрапленники и кристаллокласты полевых шпатов и биотита, но еще более избирательно — продукты перекристаллизации кислых пород («пятна» с друзовыми агрегатами К-полевого шпата, сферолиты и прожилки), а также обломки нераскристаллизованного или полураскристаллизованного стекла.

При этом изменении вкрапленники и обломки кварца практически не подвергаются никаким преобразованим или замещениям.

Вкрапленники и кристаллокласты плагиоклаза испытывают обычно относительно слабые изменения: в них появляются разрозненные мелкие чешуйки серицита I, общий объем которых не превышает 5% объема плагиоклаза, а также еще более редкие эпидот, кальцит I и вторичный кварц.

В прослоях туфопесчаников (в основании и в середине разреза Третьей свиты) местами наблюдается более интенсивное, вплоть до образования полных псевдоморфоз, замещение плагиоклаза этими же минералами; здесь же изредка наблюдается такое же, как в дацитах, замещение плагиоклаза и вторичным К-полевым шпатом.

Редкие вкрапленники биотита испытывают более глубокие изменения. Главным вторичным минералом, развивающимся за их счет, является мусковит, вместе с которым возникают и другие, менее распространенные новообразования — гематит, хлорит *, кальцит I, эпидот, кварц, рутил-лейкоксен и пирит I.

Но самой характерной, определяющей чертой гидротермального изменения кислых пород, связанного с альбитовой стадией минералообразования, является интенсивное замещение вкрапленников и кристаллокластов К-полевого шпата альбитом, мас-

* Хлорит нижних горизонтов представлен магнезиальными разностями, верхних — магнезиально-железистыми и железистыми.

штабы которого примерно на порядок превосходят масштабы всех других минеральных преобразований.

Альбит чаще всего образует каймы замещения по периферии вкрапленников К-полевого шпата с точным повторением конфигурации последних (рис. 51, *а*) *, либо системы прожилков в них по секущим микротрещинам и плоскостям спайности, в результате чего иногда возникают своеобразные микропертиты замещения (рис. 51, *б*). Реже альбит образует изолированные или сочленяющиеся «окна» в центральных частях вкрапленников К-полевого шпата (иногда целиком замещающие центральную часть вкрапленника при сохранении его периферической каймы), а в случаях, когда исходные вкрапленники К-полевого шпата имели микроблоковое строение, по ним развивается агрегат разноориентированных призм альбита.

Новообразованный альбит обычно образует тонкие полисинтетические двойники, обусловившие его «шахматное» строение; погасание двойников «шахматного» альбита отличается на несколько градусов от погасания замещаемого К-полевого шпата. В тех случаях, когда К-полевой шпат замещен несдвойникованным альбитом, оба минерала (исходный и вторичный) гаснут синхронно.

Там, где на зоны альбитизации не накладываются гидротермальные изменения более поздней настурановой стадии, альбит либо водянопрозрачен, либо имеет слабый буроватый (или буровато-фиолетовый) оттенок, вызванный наличием в нем массы мельчайших включений размером от 0,000*n* до 0,*n* *мм*. Преобладающая часть включений имеет форму отрицательных кристаллов — главным образом это удлиненные вдоль спайности и вдоль двойниковых плоскостей «призмы»; включения имеют резкие границы: показатель преломления их отчетливо ниже альбитового; на границах их наблюдается яркий дисперсионный эффект Лодочникова (включение приобретает фиолетовый оттенок и окружается голубовато-зеленой полоской). Все это позволяет считать их пустотами, заполненными раствором. В более крупных из них часто наблюдаются четкие пузырьки, составляющие 20—30% объема; по морфологическим и оптическим признакам эти включения ничем не отличаются от «классических» газово-жидких включений в минералах. Распределены включения равномерно; обилие их (до 5—10% объема альбита) и обусловливает, за счет дисперсионных эффектов в каждом из них, равномерное и очень слабое буроватое или буровато-фиолетовое окрашивание зерен вторичного альбита. Замечено, что чем крупнее и реже эти включения, тем более бесцветным выглядит альбит. Характерно также, что вне

---

* Ширина каемок альбита в точках, одинаково удаленных от жильных трещин, выдерживается постоянной вне зависимости от размера замещаемых вкрапленников К-полевого шпата.

зависимости от размеров включений, суммарный объем их довольно постоянен и всегда колеблется в пределах от 5 до 10% объема альбита.

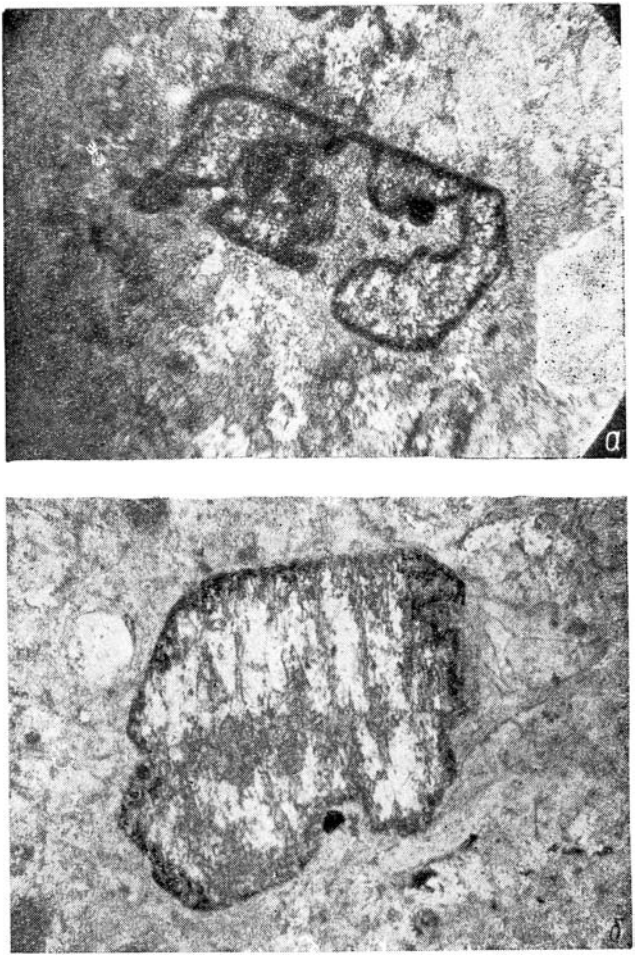


Рис. 51. Замещение альбитом (темное) вкрапленников К-полевого шпата в кварцевых порфирах (прозрачные шлифы):

а — ровная кайма альбита по краям оплавленного вкрапленника (×30); *б* — альбит по плоскостям спайности вкрапленника К-полевого шпата (×45).

Причиной появления этих пустот могло явиться уменьшение объема твердой фазы при псевдоморфном замещении ортоклаза (объем элементарной ячейки 719,294 Å^3) альбитом (объем

элементарной ячейки 664,16 Å^3) примерно на ту же величину, какая теперь приходится на долю пустот в альбите. Та же причина (возникновение напряжений за счет различий в объемах замещаемой и замещающей фаз) обусловила и возникновение «шахматной» структуры альбита, наблюдаемой только при псевдоморфном развитии альбита по К-полевому шпату [91, 92].

Часть этих пустот впоследствии, при «покраснении» альбита в течение рудной стадии, заполнялась кристаллами окислов железа (об этом пойдет речь ниже).

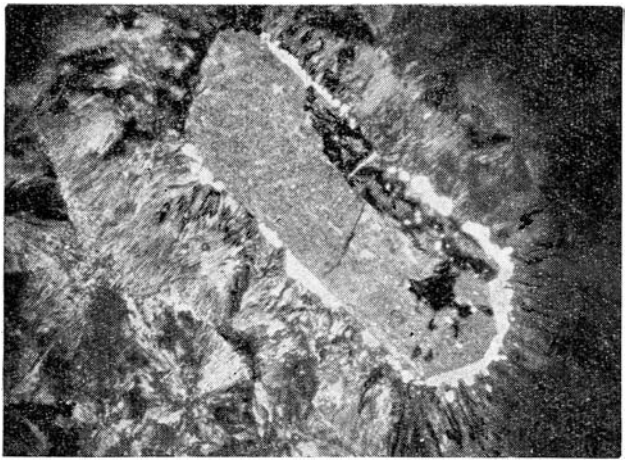


Рис. 52. Замещение кальцитом (белое) сферолитов К-полевого шпата, обраставших каймой его первичный вкрапленник. Прозрачный шлиф, скрещенные николи, ×30.

Таким образом, микросотовая структура вторичного альбита является следствием и признаком псевдоморфного замещения им К-полевого шпата, происходившего без привноса кремния и алюминия, без признаков «растворения и перекристаллизации» [93, 94].

Кроме альбита по вкрапленникам и кристаллокластам К-полевого шпата развиваются подчиненные количества и других новообразований — серицита I и кварца, каолинита I и кальцита I (рис. 52). В табл. 10 приведены количества вторичных минералов в контурах вкрапленников К-полевого шпата на разном удалении от жильной трещины. Они дают представление о соотношениях между разными вторичными минералами и об их распределении по разрезу вкрест простирания жил.

В основной массе кислых пород Третьей свиты развиваются те же вторичные минералы, что и во вкрапленниках: преобла-

Таблица 10

Содержание различных новообразований в контурах замещаемых вкрапленников К-полевого шпата на разных расстояниях от жилы второй стадии

Минерал	Содержание (в 20 вкрапленниках), об. %									
	1,5 *м* от жилы									
Альбит	5	5	5	5	10	15	2	10	+	5
Кальцит I	50	10	—	75	—	—	25	—	90	75
Серицит I	5	2	—	—	—	—	25	—	5	—
Каолинит I	5	1	2	+	—	—	—	2	—	—
Кварц	2	—	—	+	—	—	5	—	3	+
	0,2 *м* от жилы									
Альбит	95	90	100	100	95	90	80	95	70	100
Кальцит I	1	+	—	—	—	10	—	—	10	—
Серицит I	—	—	—	—	—	+	+	—	+	—
Пирит I	4	10	—	—	5	—	20	5	20	—

Продолжение табл. 10

Минерал	Содержание (в 20 вкрапленниках) об. %										Среднее содержание, %
	1,5 *м* от жилы										
Альбит	5	5	1	25	20	15	5	5	5	5	7,2
	—	7	—	—	—	—	—	—	—	1	16,5
Кальцит I	—	—	—	—	1	—	—	2	—	—	1,8
Серицит I	—	—	1	5	—	2	10	—	—	—	1,4
Каолинит I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5
Кварц											
	0,2 *м* от жилы										
Альбит	100	75	85	100	90	75	99	98	90	94	91
Кальцит I	—	—	—	—	—	5	—	—	—	5	1,5
Серицит I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Пирит I	—	25	15	—	10	20	1	2	10	1	7,5

дают среди них альбит и серицит I; менее распространены кальцит I, кварц, хлорит I, эпидот и пирит I (последний и в основной массе и в измененных вкрапленниках биотита образуется вокруг выделений окислов железа и интенсивно замещает их, иногда образуя полные псевдоморфозы по пластинчатым кристаллам гематита).

В непосредственной близости к жильным трещинам измененные уже вкрапленники и основная масса пород местами замещаются такими характерными для жил альбитовой стадии

минералами, как апатит и флюорит. Апатит образует в измененных породах короткие гексагональные призмы размером 0,2—0,3 *мм*, часто имеющие зональное строение. Местами (на расстоянии нескольких сантиметров от жильных трещин) количество апатита достигает 50% объема породы; в этих случаях можно наблюдать, как зернистые агрегаты апатита, развитые во вмещающих породах, непосредственно переходят в друзовые щетки его в жильных полостях. Фиолетовый флюорит иногда замещает и сохранившийся около трещин К-полевой шпат и возникший за его счет альбит.

Выше уже отмечалось, что гидротермальные изменения альбитовой стадии особенно интенсивно проявились в участках пород, подвергшихся перекристаллизации в течение предыдущей кварцево-полевошпато-гематитовой стадии. Так, например, агрегаты перекристаллизованного К-полевого шпата («пятна», крупнокристаллические друзы) замещаются альбитом намного активнее, чем даже относительно «податливые» вкрапленники, и можно уверенно сказать, что подавляющая часть альбита образуется путем замещения именно перекристаллизованного К-полевого шпата.

Эта особенность развития альбита обусловлена, очевидно, тем, что перекристаллизованный К-полевой шпат обладает, в отличие от первичных вкрапленников и кристаллокластов его, более упорядоченной структурой, которая обеспечивает более легкое и более глубокое проникновение ионов Na^+ по недеформированным каналам решетки.

Друзовые пустоты, в изобилии образовавшиеся ранее в участках перекристаллизации пород, в течение альбитовой стадии заполняются характерными для нее вторичными минералами — прежде всего кальцитом I, а также серицитом I, каолинитом I, флюоритом.

Заполнение друзовых пустот этими минералами обычно не сопровождается разъеданием ими перекристаллизованных кварца и К-полевого шпата, слагающих стенки пустот. Масса кальцита (и, может быть, серицита и каолинита), приходящаяся на долю выполненных им прежних пустот перекристаллизации, превышает массу его, образовавшуюся путем замещения вкрапленников, кристаллокластов и основной массы пород. Поэтому не будет ошибкой утверждать, что основное количество новообразованного кальцита I, а возможно, и серицита I и каолинита I (распространенность последних двух минералов в породах труднее оценить) так же, как и альбита, приурочено к участкам предшествующей перекристаллизации пород.

Что касается взаимоотношений между самими вторичными минералами, то в любом шлифе, где обнаруживаются альбит и каолинит I, с одной стороны, и серицит I, кальцит I и кварц — с другой, отчетливо наблюдаются признаки более позднего воз-

никновения последних трех минералов. Они образуют микропрожилки в кристаллах альбита и выделениях каолинита I; иногда отдельные зоны полисинтетических двойников альбита замещаются серицитом и кварцем.

Флюорит также активно замещает новообразованный альбит, но сам, в свою очередь, замещается и пересекается кальцитом I, серицитом I, хлоритом I. Хлорит I и пирит I во всех случаях образуются позже всех других перечисленных выше вторичных минералов: они выделяются в микропрожилках, секущих все другие минералы, замещают другие минералы, нарастают на них в друзовых пустотах.

В то же время наблюдается много признаков, говорящих о том, что многие названные выше вторичные минералы, по крайней мере некоторое время, кристаллизовались одновременно. К числу этих признаков относятся, в частности, резкие смены состава микропрожилков при переходе их из одного пересекаемого ими минерала в другой (при этом удалось наблюдать индукционные границы между кварцем и альбитом, альбитом и кальцитом I, кварцем и флюоритом, выполняющими микропрожилки); примеры изменения состава девяти таких микропрожилков приведены в табл. 11.

Таблица 11

Примеры изменения состава девяти микропрожилков в зависимости от состава пересекаемой ими среды

Номер прожилка	Минеральный состав прожилка в разной среде				
	Основная масса породы	К-полевой шпат	Кварц	Плагиоклаз	Темноцветные минералы
1	Кальцит	Серицит	—	—	—
2	Серицит	—	—	Альбит	—
3	Кварц	—	Кварц	Серицит	—
4	Кварц	Кальцит	Кварц	Кальцит	—
5	Кварц+альбит	Серицит	—	—	—
6	Кальцит	—	Серицит	—	—
7	Альбит	—	Кварц	—	—
8	Кварц	Каолинит	Кварц	—	Флюорит
9	Кварц	Флюорит	Кварц	—	—

Объективным признаком если не одновременности, то близости во времени разных вторичных минералов могут служить также практически одинаковые температуры их образования.

Горизонтальная зональность в ореолах гидротермального изменения, связанного с альбитовой стадией минерализации, в кислых породах проявлена еще менее заметно, чем в ореолах среди андезитов. Некоторые общие закономерности распреде-

ления вторичных минералов альбитовой стадии в горизонтальных сечениях через ореолы изменения кислых пород видны из табл. 12, в которой подсчитаны средние содержания этих минералов в массе породы на разном удалении от жильных трещин (по 33 разрезам).

Таблица 12

Среднее содержание вторичных минералов альбитовой стадии в ореолах гидротермального изменения кислых эффузивов, об. %

Минерал	Расстояние от трещины, *м*				
	0—0,25	0,5	1	2—5	5
Альбит	51,0	29	25	20	12
Серицит I	4,2	6,0	7,0	5,5	5,0
Кальцит I	1,0	1,7	2,4	2,0	1,7
Пирит I	1,0	0,7	0,8	0,8	0,5
Хлорит I	0,1	0,6	1,0	1,0	0,6
Всего	57,3	38,0	36,2	29,3	19,8

Из данных табл. 12 и результатов изучения отдельных разрезов (рис. 53) следует, что даже в зонах наиболее глубокого изменения кислых пород, в непосредственной близости от жильных трещин, сохраняется до 40% объема первичных минералов пород, и в том числе наиболее податливых из них: вкрапленников биотита и К-полевого шпата, крупных новообразований К-полевого шпата, возникших при перекристаллизации пород.

Для разных вторичных минералов альбитовой стадии обнаруживаются разные законы распределения их в сечениях через ореолы изменения пород. Максимум развития альбита падает на самые внутренние зоны ореолов, на интервал 0—0,25 *м* от жильных трещин, и по мере удаления от трещин содержание его уменьшается по гиперболическому закону (см. рис. 37). На эту же зону падает и максимум содержания кварца. Максимумы развития серицита I, хлорита I и кальцита (и не вошедших в табл. 12 более редких каолинита I и эпидота) приходятся на средние зоны ореолов изменения, и распределение их чаще всего описывается пологими гиперболическими кривыми (см. рис. 38 и 39).

Однако такое смещение максимумов серицита I, кальцита I и хлорита I, по сравнению с максимумом альбита (как и совпадение максимума кварца с ним), вряд ли позволяет назвать внутренние зоны ореолов «зонами окварцевания», а срединные или внешние — «зонами хлоритизации — серицитизации — карбонатизации», так как содержание новообразованного альбита во всех зонах более чем в 2—3 раза (а места-

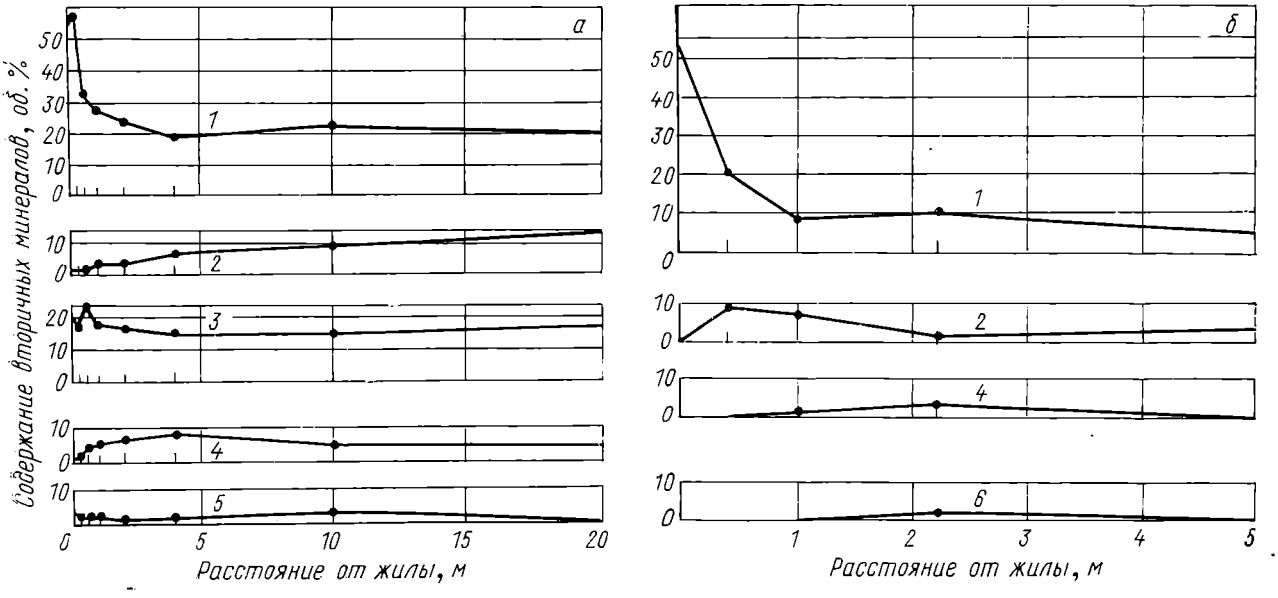


Рис. 53. Распределение ряда вторичных минералов ореолах околожильного изменения игнимбритов (*а*) и кварцевых порфиров (*б*), связанных с альбитовой стадией минерализации (для кварца даны общие количества его в породе, т. е. сумма первичного, перекристаллизованного и отложенного в течение альбитовой стадии):

1 — альбит; *2* — серицит; *3* — кварц; *4* — кальцит; *5* — пирит; *6* — хлорит.

ми — более, чем на порядок) выше суммарного содержания всех других вторичных минералов.

Развитие альбита по К-полевому шпату остается определяющей чертой гидротермального изменения кислых пород во всех зонах околожильных ореолов альбитовой стадии. Поэтому выделение зон окварцевания, альбитизации и осветления (к последним отнесены зоны предшествующей перекристаллизации пород, где начинают развиваться и альбит, и серицит I, и каолинит I, и пирит I флюоритовой стадии) в ореолах [14, 15] ныне представляется в значительной мере условным.

Что касается вертикальной зональности в гидротермальных изменениях альбитовой стадии, то она выражается практически лишь в последовательном уменьшении интенсивности этих изменений снизу вверх. На рис. 54 эта закономерность проиллюстрирована на примере развития альбита и кальцита I в ореолах изменения пород вокруг одной из рудных зон нижней половины месторождения.

Таблица 13

Изменение среднего химического состава кислых эффузивов при гидротермальном преобразовании их, связанном с альбитовой стадией минерализации

Компонент	Измененная порода	«Свежая» порода	Компонент	Измененная порода	«Свежая» порода
SiO_2	72,0	73,0	Na_2O	6,8	3,5
Al_2O_3	12,5	13,3	K_2O	2,8	4,5
Fe_2O_3	0,8	1,3	CO_2	0,7	0,2
FeO	0,9	1,0	SO_3	0,8	0,35
MgO	0,25	0,35			
CaO	1,35	1,0			
			Сумма	98,90	98,50

Изменения химического состава пород в околожильных ореолах альбитовой стадии проанализированы по 21 разрезу на разных гипсометрических уровнях. Средние значения составов измененных (в интервалах 0—0,5 *м* от жильных трещин) и относительно «свежих», слабо измененных пород (взятых не ближе 3—5 *м* от жильных трещин) на основании 73 химических анализов приведены в табл. 13. Как видно из этих данных, гидротермальные изменения кислых эффузивов, связанные с альбитовой стадией минерализации приводят к уменьшению содержания в породах калия и к связыванию в них значительных количеств натрия, кальция, углекислоты и серы (объемный вес пород при альбитизации существенно не меняется).

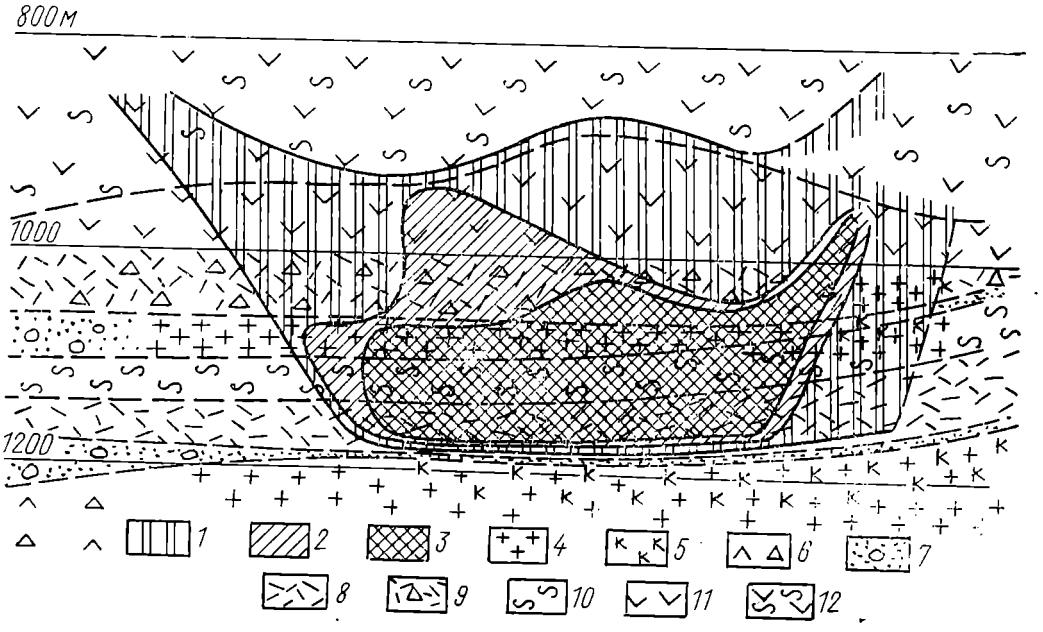


Рис. 54. Изменения в пространстве мощностей ореолов интенсивной (с содержанием альбита выше 30%) альбитизации около одной из жил нижней части месторождения (проекция на вертикальную плоскость, параллельную простиранию жилы):

1 — мощность интенсивной альбитизации до 1 *м*; *2* — то же, 1—2 *м*; *3* — то же, более 2 *м*; *4* — участки наиболее полного разрушения плагиоклаза; *5* — участки развития новообразованного К-полевого шпата. Состав пород: *6* — андезиты; *7* — туфопесчаники и конгломераты III свиты; *8—12* — породы липаритового состава (*8* — туфы, *9* — туфобрекчии, *10* — лавы, *11* — породы купола кварцевых порфиров, *12* — спекшиеся туфы и игнимбриты).

Физико-химические особенности гидротермального изменения пород, связанного с альбитовой стадией минерализации

Несмотря на различия, свойственные гидротермальным изменениям альбитовой стадии в породах разного состава, есть особенности, характерные для этого процесса в целом.

Прежде всего, вторичные минералы альбитовой стадии и в андезитах, и в кислых эффузивах имеют приктически одинаковые температуры образования. В прозрачных шлифах наблюдались сотни газово-жидких включений в новообразованных альбите, кальците I, кварце, флюорите I и апатите, характеризовавшихся одним и тем же соотношением газовой и жидкой фаз. Величина газового пузырька в них везде составляет 20—30% объема включений, что примерно соответствует температурам гомогенизации их в 210—240° С [3].

Конкретные измерения температуры гомогенизации включений в новообразованном кальците I из ореола гидротермального изменения дацитов дали величины от 228 до 239° С (8 определений), в кальците I из ореолов изменения кислых эффузивов — от 230 до 237° С (11 определений). Гомогенизация относительно крупных двухфазных включений в бесцветном альбите из ореолов изменения кислых пород произошла в узком интервале температур: 232—238° С (5 определений), во флюорите I — в интервале 200—222° С (7 определений).

Декрепитация газово-жидких включений в мономинеральных фракциях вторичных минералов начинается при температуре 180—240° С (рис. 55), причем кварц и пирит I с низкой температурой начала декрепитации (180 и 200° С) выделены из пород, взятых в верхах месторождения.

Температуры гомогенизации и декрепитации включений во вторичных минералах идеально совпадают с температурами гомогенизации и декрепитации минералов альбитовой стадии — кальцита, флюорита, апатита, пирита, выполняющих жильные трещины.

Вторая особенность заключается в том, что гидротермальные изменения альбитовой стадии привели к существенным преобразованиям минералогического состава всех затронутых ими пород и к изменению химического состава последних. Это указывает на то, что растворы альбитовой стадии, по крайней мере перед началом взаимодействия с породами, были неравновесны по отношению и к андезитам (гранитам), и к базальным туфопесчаникам Третьей свиты, и к кислым эффузивно-пирокластическим породам. По-видимому, равновесие между растворами и породами не достигалось и к концу альбитовой стадии, об этом свидетельствуют сохранение значительных количеств первичных (в том числе и наименее устойчивых) породообра-

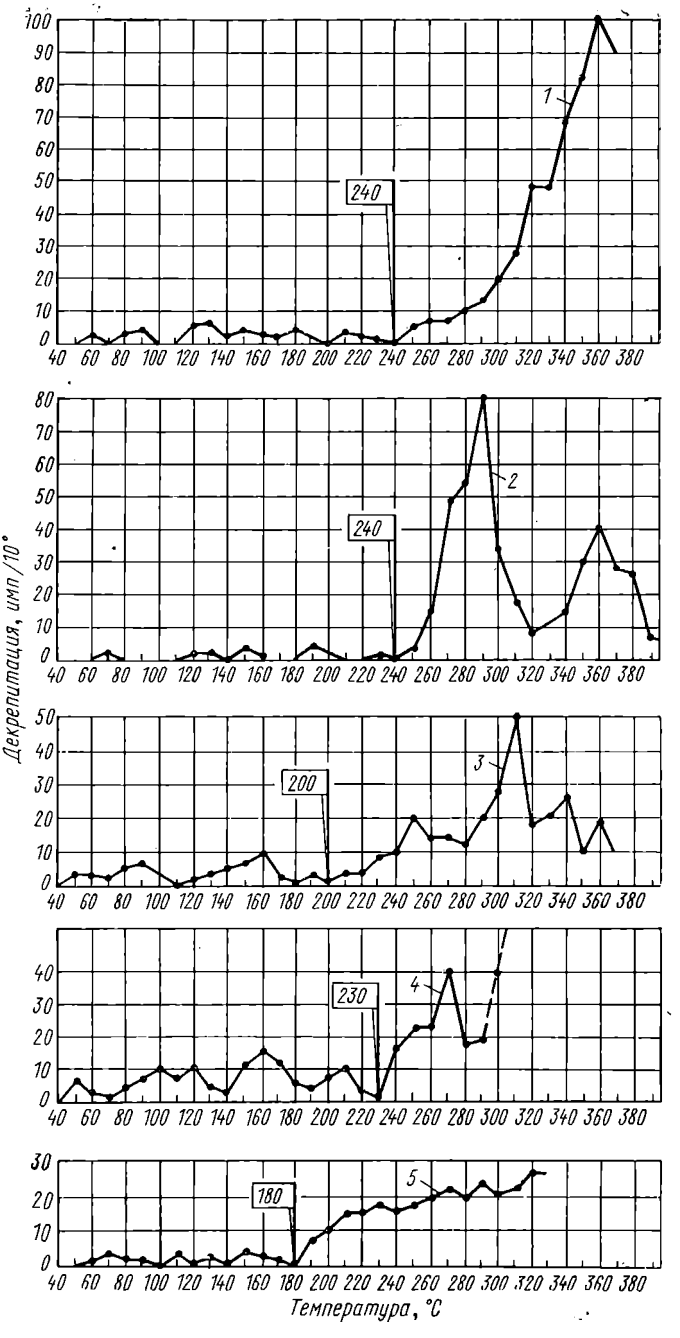
зующих минералов даже во внутренних частях ореолов изменения пород, отсутствие зональности этих ореолов, пространственное совмещение неравновесных парагенезисов.

Третья особенность: в течение альбитовой стадии региональное послойное нарушение, проходящее по верхнему контакту Первой (андезитовой) свиты, и серии вертикальных трещин (рассекающих кислые эффузивы, андезиты и частью опускающиеся в граниты) сообщались друг с другом, и растворы, заполнявшие их, представляли собой единую гидродинамическую систему. Об этом говорит одинаковый характер гидротермальных изменений пород около послойного нарушения и около секущих вертикальных трещин, а также общее уменьшение интенсивности изменений (вдоль секущих трещин) вверх и вниз, по мере удаления от послойного нарушения.

В пользу этого свидетельствуют и признаки миграции компонентов в этой гидродинамической системе из одной породы (из одной свиты) в другую.

Так, например, в андезитах, и особенно в базальных туфопесчаниках Третьей свиты, наблюдается разрушение плагиоклаза, темноцветных минералов и апатита, при котором в раствор поступали натрий, магний, железо и фосфор, и в то же время в кислых эффузивах Третьей свиты происходит замещение К-полевого шпата альбитом и образование хлорита и апатита, при которых из раствора отлагаются те же натрий, железо, магний и фосфор *. При этом интенсивность обоих процессов убывает по мере удаления от послойного нарушения, от контакта андезитов и кислых эффузивов. Логично предположить, что эти оба явления взаимосвязаны. Точно так же мы можем видеть, что энергичное растворение карбонатов в богатом ими базальном туфопесчанике сопровождается отложением кальцита I в лежащих выше кислых эффузивно-пирокластических породах и в лежащих ниже андезитах. При этом интенсивность карбонатизации тех и других пород падает по мере удаления от контакта с туфопесчаниками. С другой стороны, замещение К-полевого шпата альбитом и вызванное этим поступление калия в раствор, особенно интенсивное в низах разреза кислых пород Третьей свиты, сопровождается образованием вторичного К-полевого шпата и гидробиотита, связывающих калий из растворов, ниже в верхах андезитовой свиты и в туфопесчаниках. По сути дела, только для одного перемещаемого компонента — сероводорода — мы не имеем прямых данных об извлечении его где-либо, об источнике его. Но если учесть, что карбонатные прослои в базальных туфопесчаниках содержат органическое вещество и, как большинство пород этого типа, отличаются, очевидно, повышенным содержанием

* Анализы пород из средних зон ореолов альбитизации, где происходит образование вторичного хлорита и связывание железа и магния, в табл. 13 не приведены.


Декрепитация, имп/10°
Температура, °С
1
2
3
4
5
240
240
200
230
180

сероводорода, для него можно предположить тот же источник и те же миграционные пути, что и для компонентов самого карбоната — кальция и CO_2.

Если это так, то разнонаправленная миграция кальция, углекислоты и S^{II} вверх и вниз от толщи базальных туфопесчаников (или, что вернее, вверх и вниз от послойного нарушения) и встречная миграция натрия, железа и фосфора (вверх) и калия (вниз) *, как и отсутствие признаков заметного перемещения растворов (нет признаков «подпруживания», «экранирования» их малопроницаемыми породами) вверх и вниз от послойного нарушения, свидетельствуют, что наиболее вероятным механизмом, обеспечившим такое перемещение компонентов, должна была явиться не миграция их вместе с растворителем, а диффузия компонентов в малоподвижном растворе.

Наконец, четвертая особенность: растворение кальцита туфопесчаников вдоль послойного нарушения и, наоборот, отложение кальцита (и пирита) выше него (в кислых эффузивах) и ниже (в андезитах) свидетельствуют о том, что в послойном нарушении растворы альбитовой стадии отличались относительно низкими значениями pH и что щелочность растворов и в андезитах и в кислых эффузивах повышалась, особенно к концу процесса гидротермального изменения пород, так как кальцит (и пирит) является одним из наиболее поздних вторичных минералов.

Расчеты реакций замещения, идущих в андезитах, показывают, что многие из них действительно вели к увеличению щелочности реагирующего с породами раствора. Таковы, например, реакции последовательных минеральных превращений, происходящих при изменении биотита в андезитах:

биотит → хлорит → (гидробиотит) → мусковит.

Первая ступень этих превращений (без привноса компонентов извне) представляет собой замену слоя из катионов K^+, связывающего пакеты кремнекислородных тетраэдров в биотите, на

* Возможно, происходила нисходящая миграция и кремнезема, так как повышение содержания SiO_2 во внутренних зонах изменения дацитов (и вблизи послойного нарушения) далеко не всегда сопровождается (и обеспечивается перераспределением SiO_2 этих пород.

Рис. 55. Кривые декрепитации газово-жидких включений в мономинеральных фракциях некоторых вторичных минералов альбитовой стадии из ореолов околожильного изменения пород. В выделенную из измененных пород фракцию кварца входят: вторичный кварц альбитовой стадии (начало декрепитации его отмечено флажком), перекристаллизованный кварц предыдущей стадии (давший более или менее четкие новые максимумы декрепитации при температурах около 320° С) и первичный породообразующий кварц:
1 — альбит; *2, 3* — кварц; *4* — кальцит из жеоды; *5* — вкрапленный пирит.

бруситовый связующий слой хлоритов без нарушения алюмосиликатного каркаса [89]:

$$2KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 10H_2O \rightarrow Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8 + Mg^{2+} + 3H_4SiO_4^* + 2K^+ + 4OH^-. \quad (8.1)$$

Замещение хлорита мусковитом (замена бруситового связующего слоя ионами K^+ и одновременно бруситоподобной прокладки между слоями тетраэдров на гиббситоподобную) также генерирует в раствор OH^--ионы:

$$3Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8 + 2K^+ + 10H_2O \rightarrow 2KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 15Mg^{2+} + 3H_4SiO_4^* + 28OH^-. \quad (8.2)$$

Увеличение щелочности в ходе подобных реакций ведет к диссоциации привносимых H_2CO_3 и HCO_3^- и тем самым создает возможность отложения кальцита и замещения им других минералов, в частности, эпидота (вместе с серицитом):

$$Ca_2Al_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH) + K^+ + 2CO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + CaCO_3 + 3OH^-. \quad (8.3)$$

В кристаллической структуре эпидота изолированные радикалы $[SiO_4]^{4-}$ и $[Si_2O_7]^{6-}$ связаны цепочками алюмокислородных группировок, в которых алюминий находится в шестерной координации [89]. При замещении его серицитом происходит «полимеризация» изолированных кремнекислородных радикалов с образованием листов тетраэдров; переход части алюминия в четверную координацию при этом ведет к «освобождению» части связанного с ним кислорода, который, поступая в раствор, соединяется с H^+-ионами, образуя гидроксильные группировки. Локальное повышение щелочности в местах, где протекает это замещение, создает благоприятные условия для отложения здесь же и кальцита.

Преобразование плагиоклаза (олигоклаза) андезитов в агрегат серицита, альбита и эпидота схематически можно описать уравнением

$$12[0{,}75NaAlSi_3O_8 \cdot 0{,}25CaAl_2Si_2O_8] + K^+ + 2H_2O \rightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 9NaAlSi_3O_8 + Ca_2Al_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH) + Ca^{2+} + OH^-, \quad (8.4)$$

в котором отражена устойчивость альбитовой и неустойчивость анортитовой молекул плагиоклаза (выше говорилось о сохра-

* Освобождающийся кремнезем, по-видимому, расходуется на образование эпидота и кварца, часто являющихся побочными продуктами рассматриваемых реакций.

нении внешних альбитовых кайм вкрапленников плагиоклаза при этом замещении).

Уравнение реакции замещения плагиоклаза андезитов К-полевым шпатом, серицитом и кварцем (наблюдаемого близ послойного нарушения) может быть записано так:

$$4\,[0{,}75NaAlSi_3O_8 \cdot 0{,}25CaAl_2Si_2O_8] + 2K^+ + 2H_2O \rightarrow KAlSi_3O_8 + \\ + KAl\,[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2SiO_2 + 2Na^+ + Ca^{2+} + 2OH^-. \quad (8.5)$$

Термодинамический расчет * дает уравнение для определения свободной энергии этой реакции:

$$\Delta G_T^0 = -21060 - 204{,}29T + 33{,}99T \ln T + 94{,}23 \cdot 10^{-3}T^2,$$

из которого находим константу равновесия ее для 200° С:

$$K = \frac{a^2_{Na^+} \cdot a_{Ca^{2+}} \cdot a^2_{OH^-}}{a^2_{K^+}} = 10^{-3,21}.$$

Приняв для a_{Ca^+} какие-либо реальные для природных условий значения (например, 0,1 и 1 *М*), находим зависимость между соотношением активностей натрия и калия и щелочностью среды для данного равновесия (рис. 56). Это соотношение a_{Na^+}/a_{K^+}, весьма высокое в целом, уменьшается по мере роста pH или по мере роста активности Ca^{2+}. Таким образом, замещение плагиоклаза К-минералами, наблюдаемое в верхах андезитовой толщи, происходит при активностях K^+, значительно меньших, чем активность Na^+. Этот вывод соответствует наблюдениям Уайта и Феннера [96] над изменениями горных пород горячими источниками Новой Зеландии и Иелустонского парка, где плагиоклаз активно замещается К-полевым шпатом под воздействием растворов с температурой 200—250° С и концентрацией калия, составляющей 3—10 мол. % суммы $[Na^+ + K^+]$.

Источником калия для рассмотренных реакций в значительной мере являлись, как уже говорилось, лежащие над андезитами кислые породы Третьей свиты. Частично калий извлекался и из разрушавшихся здесь, в самих андезитах, биотита и плагиоклаза; содержание калия в последнем может достигать 1% [34, 97]. Экспериментально было показано [34], что этот калий является причиной образования серицита при действии на альбит чистой горячей воды.

В пределах кислых эффузивов Третьей свиты главнейшее из минеральных преобразований — замещение К-полевого шпата альбитом — не вызывает изменения щелочности раствора:

$$KAlSi_3O_8 + Na^+ \rightarrow NaAlSi_3O_8 + K^+. \quad (8.6)$$

---

* При расчетах использовались данные, приведенные в справочнике термодинамических констант [31], и последние данные по энтальпии альбита и микроклина [95].

Свободная энергия этой реакции при разных температурах вычисляется по уравнению

$$\Delta G_T^0 = 9072 - 62{,}96T + 7{,}56T \ln T + 7{,}05 \cdot 10^{-3} T_2,$$

и при 200° С константа равновесия реакции составляет

$$K = \frac{a_{K^+}}{a_{Na^+}} = 10^{-1.33}.$$

Следовательно, образование альбита по К-полевому шпату, при температурах около 200° С может происходить только в

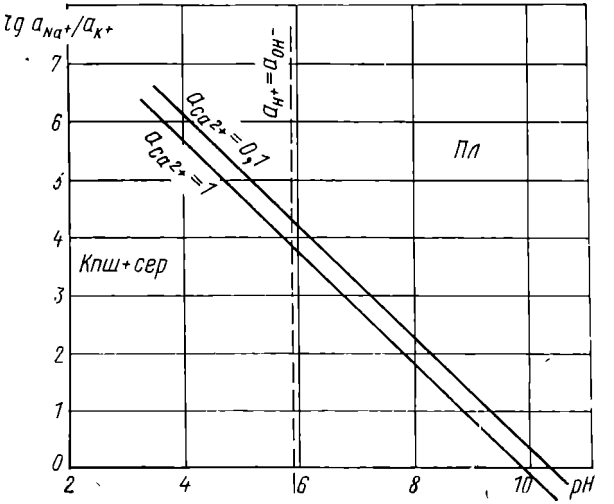


Рис. 56. Равновесия между плагиоклазом (пл) и К-полевым шпатом и серицитом (кпш+сер) в присутствии кварца при разной активности кальция (t=200° С).

гом случае, если активность натрия в воздействующих на породу растворах более чем в 20 раз превышает активность калия. Этот вывод находится в соответствии с экспериментальными результатами, касающимися этого равновесия [98—103], а также с наблюдениями за природными процессами, при которых в современных условиях возникает адуляр. На месторождении Вайракей (Новая Зеландия) кристаллы ортоклаза, опущенные в скважину с раствором, где $[N^+]:[K^+]$ составляло 13 : 1, остались неизмененными до глубины 1000 *м* в интервале температур 100—295° С [21]. Образование адуляра под воздействием современных карбонатно-хлоридно-сульфатных растворов с температурой 100—270° С происходит при активностях Na^+, в 15—30 раз превышающих активность K^+ [21, 96].

Другие реакции, идущие в кислых породах, генерируют OH^--ионы в раствор, реагирующий с ними, и тем самым повышают его щелочность. Таковы реакции замещения К-полевого шпата серицитом или каолинитом, уже рассматривавшиеся нами ранее, и реакции замещения вторичного альбита более поздним серицитом, биотита — мусковитом. Два последних замещения имеет смысл рассмотреть подробнее.

Реакция развития мусковита (серицита) по альбиту

$$3NaAlSi_3O_8 + K^+ + 2H_2O \rightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 6SiO_2 + \\ + 3Na^+ + 2OH^-. \quad (8.7)$$

принципиально не отличается от хорошо изученной реакции образования мусковита по К-полевому шпату; по существу, здесь добавляется только обмен щелочами. Термодинамический расчет приводит к следующей зависимости свободной энергии этой реакции от температуры:

$$\Delta G_T^0 = 22{,}523 - 366{,}57T + 56{,}21T \ln T + 55{,}06 \cdot 10^{-3}T^2;$$

для 200° С $\Delta G_T^0 = +7{,}888$ *ккал/моль*, откуда константа равновесия реакции

$$K = \frac{a^3_{Na^+} a^2_{OH^-}}{a_{K^+}} = 10^{-3.64}.$$

Графическое изображение этого равновесия и равновесия К-полевой шпат $\rightleftarrows$ альбит для 200° С приведено на рис. 57: замещение альбита мусковитом (при реально возможных активностях Na^+ и K^+ в природных гидротермах) происходит в щелочной среде и сопровождается дальнейшим повышением щелочности реагирующего раствора (общая эволюция его показана стрелкой).

Для расчета равновесия биотит $\rightleftarrows$ мусковит можно воспользоваться термодинамическими данными по фтор-флогопиту [31], так как для биотита они пока отсутствуют; если в них ввести поправку на замену фтора гидроксилом, эти данные приобретают следующие значения:

$$\Delta H^0_{f298} = 1475{,}5 \text{ ккал/моль}; \ \Delta G^0_{f298} = -1393{,}0 \text{ ккал/моль};$$

$$\bar{S}^0_{298} = 77{,}3 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}; \ C^0_p = 96{,}97 + 30{,}44 \cdot 10^{-3}T.$$

Полагая, что термодинамические константы биотита не отличаются существенно от констант гидроксил-флогопита, и используя константы для мусковита и растворимых форм алюминия и магния, можно составить ряд уравнений, позволяющих проанализировать зависимость равновесия биотит $\rightleftarrows$ мусковит

от температуры, pH и соотношения активностей магния и алюминия:

$$KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2Al^{3+} = KAl[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 3Mg^{2+}, \quad (8.8)$$

$$\Delta G_T^0 = -20354 - 67{,}7T - 0{,}59T\ln T + 7\cdot 10^{-3}T^2, \quad K = \frac{a^3_{Mg^{2+}}}{a^2_{Al^{3+}}};$$

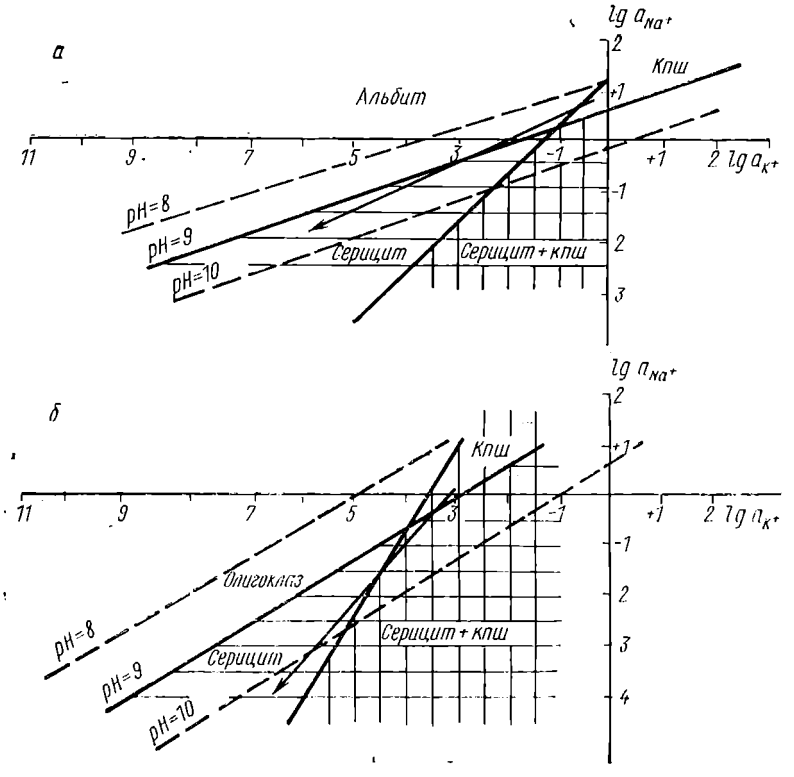


Рис. 57. Поля устойчивости К-полевого шпата, серицита и кислых плагиоклазов (*а* — альбита; *б* — олигоклаза) в зависимости от активности натрия и калия и величины pH при 200° С (стрелками показана наблюдавшаяся последовательность минеральных превращений); $a_{Ca^{2+}} = 10^{-1}$ *М*.

$$KMg[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2Al(OH)_2^+ = KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 3Mg^{2+} + 4OH^-, \quad (8.9)$$

$$\Delta G_T^0 = 14047 - 85{,}4T - 0{,}59T\ln T + 290{,}6\cdot 10^{-3}T^2,$$

$$K = \frac{a^3_{Mg^{2+}} a^4_{OH^-}}{a^2_{Al(OH)^+_2}};$$

$$KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2Al(OH)_3 = KAl[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 3Mg^{+2} + 6OH^-, \quad (8.10)$$

$$\Delta G^0_T = 24612 - 136{,}3T - 0{,}59T \ln T + 515 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$K = \frac{a^3_{Mg^{2+}} a^6_{OH^-}}{a^2_{Al(OH)_3}};$$

$$KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2AlO^-_2 + 4H_2O = KAl_2[AlSi_3O_{10}] + 3Mg^{2+} + 8OH^-, \quad (8.11)$$

$$\Delta G^0_T = 52321 - 582{,}2T + 74{,}41T \ln T + 466{,}7 \cdot 10^{-3}T^2,$$

$$K = \frac{a^3_{Mg^{2+}} a^8_{OH^-}}{a^2_{AlO^-_2}}.$$

Рассчитанные по этим уравнениям значения констант приведены в табл. 14.

Таблица 14

Логарифмы констант реакций (8.8)—(8.11) при разных температурах

t, °C	Реакции			
	(8.8)	(8.9)	(8.10)	(8.11)
100	+26,8	—12,5	25,6	33,45
200	+24,1	—17,0	—37,0	—41,0
300	+22,3	—22,2	—45,7	—49,8

На рис. 58. показаны кривые равновесия биотит $\rightleftarrows$ мусковит, построенные по этим константам: из них следует, что устойчивость биотита возрастает с увеличением pH, активности Mg^{2+} и температуры.

Уравнения реакций и наклон кривых свидетельствуют о том, что при развитии мусковита по биотиту, осуществляемому за счет привноса глинозема к месту реакции (т. е. за счет местного уменьшения отношения $a^3_{Mg^{2+}}/a^2_{Al_{общ}}$), происходит подщелачивание реагирующих с биотитом растворов. Поступающий в раствор при этом замещении магний будет постепенно увеличивать отношение $a^3_{Mg^{2+}}/a^2_{Al_{общ}}$ и тем самым постепенно замедлять течение этой реакции; когда отношение активностей Mg^{2+}

и $Al_{общ}$ достигнет равновесного значения, замещение биотита мусковитом прекратится. Таким образом, интенсивность замещения и степень подщелачивания растворов, обусловливаемая им, будут определяться в данном случае главным образом количеством поступающего глинозема, источником которого, по всей вероятности, являются разрушающиеся полевые шпаты.

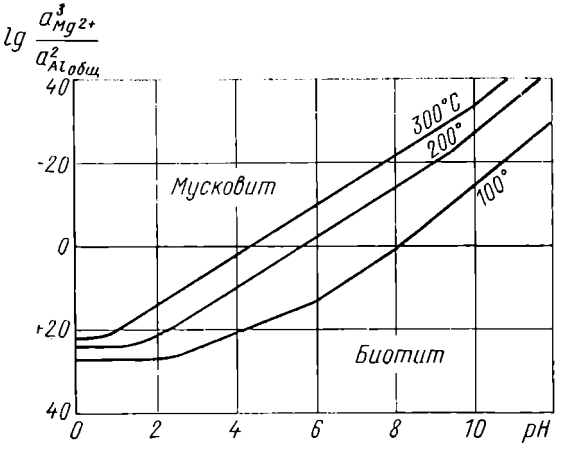


Рис. 58. Равновесия между биотитом и мусковитом в зависимости от pH и соотношения активностей Mg^{2+} и $Al_{общ}$ при разных температурах.

Постепенное увеличение щелочности растворов альбитовой стадии за счет взаимодействия их с кислыми породами Третьей свиты (так же как и с андезитами Первой свиты) приводило к росту диссоциации углекислоты и сероводорода, привносимых растворами в пределы этих свит, и тем самым создавало условия для образования кальцита и сульфидов (пирита) в ореолах изменения пород, связанных с данной стадией.

ГЛАВА 9

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД, СВЯЗАННЫЕ С НАСТУРАНОВОЙ СТАДИЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Жилы настурановой стадии развиты преимущественно в пределах кислых эффузивно-пирокластических пород Третьей свиты, а настуран в этих жилах — только среди пород Третьей свиты. Поэтому околожильные изменения, связанные с этой стадией, наиболее детально изучены также в кислых породах Третьей свиты.

В нижележащих породах — базальных конгломератах и туфопесчаниках Третьей свиты и в андезитах и дацитах Первой

свиты — гидротермальные изменения настурановой стадии, наблюдались около «сухих» трещин, являющихся продолжением вниз некоторых кальцито-настурановых жил, и вокруг сравнительно редких жил, выполненных кальцитом и флюоритом настурановой стадии *.

Среди туфопесчаников в таких случаях наблюдалось, так же, как и в течение альбитовой стадии, интенсивное растворение карбонатного цемента. Уменьшение общего количества карбоната в этих породах, показанное в табл. 10, является суммарным эффектом обеих стадий (другие минеральные преобразования были описаны выше, см. стр. 128); следует отметить устойчивость кварца здесь, отличающую эти изменения от изменений кислых пород.

Вокруг жил настурановой стадии в зоне послойного дробления андезитов становятся неустойчивыми многие новообразования альбитовой стадии. Вторичный альбит окрашивается окислами железа и приобретает красный цвет. Позже этот уже покрасневший альбит, а также хлорит I (замещавший биотит), кальцит I, К-полевой шпат (образованный в альбитовую стадию и первичный) и пирит I замещаются тонкочешуйчатым агрегатом слюдистых и, очевидно, гидрослюдистых минералов, среди которых надежно диагностируется только серицит (но есть и отличные от серицита минеральные фазы), а также окислами железа.

Как говорилось выше, изменения андезитов в течение альбитовой стадии сопровождались последовательным увеличением щелочности реагировавшего с ними раствора, и последние по времени новообразования этой стадии — хлорит, кальцит, пирит (как и альбит и К-полевой шпат) — устойчивы в относительно щелочной среде.

Образование серицитового агрегата за счет именно этих минералов говорит о появлении новых растворов, более кислых, чем равновесный с хлоритом I, кальцитом I и полевыми шпатами раствор конца альбитовой стадии.

Особенно бросается в глаза интенсивное окисление пирита I в зоне послойного дробления андезитов. Иногда наблюдается полное выщелачивание пирита с образованием кубических пустот растворения. Чаще возникают псевдоморфозы окислов

---

* Такие жилы настурановой стадии, не содержащие урановых минералов, очевидно, не столь уж редки в андезитах и туфопесчаниках. Все дело в том, что макроскопически их трудно отличить от более ранних жил того же состава. Поэтому мы изучали гидротермальные изменения андезитов и туфопесчаников, связанные с настурановой стадией, только около тех немногих жил, где принадлежность кальцита или флюорита к этой стадии подтверждена была термометрическими исследованиями — массовой визуальной оценкой соотношения фаз в газово-жидких включениях либо непосредственным измерением температуры гомогенизации последних.

железа по пириту. Мощность зоны полного окисления пирита в верхах Первой свиты под послойным нарушением составляет не менее 20 *м*.

Средние и нижние горизонты Первой андезит-дацитовой свиты и граниты основания депрессии подобными изменениями не затронуты. В них полностью отсутствует и жильная минерализация настурановой стадии. Другими словами, явных следов движения растворов настурановой стадии в породах, лежащих ниже послойной зоны дробления андезитов, не наблюдается.

В кислых породах Третьей свиты гидротермальные изменения вокруг настурановых жил изучались в разных частях месторождения [2, 13—16]. При этом на верхних горизонтах месторождения около рудных жил отмечалось лишь интенсивное покраснение пород, накладывающееся на их же альбитизацию; и покраснение и альбитизация описывались как изменения настурановой стадии. Позже на средних и нижних горизонтах было установлено более сложное строение ореола изменений, связанных с образованием рудных (настурановых) жил; здесь «из околожильных изменений макроскопически отчетливо выделяется только самая внутренняя зона — зона гидротермальной аргиллизации, а также покраснение пород...» [16]. Кроме того, указывалось, что отчетливое покраснение накладывается на зоны окварцевания и альбитизации пород, «которые нельзя отличить по внешнему облику от неизмененных пород»; эти две последние зоны (зона окварцевания «... развита не всегда и проявлена менее отчетливо...») также отнесены были к изменениям настурановой стадии.

При предыдущих исследованиях, когда были доступны для изучения в основном верхние и средние части месторождения, не были известны ни минерализация, ни околожильные изменения более ранних, чем настурановая, стадий. И поскольку в жильных трещинах отмечалась минерализация лишь одной (рудной) стадии, постольку и все гидротермальные изменения вокруг этих жильных трещин (за исключением широких ореолов очень слабой площадной серицитизации и аргиллизации *) считались следствием одной настурановой стадии.

Исследования, проведенные нами в последние годы, позволили, с одной стороны, выделить среди общего комплекса изменений пород процессы (и их продукты), связанные с разными стадиями минерализации; в частности, они заставили нас отнести альбитизацию пород не к настурановой, а к альбитовой стадии гидротермального процесса. С другой стороны, наши

---

* Прежде эти изменения относились к фумарольно-сольфатарным площадным изменениям [14, 15, 104]; выше было показано, что такая серицитизация и каолинизация пород, так же как и более интенсивная альбитизация, связана со второй стадией гидротермального процесса (см. стр. 121).

исследования позволили уточнить строение ореолов изменения пород, связанных с настурановой стадией, и показать, что зона гидротермальной аргиллизации не является в них самой внутренней.

В кислых эффузивах гидротермальные изменения, связанные с настурановой стадией, всегда накладываются на изменение предыдущих стадий (телескопируют изменения предыдущих стадий). Поэтому исходной средой для них всегда являлись эффузивно-пирокластические породы кислого состава, уже подвергшиеся ранее интенсивной альбитизации. Мощность изменений настурановой стадии, как правило, меньше мощности ореолов альбитизации и тем более ореолов перекристаллизации кислых эффузивов. Отчетливо видна зависимость между мощностью ореолов (а также интенсивностью преобразования пород в них) и физическими свойствами вмещающих пород: в относительно пористых и проницаемых туфовых породах мощность ореолов (в среднем 46 *см* в нижней половине месторождения) более чем в 2 раза больше, чем в плотных и малопроницаемых игнимбритах (в среднем менее 20 *см* в нижней половине месторождения).

Околожильные ореолы настурановой стадии отчетливо выделяются на фоне альбитизированных пород благодаря своей окраске, изменениям в них структуры и текстуры и уменьшению прочности (твердости) пород. В этих ореолах макроскопически различимы несколько зон: зона покраснения альбитизированных пород (внешняя), зона осветления и размягчения (средняя), зона потемнения — позеленения пород (внутренняя) * и зона импрегнации пород рудными минералами, иногда совмещенная с зоной позеленения, но часто и обособляющаяся от нее и располагающаяся непосредственно у контактов рудных жил.

Петрографическое изучение ореолов изменения пород показало, что четвертая метасоматическая зона, непосредственно у зальбандов рудных жил наблюдается довольно часто. Мощность ее очень невелика и непостоянна, внешняя граница — чрезвычайно прихотлива. Поэтому суть минеральных превращений, происходящих в этой зоне, мы описываем и анализируем отдельно, но провести точный подсчет соотношений минералов в ней мы не смогли; новообразования обеих внутренних зон регистрировались нами вместе.

В табл. 15 приведены средние содержания (в скобках — пределы их колебания) главнейших минералов в каждой из макроскопически выделяемых зон; таблица составлена по результатам определения минералогического состава измененных

---

* В особых случаях (см. стр. 203) зоны позеленения и развития рудных минералов меняют свое положение в общей метасоматической колонке околорудных изменений пород.

Таблица 15

Распределение новообразований настурановой стадии и остаточных альбита и кварца в ореолах околожильного изменения альбитизированных кислых эффузивов*, об. %

Минерал	Зоны околожильных ореолов		
	внутренние	средняя	внешняя
Окислы железа	~6 (4—8)	~5 (4—6)	~4 (0,3—10)
Монтмориллонит	8 (0—25)	23 (1—75)	1 (0—18)
Каолинит	2 (0—10)	6 (0—40)	0,5 (0—3)
Хлорит	17 (6—40)	3 (0—11)	1 (0—3)
Кальцит	17 (0—48)	7 (0—18)	3,5 (0—14)**
Канкринит	6 (0—58)	0,5 (0—5)	0
Пирит	6 (0—28)***	2 (0—11)	1 (0—6)
Настуран	3 (0—20)***	Следы	0
Альбит	29 (0—66)	50 (12—77)	62 (24—82)
Кварц	0	8 (0—35)	20 (0—37)
Средняя мощность зон, *см*	1—2 (суммарная)	3—5	15—25

* Дано среднее содержание минералов в трех зонах, а в скобках — пределы колебаний этого содержания.

** Во внешней зоне не весь кальцит относится к новообразованиям настурановой стадии; здесь сохраняется и часть кальцита предшествующей стадии. В таблице указано суммарное содержание того и другого.

*** Новообразование четвертой призальбандовой зоны. Содержание дано в расчете на всю суммарную мощность двух внутренних зон (на 1—2 *см*); в четвертой, приконтактовой зоне (мощностью в несколько миллиметров) содержание пирита и настурана часто достигает в сумме 80—90%.

пород в 80 разрезах нижней половины месторождения. Кроме вторичных минералов настурановой стадии здесь указаны альбит (новообразования предшествующей стадии) и кварц (суммарное содержание первичного, перекристаллизованного и отложенного в течение альбитовой стадии), содержание которых заметно изменяется в ореолах, окружающих настурановые жилы.

Как следует из табл. 15, для каждой из метасоматических зон характерно преимущественное развитие разных новообразований настурановой стадии. По этим, характерным для каждой зоны, новообразованиям мы и будем в дальнейшем называть метасоматические зоны (от внешней к внутренней): зона покраснения (развитие только окислов железа); зона аргиллизации (максимум развития глинистых минералов); зона хлоритизации и карбонатизации (максимум развития хлорита и кальцита); зона метасоматического развития рудных минералов и серицита (максимум развития настурана, сульфидов, серицита).

Метасоматические зоны и характерные для них вторичные минералы

Зона покраснения. Как показывает само название, характерной чертой внешней зоны гидротермальных изменений вмещающих пород является отчетливое окрашивание последних в красные цвета различных оттенков и разной интенсивности. Окрашивание это чрезвычайно избирательно: подавляющая масса красного пигмента локализуется в метасоматическом альбите предшествующей стадии минералообразования. Красящие частицы проникают в альбит вдоль микротрещин и плоскостей спайности в нем, от краев его зерен, импрегнируют отдельные зоны его полисинтетических двойников.

В несравненно меньшей степени покраснение затрагивает сохраняющиеся в породах зерна неальбитизированного плагиоклаза. Столь же малоинтенсивное, но часто наблюдаемое покраснение развивается по краевым частям выделений почти всех вторичных минералов предшествующей альбитовой стадии — кальциту, серициту, каолиниту. Ни в одном случае не наблюдалось покраснение кварца.

Интенсивность покраснения зависит поэтому не только от общей интенсивности гидротермального изменения пород, связанного с настурановой стадией, но и от степени их предшествующей альбитизации.

При слабом покраснении окрашиваются, как правило, только альбитизированные вкрапленники пород, альбитизированные обломки стекла и альбитизированные «пятна» (друзы) перекристаллизации, благодаря чему покраснением подчеркивается исходная * текстура и структура пород.

При покраснении средней интенсивности текстурно-структурные особенности пород по-прежнему сохраняются, но контраст в окраске различных текстурных элементов их исчезает, ибо красящий пигмент появляется при этом и в альбитизированной основной массе пород.

Наконец, при сильном покраснении вся порода приобретает равномерную яркую кирпично-красную или вишнево-красную окраску и исходные текстурно-структурные особенности ее полностью утрачиваются; такое окрашивание наблюдается лишь в зонах максимального проявления предшествующей альбитизации пород, на незначительном (до нескольких десятков сантиметров) удалении от жильных трещин. В табл. 15 указана средняя мощность только сильно- и среднепокрасневших пород.

Пигмент, обусловливающий покраснение породы, представлен мельчайшими (от 0,000 *n* до 0, *n* *мм*) полупрозрачными частицами с высоким показателем преломления, с красно-бурыми, оранжево-красными и янтарными рефлексами при косом

* Для настурановой стадии.

освещении и с такой же окраской в полупрозрачных (просвечивающихся) участках частиц. После нагревания до 350° С и выше окраска породы меняется с красной на черную, что свидетельствует о разрушении при этом красно-бурого пигмента. Для зон покраснения характерно увеличение содержания Fe_2O_3 в среднем на 0,3% при слабом покраснении, на 1,2% при среднем и на 7% при сильном. Совокупность всех этих фактов позволяет считать, что «красителем» пород в зонах покраснения являются окислы железа типа гетита и гидрогетита (другими исследователями эти окислы железа определены как гематит).

Морфология выделений окислов железа чаще всего идентична морфологии тех пустот, которыми «насыщен» метасоматический альбит, поскольку большая часть окислов отлагалась именно в этих пустотах, частично или полностью заполняя их*. Реже наблюдаются и собственные формы окислов железа — призматические и игольчатые метакристаллы их (в частности, агрегатами таких метакристаллов замещаются образованные ранее, в течение альбитовой стадии, кубы пирита I).

Зона аргиллизации. Измененные породы выглядят в зоне аргиллизации по-разному. При слабом развитии аргиллизации породы теряют цвет, характерный для зон покраснения, приобретают светло-серую окраску (часто с красноватым или розоватым оттенком) и становятся менее прочными, чем в зоне покраснения. При средней интенсивности аргиллизации красный оттенок породы исчезает совсем; она становится светло-серой (до белой), рыхлой, легко «мнущейся» от удара молотка. Сильное изменение превращает породу в рыхлую, сыпучую белесую массу, которую можно отломить руками и разрезать ножом.

В зоне аргиллизации породы полностью утрачивают свои текстурно-структурные особенности, если они не были уже потеряны во внешней зоне при покраснении.

Вторичные минералы зоны аргиллизации — каолинит, монтмориллонит, гетит и гидрогетит — образуют тонкодисперсные агрегаты, тесно срастаются друг с другом и содержат большое количество мелких реликтов замещаемых ими минералов. Все это создает значительные трудности при диагностике вторичных минералов и при отборе их мономинеральных фракций для аналитический целей**.

---

* Некоторые исследователи [14—16] отмечали уже, что при покраснении увеличивается плотность альбитизированных пород.

** При отборе на анализ глинистых минералов неоценимая помощь была оказана Н. Н. Батыревой (ИГЕМ АН СССР). Значительный объем аналитических операций при диагностике вторичных минералов произведен дипломницей МГУ М. А. Погудиной. Анализы производились сотрудниками МГУ: рентгеноструктурный — Л. В. Петушковой, термический — Н. К. Власовой, снимки под электронным микроскопом — Н. Е. Сергеевой. Авторы выражают им свою искреннюю благодарность.

Каолинит настурановой стадии (мы называем его каолинит II) обычно образует мелкие гнезда, желваки размером до 1 *см*, представляющие собой агрегат мелких (со средним размером в сотые доли миллиметра) чешуек. Чешуйки бесцветны,

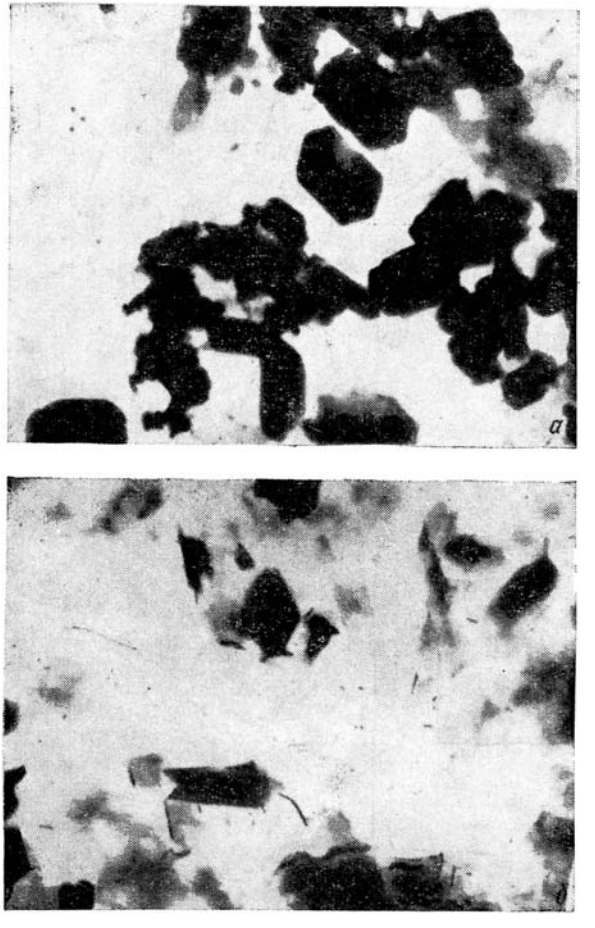


Рис. 59. Вторичные минералы зоны аргиллизации (электронный микроскоп):
а — каолинит (×6900); *б* — монтмориллонит (×1400).

изометричны; под электронным микроскопом четко видна гексагональная форма их (рис. 59). Нередки удлиненные и червеобразные выделения, слагающиеся стопками отдельных чешуек.

Показатель преломления чешуек выше, чем у кварца, и ниже, чем у серицита; в среднем он равен 1,55—1,56. Двупреломм-

ление низкое (цвета интерференции от темно-серых до серых): 0,006—0,007. Погасание удлиненных чешуек практически прямое, удлинение таких чешуек отрицательное. Термический анализ смеси (3 определения) вторичных слоистых минералов, выделенных отмучиванием, показывает присутствие в ней каолинита по характерным для него [94, 105] эндотермической

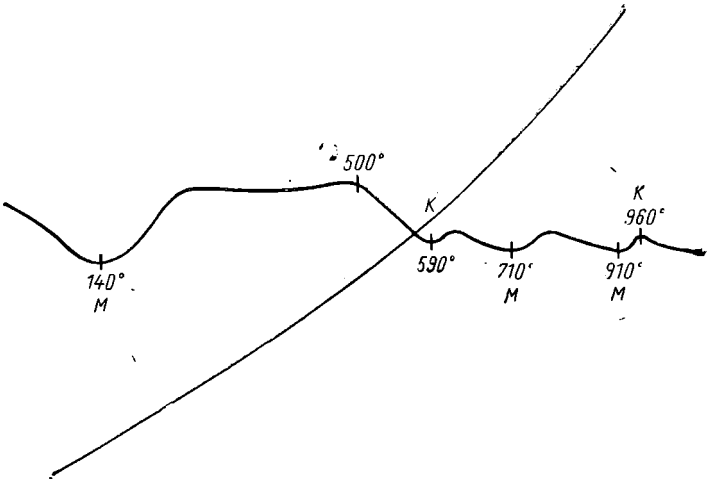


Рис. 60. Термограмма смеси каолинита и монтмориллонита:
(*к* — пики, характерные для каолинита, *м* — то же, для монтмориллонита).

остановке при 590° С и экзотермическому пику при 960° С (рис. 60). Рентгеноструктурный анализ таких смесей также подтверждает наличие каолинита во всех 10 пробах аргиллизированных пород, изучавшихся этим методом (табл. 16).

Каолинит II замещает главным образом вкрапленники кислых пород и в первую очередь вкрапленники кварца. Нередко каолинит II образует полные псевдоморфозы по кварцу, идеально сохраняющие форму последнего, даже тогда, когда зерна других минералов вокруг кварцевого вкрапленника только начинают замещаться глинистыми минералами (рис. 61).

В меньшей степени подвержена замещению каолинитом основная масса пород.

По размерам выделений и оптическим свойствам каолинит II мало отличается от каолинита альбитовой стадии (каолинита I). Но по взаимоотношениям с другими минералами каолиниты разных стадий сравнительно легко отличить друг от друга. Каолинит I в небольших количествах развивается по К-полевому шпату (вместе с вторичным кварцем!) или заполняет пустоты в друзах перекристаллизации, совершенно не

Таблица 16

Результаты рентгеноструктурного анализа (d/n главнейших линий) проб аргиллизированных пород

318	318*	364	364*	375	375*	565	565*	294	294*	Эталоны [107]			
										монтмориллонит	каолинит	альбит	канкринит
15,40	17,12	15,78	16,99	14,70	16,80	15,48	16,67	15,13	16,55	15,3			
7,08	7,17	7,34	7,17	7,10		7,21	7,14	7,12	7,12		7,13		
6,35	6,40	6,54	6,35	6,35	6,11	6,42	6,37	6,48	6,32				
5,89			5,91	5,91		5,91	5,86		5,91				
5,54		5,14	5,60	5,54	5,56	5,61			5,59				
	4,64		4,62	4,93		4,66	4,64		4,62				4,61
4,50	4,48	4,52	4,48	4,44	4,47	4,41		4,48	4,48	4,46			
		4,26	4,24	4,23		4,27		4,26		4,50			
4,03	4,07	4,04	4,04	4,04	4,04	4,04	4,04	4,04	4,04			4,11	
3,84		3,94						3,85	3,76				
3,75	3,71	3,82	3,84	3,84	3,84	3,87	3,84						
3,65	3,61	3,68	3,70	3,70	3,80	3,67	3,61	3,64					3,61
3,56	3,52	3,52	3,49	3,56	3,61	3,69	3,50	3,56	3,53		3,57		
3,35		3,35	3,36	3,34	3,34	3,59	3,41	3,42	3,32				
						3,51	3,41	3,34					
							3,34						3,19
3,19	3,22	3,24	3,19	3,19	3,19	3,19	3,19		3,07				
3,03	3,08	3,04						3,19				3,21	
2,98	2,94	2,97	2,98	2,98	2,98	2,98	2,98	2,98	2,98			2,96	
2,92		2,93	2,92	2,93	2,93	2,95		2,94	2,92				
2,85	2,84				2,82	2,89	2,87		2,85				
	2,78				2,71	2,73	2,72		2,72				
	2,59				2,63	2,66			2,65				
	2,49				2,51	2,57			2,57	2,55			
					2,44								

* Анализ пробы проводили с этиленглиоксимом.

разъедая кристаллы кварца; каолинит I замещается более поздними минералами альбитовой стадии — серицитом I, кальцитом I, хлоритом I и кварцем, а также (при наложении изменений настурановой стадии) окрашивается и замещается окислами железа. Каолинит II избирательно замещает кварц и альбит; отмечены случаи пересечения и замещения им серицита I и реже кальцита I альбитовой стадии; выделение каолинита II всегда происходит после покраснения пород и всегда сопровождается образованием вокруг него ореола (каймы) осветления покрасненых пород.

Распределение каолинита I (ширина ореолов несколько метров, содержание везде меньше 1%) и каолинита II (узкая зона в 10—20 *см* от жил, содержания достигают местами 30—40%) описывается разными кривыми.

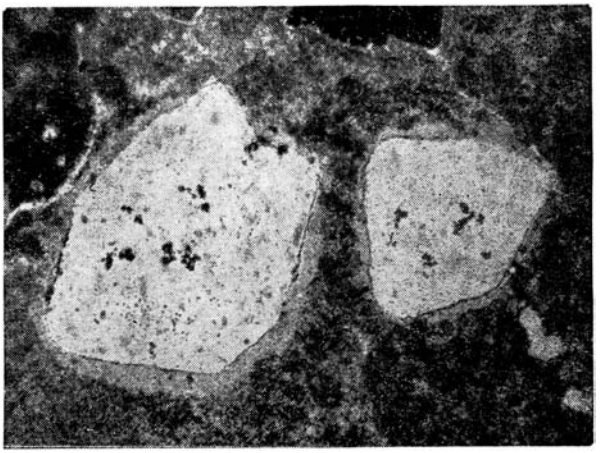


Рис. 61. Псевдоморфозы каолинита по вкрапленникам кварца и каймы осветления покрасненых пород вокруг них. В каолините — относительно крупные выделения перекристаллизованного гетита (прозрачный шлиф; ×40).

Наряду со сравнительно легко диагностируемым каолинитом II в зоне аргиллизации широко распространен другой слоистый силикат, оптические свойства которого не отличаются постоянством. Он образует тонкочешуйчатые агрегаты самой различной формы; средний размер отдельных чешуек колеблется от тысячных до сотых долей миллиметра. Цвет их разнообразен: встречаются бурые, буровато-зеленые, зеленоватые, желтоватые и бесцветные чешуйки; интенсивность окраски также изменчива, но, как правило, невысока. В редких случаях заметен слабый плеохроизм. Показатель преломления не по-

стоянен: бесцветные и слабоокрашенные разности в проходящем свете практически неотличимы от полевых шпатов и канадского бальзама; с усилением окраски увеличивается и показатель преломления вплоть до величин порядка 1,56—1,58. Двупреломление обычно не превышает 0,020 (желтые и белые цвета интерференции).

На термограммах смесей слоистых минералов из данной зоны четко фиксируются остановки при 140, 710 и 910° С, характерные для монтмориллонита (см. рис. 60).

Кривые нагревания этих смесей из наших проб практически полностью совпадают с кривой нагревания смеси из 1 части каолинита и 3—4 частей монтмориллонита [94]; такое соотношение между этими двумя минералами обычно наблюдается и в наших аргиллизированных породах. Рентгенометрический анализ смесей вторичных минералов во всех случаях дает характерные линии монтмориллонита (см. табл. 16); диагностика его подтверждена и электронографическими исследованиями (Б. Б. Звягин, ИГЕМ АН СССР). Под электронным микроскопом наблюдаются характерные для монтмориллонита частицы с размытыми контурами (рис. 59).

Судя по тому, что в большинстве случаев монтмориллонит из зон аргиллизации представлен бесцветными или слабо окрашенными разностями, содержание железа в нем сравнительно низко. Содержание натрия в пробах, где на долю монтмориллонита падает до 50—70% объема, составляет 6—9%. В. П. Фоминым (ИГЕМ АН СССР) был выполнен химический анализ смеси глинистых минералов, в которой преобладал монтмориллонит; пересчет его дает следующую формулу монтмориллонита:

$$Al_{2,44}Mg_{0,04}[Al_{1,75}Si_{2,25}O_{10}]OH_2 \cdot x_{0,33},$$

где обменным катионом (x), очевидно, является натрий.

Каолинит II и монтмориллонит часто наблюдается в срастаниях друг с другом, но в то же время подавляющая часть монтмориллонита развивается не по вкрапленникам породы, как каолинит II, а замещает альбитизированную основную массу их; избирательность развития того и другого минерала в ряде случаев позволяет различать следы первоначальных текстуры и структуры пород и в зонах аргиллизации.

Монтмориллонит начинал образовываться в зонах аргиллизации несколько позже каолинита II — псевдоморфозы каолинита II по вкрапленникам кварца пересекаются микропрожилками монтмориллонита, иногда они частично замещаются монтмориллонитом.

В агрегатах монтмориллонита, замещающего альбит, местами наблюдаются выделения гидрослюды с оптическими свойствами серицита. Среди глинистых минералов часто встре-

чаются призматические или игольчатые кристаллы и звездчатые сростки кристаллов гетита и гидрогетита (рис. 61) более крупных размеров (от сотых долей до 0,5 *мм*), чем в зоне покраснения. Обычно вокруг этих выделений гидроокислов железа наблюдаются ореолы осветления, очищения породы от тонкораспыленных гётита и гидрогётита, окрашивавших породы в красный цвет; по-видимому, более крупные кристаллы гидроокислов в этой зоне являются продуктами и собирательной перекристаллизации гетит-гидрогетитового пигмента покраснелых пород и дополнительного привноса окисного железа, фиксируемого химическими анализами аргиллизированных пород.

Зона хлоритизации — карбонатизации. Эта зона отличается от предыдущей прежде всего своим темно-зеленым цветом; породы этой зоны бурно вскипают при действии на них разбавленной HCl.

Главными новообразованиями зоны являются хлорит II и кальцит II; в подчиненных количествах, и лишь на отдельных участках встречены также канкринит и скаполит.

Хлорит II представлен тремя разностями, отличающимися друг от друга морфологическими особенностями и оптическими свойствами:

1) тонкочешуйчатый агрегат зеленого цвета с различными оттенками (синеватыми, буроватыми) и интенсивностью окраски, в относительно крупных чешуйках заметен плеохроизм; размер чешуек обычно около 0,00*n* *м*, показатель преломления 1,57—1,58, двупреломление низкое (часто с аномальными синими цветами интерференции); по совокупности свойств может быть отнесен к магнезиальным и магнезиально-железистым хлоритам типа пеннина;

2) розетковидный (сферолитовый) или чешуйчатый хлорит густо-зеленой и буровато-зеленой окраски с очень резким плеохроизмом (крестообразное изменение окраски от густо-зеленой или буро-зеленой до светлой соломенно-желтой, схема абсорбции $Np > Ng$ *), весьма совершенной спайностью, высоким показателем преломления (1,6—1,63) и высоким двупреломлением ($\leqslant 0{,}015$ с желтовато-белыми цветами интерференции); погасание — крестообразное для сферолитов и волнистое для отдельных чешуек, кресты угасания иногда обладают аномальными синими цветами интерференции.

Химический анализ такого хлорита, выполненный В. П. Фоминым (ИГЕМ АН СССР), дал следующий состав его: SiO_2 — 41,75%, TiO_2 — 0,30%, Al_2O_3 — 27,50%, Fe_2O_3 — 1,14%, FeO — 16,76%, CaO—3,30%, MgO—1,30%, MnO—0,55%. п. п. п.—5,20% ($\Sigma = 97{,}8\%$).

---

* Степень плеохроизма прямо связана с величиной двупреломления: при $Ng - Np = 0{,}012 - 0{,}015$ — сильный, при уменьшении $Ng - Np$ — ослабевает.

По совокупности изложенных сведений эта разность может быть идентифицирована с железистыми хлоритами типа корундофиллита-тюрингита [107, 108];

3) чешуйчатый слабоокрашенный голубовато-зеленый хлорит, иногда образующий микропрожилки, пересекающие другие разности хлорита; обладает низким преломлением и слабым плеохроизмом, низким двупреломлением (цвета интерференции темно-серые с аномальными синими); по оптическим свойствам является, очевидно, существенно-магнезиальной разностью типа серпентин-хлорита.

Между всеми тремя разностями хлорита II, и особенно между первой и второй, существует гамма взаимопереходов. Первые две разности, по-видимому, синхронны друг другу, третья начинала образовываться несколько позже, она мало распространена на месторождении.

Хлорит II интенсивно замещает выделения каолинита II и особенно часто монтмориллонита вдоль секущих микротрещин (образуя метасоматические прожилки) или от краев этих выделений (рис. 62, 63 и 65). Часто это замещение выражено очень неконтрастно — гнезда каолинита II приобретают зеленоватый оттенок, усиливающийся к краям гнезд или вдоль микротрещин; этот оттенок вызван образованием мельчайших чешуек хлорита на стыках чешуек каолинита, частичным или полным замещением чешуек каолинита хлоритом. Нередко таким способом возникают полные псевдоморфозы хлорита II по гнездам каолинита II.

Точно так же выглядит и замещение хлоритом II монтмориллонита. Поскольку это замещение протекает обычно интенсивнее, чем замещение каолинита II, и монтмориллонит более распространенный минерал, чем каолинит II, можно уверенно считать, что главная масса хлорита II в данной зоне образовалась именно путем замещения монтмориллонита.

В тех случаях, когда близ рудных жил в породах сохранялся вторичный серицит I (альбитовой стадии), хлорит II интенсивно замещает и его, причем замещение это происходит постепенно через промежуточные фазы с промежуточными же оптическими свойствами (близкими к свойствам гидробиотита): в начальные моменты замещения края выделений серицита приобретают зеленую окраску и плеохроизм, но сохраняют характерное для серицита двупреломление; по мере усиления интенсивности окраски двупреломление понижается до хлоритового.

Обычно хлорит II находится в тесном срастании с новообразованным кальцитом II настурановой стадии. В этой зоне часто можно наблюдать зеленый «кальцит» и «хлорит» с кальцитовым двупреломлением, оказывающиеся тонкими субграфическими срастаниями двух минералов, в которых преобладает то хлорит, то кальцит. Главная масса кальцита II образуется

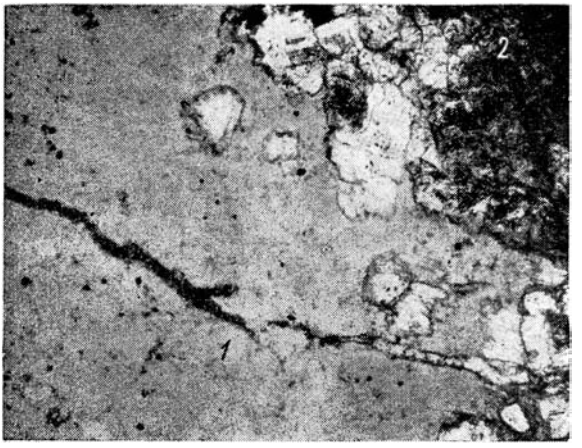


Рис. 62. Граница зон аргиллизации (*1*) и хлоритизации — карбонатизации (*2*). От зерен кальцита, замещающих глинистые минералы, отходит прожилок, секущий аргиллизированные породы (прозрачный шлиф; ×16).

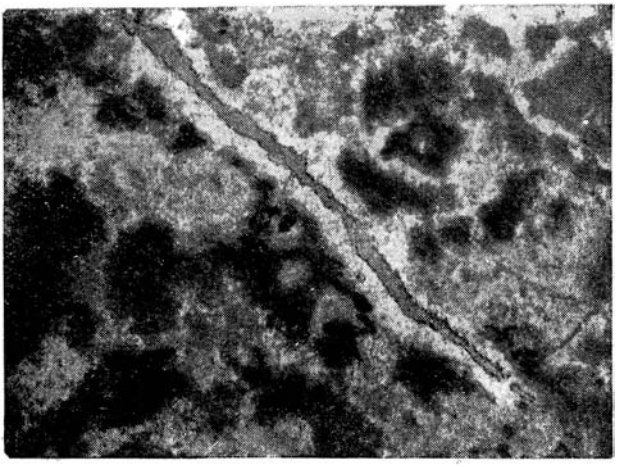


Рис. 63. Кайма осветления покраснелых пород вокруг прожилка хлорита (прозрачный шлиф; ×100).

путем замещения альбита (альбитизированных вкрапленников, кристаллокластов и основной массы), от кристаллов которого в кальците II нередко остаются группы разрозненных резорбированных реликтов одной оптической ориентировки. Реже замещается кальцитом II кварц (вкрапленников, гнезд перекристаллизации), а также каолинит II и монтмориллонит.

Микропрожилки, выполненные кальцитом II (с хлоритом II и без него), прослеживаются иногда от зоны хлоритизации во внешние зоны ореолов гидротермального изменения пород. В этом случае заметно пересечение ими и выделений глинистых минералов, и покрасневших кристаллов альбита, и выделений кальцита I. Кальцит II и кальцит I отличаются друг от друга своим отношением к альбиту и кварцу (кальцит I никогда не разъедает их, кальцит II интенсивно замещает), к покраснению (кальцит I сам окрашивается мелкодисперсными окислами железа; вокруг выделений и прожилков кальцита II, наоборот, всегда возникают каймы осветления покраснелых пород, каймы разрушения красного пигмента последних). Распределение того и другого кальцита в ореолах описывается разными кривыми (см. рис. 39), что также свидетельствует об их разновременности.

Канкринит диагностируется по весьма специфическим для него оптическим свойствам — низкому показателю преломления (отчетливо ниже канадского бальзама), очень высокому двупреломлению (до малиновых, ярко-синих цветов интерференции); он одноосен, оптически отрицателен. Диагностика подтверждена электронографическими исследованиями (Б. Б. Звягин, ИГЕМ АН СССР); рентгенометрическое изучение смесей вторичных минералов также показало в ряде проб наличие характерных линий канкринита (см. табл. 16).

Канкринит развивается по альбиту, причем в первую очередь по альбитизированным вкрапленникам пород, лишь в тех участках месторождения, где интенсивность предшествующей ступени изменения (аргиллизации) достигала максимума и приводила к полному исчезновению кварца в составе пород и резкому сокращению содержания в них альбита. Можно наблюдать все стадии замещения альбита канкринитом — от каемок по краям кристаллов и вдоль микротрещин в альбите до полных псевдоморфоз канкринита по альбиту, которые сохраняют не только внешнюю форму замещенных кристаллов, но часто и полисинтетические двойники их (в разных двойниковых полосах интерференционная окраска канкринита отличается разной интенсивностью); в ряде случаев канкринит избирательно замещает лишь определенные полосы полисинтетических двойников альбита.

Редко встречаются случаи замещения канкринитом еще сохранявшихся в породе вкрапленников плагиоклаза. В обоих случаях (при замещении и альбита и плагиоклаза) канкринит

унаследует от замещаемых минералов тонкодиспергированный в них пигмент — красно-бурые гидроокислы железа.

В участках, где встречен канкринит, всегда в изобилии образуются хлорит II и кальцит II, суммарная масса которых сопоставима с массой канкринита либо превышает ее.

Следует еще раз подчеркнуть, что канкринит наблюдался нами в особых условиях — при полном исчезновении кварца еще в зоне аргиллизации и при почти полном замещении альбита здесь, в зоне хлоритизации—карбонатизации. Такие особые условия возникали не часто в участках максимального развития гидротермальных изменений настурановой стадии в нижней половине месторождения (см. рис. 69).

В сравнительно редких случаях среди новообразований зоны хлоритизации — карбонатизации обнаруживается скаполит. Он образует выделения неправильной формы, сложенные агрегатами удлиненных зерен, каждое из которых представляет собой теснейшее срастание субпараллельных «волокон» с волнистым угасанием (весь же агрегат имеет мелкопятнистое, «рябое» угасание в скрещенных николях). Местами он образует радиально-лучистые сростки. В проходящем свете минерал бесцветен, показатель преломления колеблется от величины, почти не отличающейся от канадского бальзама, до значений, близких к мусковиту; в соответствии с этим меняется и двупреломление: от $Ng—Np \approx 0{,}007$ (белые цвета интерференции) до $Ng—Np \approx 0{,}025 \div 0{,}030$ (синие — красные цвета), но преобладают сравнительно низкие N и $Ng—Np$. В зернах заметна весьма совершенная спайность в одном направлении, относительно которой наблюдается прямое погасание. Минерал одноосный, отрицательный. По оптическим свойствам относится к натровым членам ряда скаполитов, к марналиту-дипиру.

Скаполит замещает альбит и кальцит II, от которых внутри зерен скаполита обычно остаются многочисленные мелкие разрозненные реликты одной оптической ориентировки. Наблюдались микропрожилки скаполита, секущие выделения хлорита II и кальцита II, каолинита II и монтмориллонита (реликты и микрообломки пересекаемых минералов встречаются и в прожилках скаполита). С другой стороны, местами выделения скаполита замещаются от краев хлоритом II. В целом скаполит является и наименее распространенным и наиболее поздним из вторичных минералов зоны хлоритизации — карбонатизации.

В зоне хлоритизации — карбонатизации много относительно крупных (0, *n* — *n*, 0 *мм*) кристаллов и сростков кристаллов гётита и гидрогётита.

В большинстве случаев можно заметить, что главная масса кальцита II и канкринита выделяется ближе к внешнему краю зоны хлоритизации — карбонатизации, а большая часть хлорита II и скаполита — ближе к внутреннему краю зоны.

Зона метасоматического развития рудных минералов и серицита II. В полосе шириной 1—2 *см*, прилегающей к контактам настурановых жил, измененные породы интенсивно замещаются всеми теми рудными минералами, которые устанавливаются обычно и в составе самих жил: настураном I, коффинитом, пиритом, марказитом, халькопиритом, агрегатом настуран II+молибденит и галенитом, а также серицитом II. Максимум выделения этих минералов обычно приурочен непосредственно к контактам рудных жил, к полосе вдоль них мощностью примерно в 0,5—1 *см*. По мере удаления от контактов количество рудных новообразований и серицита II уменьшается. Граница между этой зоной и зоной хлоритизации — карбонатизации очень прихотлива, извилиста — от приконтактовой полосы, где метасоматические рудные минералы и серицит преобладают в составе измененных пород, отходят бесчисленные «языки», метасоматические прожилки, на продолжении которых развивается сначала густая, а затем все разрежающаяся вкрапленность метакристаллов рудных минералов. Такие «языки» и метапрожилки нередко пересекают всю зону хлоритизации — карбонатизации и, так же как хлоритовые прожилки, местами прослеживаются даже через внешние зоны околорудных ореолов.

Из-за чрезвычайной прихотливости и расплывчатости границ зоны развития метасоматических рудных минералов трудно оценить соотношения минералов в ней, поэтому в табл. 15 приведены содержания главнейших минералов этой зоны в расчете на суммарную мощность и суммарный состав двух внутренних зон вместе. Но при петрографическом изучении околорудных ореолов комплекс рудных минералов и серицита II выделен нами в самостоятельную отдельную метасоматическую зону на том же основании, на котором выделяются и другие метасоматические зоны, — неравновесности новообразований зоны хлоритизации — карбонатизации в контакте с новообразованиями этой зоны, интенсивного разрушения и преобразования минералов зоны хлоритизации — карбонатизации вокруг кристаллизующихся рудных минералов и интенсивного замещения их, особенно хлорита II, метасоматическими рудными минералами и серицитом II.

Настуран I образует в данной зоне выделения неправильной формы («языки», «разлохмаченные» метасоматические прожилки), нередко смыкающиеся с настурановыми выделениями внутри жильных трещин, а также мелкие сферолиты и их сростки. Альбитизированные вкрапленники (как и альбит в основной массе) настураном не замещаются; изредка настуран нарастает на кристаллы альбита более или менее выдержанной каймой. Практически весь настуран I метасоматически развивается по хлоритизированной основной массе пород (или по хлоритизированным обломкам в породах типа туфобрекчий

и лавоагломератов), четко вписываясь в контуры ранее образованных выделений хлорита II, замещая его вдоль границ между чешуйками и сферолитами, вдоль секущих микротрещин. Растворение хлорита II, освобождавшего пространство для кристаллизации настурана I, обычно не сопровождается возникновением по нему других реакционных алюмосиликатов; изредка вокруг выделений настурана I наблюдается лишь некоторое осветление замещаемого им хлорита II.

В меньшей степени настуран I развивается по кальциту II.

Коффинит встречается в измененных породах и в виде неправильных выделений, и в виде игольчатых или призматических метакристаллов, обычно в тесном срастании с настураном I. Свойства его аналогичны свойствам жильного коффинита. Он, так же как и настуран I, метасоматически замещает хлорит II (вкрапленность метакристаллов вдоль микротрещин, секущих сферолиты хлорита, метасоматические микропрожилки, псевдоморфозы агрегатов коффинита по хлоритовым сферолитам и т. д.) и редко реликты кварца и полевых шпатов, сохранявшиеся в этой зоне.

Пирит II образует густую вкрапленность мелких кубических метакристаллов (размером 0,0 *n* — 0, *n мм*), максимум которой приходится на приконтактовую полосу шириной около 0,5 *см* (здесь количество пирита местами достигает 40—50% объема пород). Подавляющее большинство пирита II образуется в этой зоне также путем замещения хлорита II, причем в ряде случаев кристаллизация пирита II сопровождалась не только растворением хлорита II в контурах этих метакристаллов, но и обесцвечиванием зеленого хлорита вокруг них. Цепочки метакристаллов пирита II образуются также вдоль микротрещинок и плоскостей спайности в кальците II, микропрожилки пирита II пересекают выделения метасоматического настурана I и глинистых минералов, кристаллы покраснелого альбита; в последнем случае вокруг прожилков и отдельных метакристаллов пирита II возникают четкие ореолы осветления альбита. Встречены псевдоморфозы пирита II по кристаллам гетита-гидрогетита.

Вместе с пиритом II в измененных породах образуются небольшие количества марказита и халькопирита. Агрегат настуран II+молибденит, который и внутри жильных трещин образовывался только метасоматическим путем, замещает минералы зоны хлоритизации, а также иногда сохранявшиеся в ней реликты глинистых минералов, альбита и кварца, еще более интенсивно, чем настуран I и пирит II. При этом вокруг метасоматических выделений настурана II с молибденитом всегда возникает реакционная кайма серицита II шириной обычно около 0, *n мм*, а в более редких случаях до 2—3 *мм*. Наблюдалось развитие таких кайм серицита II по хлориту II, канкриниту, каолиниту II, альбиту и кварцу (если последние

три минерала сохранялись еще в зоне хлоритизации). Эта серицитовая кайма образуется не только вокруг метасоматических выделений настурана II с молибденитом, но и вокруг метакристаллов галенита во внутренней зоне измененных пород, а также вокруг жил, в составе которых преобладают минералы второй рудной ассоциации — настуран II, молибде-

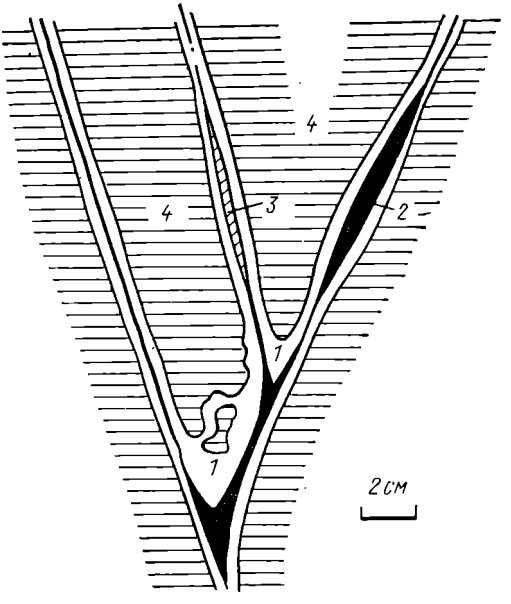


Рис. 64. Каемки серицита II (*1*) вокруг настурано-хлорито-галенитовых (*2*) и галенитовых (*3*) прожилков в измененных (покраснелых, аргиллизированных и хлоритизированных) туфах кварцевых порфиров (*4*).

нит и галенит (рис. 64). Галенит замещает пирит, хлорит и кальцит.

Другими словами, отложение настурана II, молибденита и галенита во внутренней зоне ореолов гидротермального изменения пород сопровождалось не только растворением хлорита II (и в меньшей степени других минералов) в том объеме, который одновременно выполнялся рудными минералами, но и преобразованием его (их) в серицит II вокруг отлагающихся рудных минералов.

Следует особо остановиться на одной особенности пространственного распределения пирита II и галенита. Относительное время выделения каждого из этих сульфидов определяется однозначно по взаимоотношениям их с другими новообразова-

ниями: пирит II во всех случаях образуется позже настурана I, позже минералов зоны хлоритизации — карбонатизации и тем более позже новообразований обеих внешних зон (аргиллизации и покраснения), но до начала выделения настурана II с молибденитом, галенита и серицита II; галенит во всех случаях образуется позже всех рудных минералов (одновременно с серицитом II) и тем более позже всех новообразований трех других зон. Максимумы содержания пирита II и галенита приходятся на приконтактовую зону — зону метасоматического развития рудных минералов и серицита II. Но если все другие минералы приконтактовой зоны локализуются преимущественно в ней, то вкрапленность пирита II и галенита распространяется на все зоны ореолов гидротермального изменения пород, связанных с настурановой стадией. При этом пирит II представлен во всех зонах метакристаллами, образовывавшимися главным образом путем замещения хлорита II, поэтому распределение пирита II близко к распределению хлорита II (резкий максимум в контакте с рудными жилами и быстрое падение содержания в стороны от жил по гиперболическому закону). Галенит образует метакристаллы (замещая пирит II, хлорит II, кальцит II) и заполняет поры измененных пород, особенно многочисленные в рыхлых зонах аргиллизации. Если друзовые пустоты перекристаллизации оставались не заполненными предшествующими вторичными минералами, галенит кристаллизуется и в них, образуя крупные кубические и кубооктаэдрические кристаллы. Заполнение галенитом пор и пустот вне зоны метасоматического развития рудных минералов не всегда сопровождается образованием серицита II и какой-либо резорбцией минералов, окружающих свободное пространство. В результате этого часто рудные жилы сопровождаются полосами обильной вкрапленности галенита, отстоящими от контактов жил и приуроченными к пористым зонам (часто к зонам аргиллизации) или участкам пород. Эта вкрапленность дает обычно менее интенсивные, чем в приконтактовых зонах, но несравненно более широкие максимумы на кривых распределения галенита.

В целом вкрапленность обоих сульфидов, как правило, не распространяется за внешнюю границу зон покраснения, не выходит за контуры общего ореола изменения пород, связанного с настурановой стадией.

Заканчивая описание метасоматических зон околожильных ореолов настурановой стадии, нам хотелось бы привлечь внимание к нескольким вопросам, касающимся этих ореолов в целом.

1. В околожильных ореолах настурановой стадии происходят весьма глубокие преобразования минералогического состава исходных (т. е. существовавших к началу этой стадии, предварительно перекристаллизованных и альбитизированных)

пород. Уже в зоне аргиллизации сумма вторичных минералов настурановой стадии составляет в среднем около 40% объема пород, в зоне хлоритизации — карбонатизации эта сумма возрастает в среднем до 50—60%, а в зоне метасоматических рудных минералов (и серицита) доходит в среднем до 70—80%. Как следует из табл. 15 и приведенных выше описаний, чаще всего в каждой метасоматической зоне встречаются реликты первичных (по отношению к настурановой стадии) минералов пород — альбита, кварца и очень редко других, а также (во всех зонах, кроме зоны покраснения) реликты новообразований внешней зоны (или внешних зон) изменений этой стадии.

Однако в нижней половине месторождения мы имеем немало разрезов через ореолы околожильных изменений настурановой стадии, в которых метасоматические зоны сложены равновесными парагенезисами: в зоне аргиллизации глинистые минералы (содержание их здесь достигает 90% объема пород) полностью замещают кварц и почти полностью альбит и другие минералы альбитизированных пород; в зоне хлоритизации — карбонатизации агрегат хлорит II+кальцит II+канкринит (+скаполит) полностью замещает глинистые минералы и альбит (если реликты его еще сохранялись после аргиллизации) и на долю этого агрегата приходится практически 100% объема пород; наконец, в приконтактовой зоне хлорит II и кальцит II (+канкринит и скаполит) полностью замещаются рудными минералами и серицитом II. Столь глубокого преобразования минералогического состава пород мы никогда не наблюдали при гидротермальных изменениях предшествующих стадий.

2. Границы между метасоматическими зонами выглядят поразному: чем интенсивнее изменения пород, связанные с настурановой стадией, тем контрастнее границы между зонами, и, наоборот, чем меньше степень околорудной переработки пород, тем более извилисты и размыты границы между зонами. Но практически на любой границе между зонами всегда наблюдаются четкие признаки «наступления» более внутренней (более близкой к рудной жиле) из двух зон на более внешнюю (более далекую от рудной жилы). К ним относятся макротекстуры разъедания внешних зон внутренними — вглубь внешней зоны, от границы ее с внутренней, отходят «языки», макро- и микропрожилки, сложенные новообразованиями внутренней зоны; во внутренней зоне остаются реликтовые пятна минеральных агрегатов внешней зоны, причем размеры и число этих реликтов убывают по мере удаления от границы между зонами (рис. 65).

Строгим признаком последовательного «наступления» более внутренних зон на более внешние является разрушение новообразований внешней зоны в контакте с новообразованиями внутренней зоны и появление реакционных кайм вокруг них.

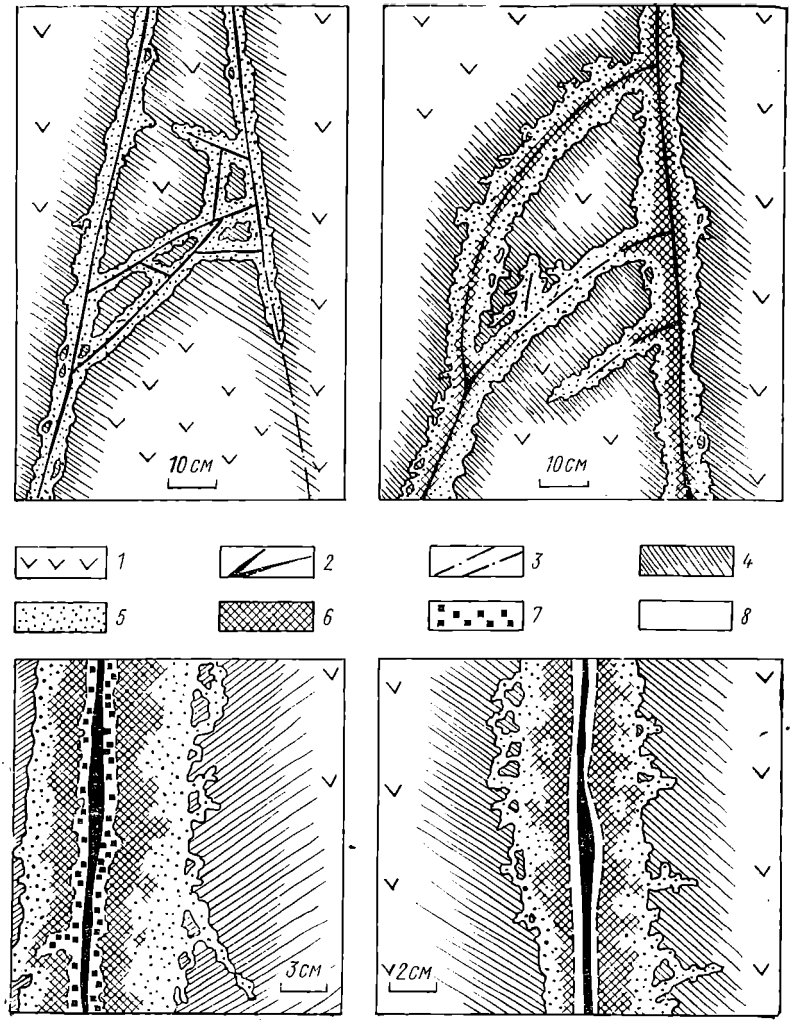


Рис. 65. Характер границ между метасоматическими зонами в ореолах изменения вмещающих пород, связанного с пастурановой стадией минерализации:

1 — кислые эффузивно-осадочные породы; *2* — рудные жилы пастурановой стадии; *3* — неминерализованные трещины; *4* — покраснение пород, среднее и интенсивное; *5* — аргиллизация; *6* — хлоритизация и карбонатизация; *7* — вкрапленность пирита II и других рудных минералов пастурановой стадии; *8* — каймы крупночешуйчатого серицита II.

Так, вокруг «языков», прожилков и иных выделений глинистых минералов в зоне покраснения (или на контакте с нею) всегда наблюдается ровная кайма осветления красного альбита (см. рис. 61). Вокруг «языков», прожилков и иных выделений хлорита II и кальцита II, замещающих глинистые минералы, часто образуются каймы слабого «позеленения», частичного разрушения и замещения последних. При развитии рудных минералов по хлориту II вокруг них обычно также возникают каемки частичного (ослабление окраски) или полного (замещение серицитом II) разрушения хлорита (см. рис. 64 и 65).

Сами факты замещения минералов зоны покраснения (альбита с отложившимися в нем гидроокислами железа) минералами зоны аргиллизации (каолинитом и монтмориллонитом), минералов зоны аргиллизации минералами зоны хлоритизации — карбонатизации, а последних рудными минералами и серицитом говорят о последовательности преобразования породы, о последовательном «наступлении» каждой более внутренней зоны на более внешнюю.

Благодаря тому что во внутренних зонах околожильных ореолов часто сохраняются реликты исходных породообразующих минералов (альбита), иногда даже в одном шлифе, взятом из внутренних зон, можно наблюдать всю последовательность преобразования этих реликтов, своего рода зональность в миниатюре: микрозоны покраснения, аргиллизации, хлоритизации и карбонатизации и, наконец, зоны замещения рудными минералами и серицитом II. При этом сохраняется одна и та же последовательность зон, свойственная для ореолов в целом.

Таким образом, можно констатировать, что во всех внутренних приконтактовых зонах ореолов гидротермального изменения кислые породы претерпевали последовательные преобразования, отвечающие всем внешним по отношению к ним зонам, и что последовательность этих преобразований была всегда одинаковой: сначала покраснение, затем аргиллизация, потом хлоритизация и карбонатизация и, наконец, замещение рудными минералами и серицитизация.

3. Характерной особенностью ореолов околорудного изменения пород, связанного с настурановой стадией гидротермального процесса, является то, что мы не наблюдаем здесь привычного для классических метасоматитов последовательного упрощения минерального состава пород (последовательного уменьшения числа минеральных фаз в них) при переходе от внешних метасоматических зон к внутренней. Наоборот, при этих переходах происходит все большее усложнение состава пород за счет последовательного увеличения числа новообразованных минералов в каждой последующей зоне: в зоне покраснения окислы железа являются единственными новообразованными минералами; в зоне аргиллизации их уже три (каолинит, монтмориллонит, гётит); в зоне хлоритизации, не

считая сохраняющихся здесь реликтов каолинита и монтмориллонита, присутствует пять новообразований (хлорит, кальцит, канкринит, скаполит, гетит) и в самой внутренней зоне — практически весь список минералов рудных жил вместе с сохраняющимися здесь реликтами новообразований всех предшествующих зон. При всем этом не исчезают до конца, даже во внутренней зоне, остатки породообразующих минералов.

Это явление не уникальное, свойственно оно не только для рассматриваемого месторождения. Практически около каждой полиминеральной гидротермальной жилы любого месторождения мы наблюдаем подобную же картину, имеющую много общего с тем, что установлено Д. В. Рундквистом и др. [109] для грейзеновых месторождений: «...При образовании грейзенов отчетливо проявляются две тенденции: а) стремление к мономинеральности, выражающееся в последовательном убывании числа породообразующих минералов ... и б) стремление приблизить состав пород к составу рудоносных жил (в связи с которыми развиваются грейзены), проявляющиеся в развитии в грейзенах типичных минералов жил...».

4. Как уже отмечалось в главе, посвященной минералогии настурановых жил, многие трещины в верхних частях месторождения были заполнены продуктами дробления вмещающих пород. Этот материал претерпевал все те же гидротермальные изменения, что и породы, прилегающие к трещинам. В течение альбитовой стадии дробленый материал внутри трещин был интенсивно альбитизирован, а в течение настурановой стадии этот уже альбитизированный материал испытывал последовательно покраснение, аргиллизацию, хлоритизацию и карбонатизацию и, наконец, интенсивно замещался серицитом и рудными минералами, главным образом настураном *; таким путем возникло большинство компактных метасоматических урановых жил верхних горизонтов месторождения.

Из-за большей рыхлости (большей проницаемости, большей удельной поверхности) внутритрещинный материал всегда испытывал более глубокие преобразования, чем вмещающие породы вокруг трещины. В участках относительно слабого изменения вмещающих пород, когда в них проявились, например, лишь преобразования двух внешних зон или даже одной внешней зоны (покраснение), дробленый материал внутри трещин чаще всего испытывал и интенсивные преобразования всех внутренних зон: и хлоритизацию с карбонатизацией, и метасоматическое замещение рудными минералами и серицитом II.

---

* В относительно крупных обломках среди этого внутритрещинного дробленого материала также можно наблюдать зональность изменений в миниатюре с той же последовательностью зон, что и в ореоле около трещин; в более мелком материале минералы разных зон распределены незакономерно, но возрастные взаимоотношения между ними сохраняются теми же, что и в околожильных ореолах.

Поэтому, учитывая изменения внутритрещинного дробленого материала, следует констатировать, что практически в каждом разрезе происходят преобразования, отвечающие всем четырем последовательным метасоматическим зонам, но нередко при этом (в верхах месторождения) во вмещающих породах

Таблица 17

Строение ореолов околорудных изменений кислых эффузивов

Число зон	Название зон	Число наблюдений
3—(4)	Покраснение Аргиллизация Хлоритизация (+ рудные и серицит II)	194 (53%)
2	Покраснение Аргиллизация	48 (13%)
1	Покраснение	127 (34%)
	Всего . . .	369 (100%)

развиваются лишь внешние (или одна, самая внешняя) зоны изменений (табл. 17), а внутренние проявляются в дробленом материале, выполнявшем рудовмещающие трещины.

Зональность ореолов гидротермального изменения пород, связанного с настурановой стадией

Выше мы уже говорили о том, что в горизонтальных сечениях ореолы гидротермального изменения имеют симметрично-зональное строение, и приводили описания каждой из зон и подсчеты их среднего минералогического состава (см. табл. 15). Следует отметить характерную черту горизонтальной зональности ореолов изменения — примерно одинаковые пропорции между мощностями отдельных зон вне зависимости от общей мощности ореолов изменения пород. Измерения, проведенные по 369 разрезам через околожильные ореолы настурановой стадии на разных гипсометрических уровнях, показали, что средние соотношения мощностей зон в них обычно составляют $M_{р.-сер} : M_{хл.-карб} : M_{арг} : M_{покр} = 1 : 2 : 8 : 45$, причем колебания этих пропорций очень невелики.

Этот факт, как и последовательное увеличение мощностей зон от внутренней к внешней, является (наряду с другими признаками) свидетельством того, что эти четыре зоны относятся к единой метасоматической колонке.

Как отмечалось выше, минеральные преобразования, свойственные внутренним зонам гидротермального изменения, не-

редко проявляются только внутри жильных трещин при последовательной переработке заполнявшего эти трещины дробленого материала. В этих случаях вне трещин, в самих вмещающих породах формируются ореолы измененных пород, имеющие неполное строение, неполную зональность (см. табл. 17).

Во всех случаях уменьшение числа зон в ореолах изменения вмещающих пород идет только за счет последовательного исчезновения в этих ореолах (за счет последовательного «втягивания» внутрь жильной трещины) внутренних зон: сначала зоны рудных минералов и серицита, затем зоны хлоритизации и карбонатизации и только после этого зоны аргиллизации. Ни разу не отмечалось отсутствия внешних зон при наличии внутренних.

Обычно наибольшее число метасоматических зон в ореолах изменения пород (т. е. наиболее полный «разрез» этих изменений) приурочено в плане к средним частям жильных трещин; на флангах трещин, в участках их выклинивания по простиранию, число зон сокращается до минимума; в этом же направлении, к флангам, уменьшается и интенсивность преобразования пород в каждой из зон. Особенно хорошо эта закономерность заметна в нижней половине месторождения (см. рис. 66).

Что касается законов распределения вторичных минералов в горизонтальных сечениях через ореолы изменения пород, то они зависят от строения ореола — от общего числа метасоматических зон в нем и тем самым от того, какая из зон непосредственно прилегает к жильной трещине. В ореолах полного строения, с четырьмя метасоматическими зонами, распределение настурана, пирита II и серицита II, образующихся метасоматическим путем за счет замещения хлорита II, подчинено гиперболическому закону; распределение хлорита II часто также сохраняется близким к гиперболическому (восходящая ветвь гиперболы «срезается» лишь в узкой микрозоне у самого контакта с жилой, где замещение хлорита II рудными минералами и серицитом II достигало максимума), остальные вторичные минералы чаще всего распределены по параболическим либо иным, более сложным законам.

В ореолах неполного строения минералы той зоны, которая непосредственно прилегает к жильной трещине, обычно дают один максимум содержания в пределах этой зоны и затем падение содержания по мере удаления от трещины. Однако положение максимума относительно жильной трещины неодинаково у разных вторичных минералов. Максимум содержания каолинита II и монтмориллонита (когда ореол двухзонален), хлорита II (когда ореол трехзонален), и, как уже говорилось, настурана, пирита II и серицита II (когда ореол имеет полное, четырехзональное строение) всегда приходятся точно на контакт жильной трещины, и распределение этих минералов описывается в таких случаях гиперболическими кривыми (табл. 18

Таблица 18

Распределение глинистых минералов в отдельных разрезах через ореолы околожильного изменения кислых пород

Параметр	Каолинит II (разрез № 42)				Каолинит II (разрез № 49)				Монтмориллонит (разрез № 50)			
Содержание, %	24	4,1	2,1	<1	40	15	10	~1	32	5	1	1
Расстояние от жилы, *см*	1	5	10	30	0—1	3	5	20	1—2	8—10	40	60

и рис. 38, *а*). Максимумы содержания кальцита II (когда к трещине прилегает зона хлоритизации — карбонатизации и ореол трехзонален) и Fe_2O_3 (когда к трещине прилегает зона покраснения и ореол однозонален) всегда отстоят от жильной трещины на разные расстояния (10 — 1 *см* для кальцита и около 1—2 *см* для Fe_2O_3), и распределение их описывается либо параболами, либо экстремальными кривыми с резко выраженной асимметрией («крутым» падением в сторону жилы и «пологим» в сторону от нее), в верхах месторождения приближающимися к гиперболам (см. рис. 39).

Вертикальная зональность гидротермального изменения кислых пород, связанного с настурановой стадией минерализации, проявлена довольно четко и в масштабах месторождения в целом, и в масштабах отдельных рудных тел.

Однако общая конфигурация ореолов гидротермального метаморфизма пород около отдельных рудных тел, строение ореолов и интенсивность переработки пород рудоносными растворами иногда нарушаются, если это рудное тело пересекает породы с разными физическими свойствами — разной трещиноватостью, пористостью (проницаемостью). На рис. 66 показаны в качестве примера пространственные закономерности распределения покраснения, аргиллизации, хлоритизации и карбонатизации около одного из рудных тел нижней части месторождения, пересекающего снизу вверх толщу проницаемых эффузивно-пирокластических пород, толщу слабо проницаемых игнимбритов и снова толщу эффузивно-пирокластических пород. Отчетливо видно, что в целом максимумы развития всех вторичных минералов в ореоле околожильного изменения приурочены к нижней части рудного тела, но разделены полосой относительно слабого развития тех же минералов по толще игнимбритов. Такое местное усложнение ореолов изменения пород, зависящее главным образом от свойств пересекаемых пород или от местных особенностей трещинообразования, наблюдается и около других рудных тел. Тем не менее в каждом отдельном случае можно заметить ту же общую тенденцию, которая продемонстрирована и на приведенном примере, — ослабление интенсивности изменений к флангам рудного тела в горизонтальных сечениях и по направлению снизу вверх.

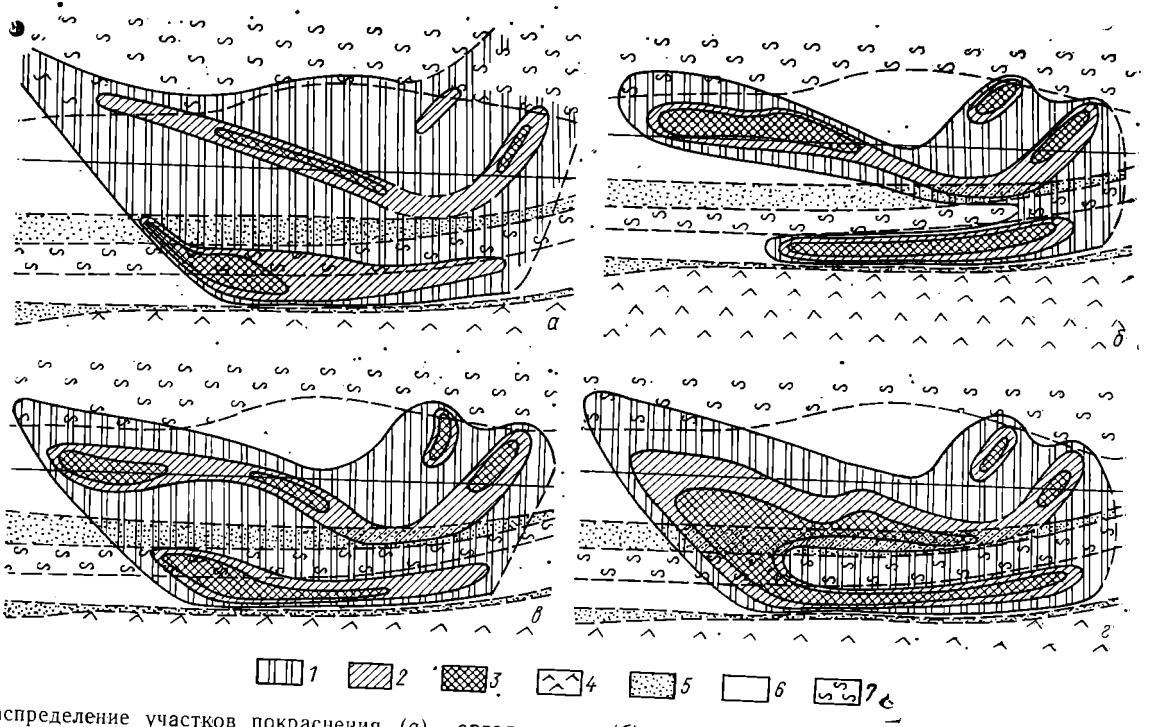


Рис. 66. Распределение участков покраснения (*а*), арголлизации (*б*), хлоритизации (*в*) и карбонатизации (*г*) вмещающих пород около одной из рудных зон нижней половины месторождения (в проекции на вертикальную плоскость, параллельную простиранию этой зоны).

Относительная интенсивность развития минеральных новообразований: *1* — максимальная; *2* — средняя; *3* — слабая. Состав пород: *4* — андезиты; *5* — туфопесчаники и конгломераты; *6* — высокопроницаемые туфы, туфобрекчии, кварцевые порфиры; *7* — менее проницаемые породы — игнимбриты и «переслаивание» их с кварцевыми порфирами.

При суммировании сведений о гидротермальных изменениях пород на разных уровнях около разных рудных тел многие частности, свойственные отдельным ореолам, нивелируются и общая вертикальная зональность околожильных изменений в масштабах всего месторождения вырисовывается отчетливее, чем около отдельных рудных жил. Определяющей чертой этой зональности является последовательное ослабление гидротермальной переработки пород вверх от максимума ее, располагающегося в 150—200 *м* над подошвой Третьей свиты.

Это выражается прежде всего в уменьшении общей мощности ореолов гидротермального изменения по направлению снизу вверх. Если условно ограничить общую мощность ореолов внешними границами покраснения пород, имеющего среднюю интенсивность *, то в нижней половине месторождения эта мощность примерно в пять раз больше, чем в верхах, среди пород с такой же пористостью и проницаемостью (рис. 67).

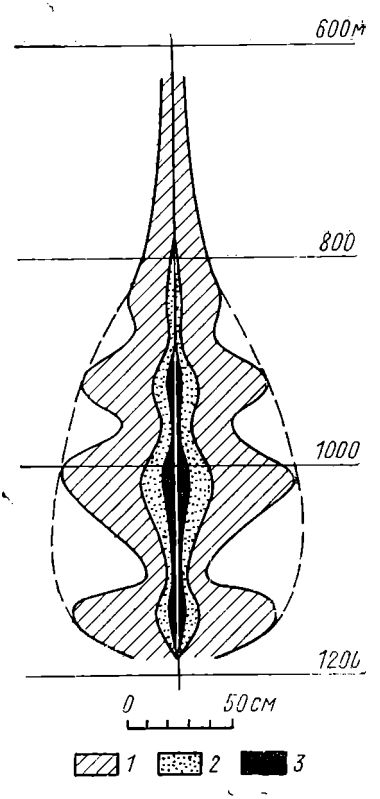


Рис. 67. Изменение средних мощностей метасоматических зон в ореолах околожильного изменения пород, связанного с настураповой стадией минерализации (по вертикали — глубина от палеоповерхности; пунктиром показано изменение по вертикали общей мощности околорудных ореолов в относительно проницаемых породах; минимумы мощности ореолов приходятся на малопроницаемые лавовые горизонты:

1 — зона интенсивного покраснения (привноса Fe^{III}); *2* — зона аргиллизации; *3* — зоны хлоритизации — карбонатизации и метасоматического развития рудных минералов и серицита II.

В направлении снизу вверх последовательно «упрощается» строение ореола: уменьшается число метасоматических зон в нем за счет постепенного «втягивания» внутренних зон в пределы трещинных жил, о котором говорилось выше. На рис. 68 показано изменение среднего числа зон в ореолах, рассчитанного для разных уровней по 369 индивидуальным разрезам (на каждом

* В разрезах замерялась мощность зоны покраснения с интенсивностью не ниже средней, т. е. зоны с увеличением содержания Fe_2O_3 не менее чем на 1% общей массы породы; ореолы слабого покраснения имеют значительно бо́льшую мощность, и внешняя граница их весьма нечетка.

уровне суммировалось число зон во всех разрезах и делилось на число этих разрезов).

Наконец, снизу вверх постепенно уменьшается и интенсивность гидротермальной переработки пород в каждой из метасоматических зон. Это видно, например, из последовательного

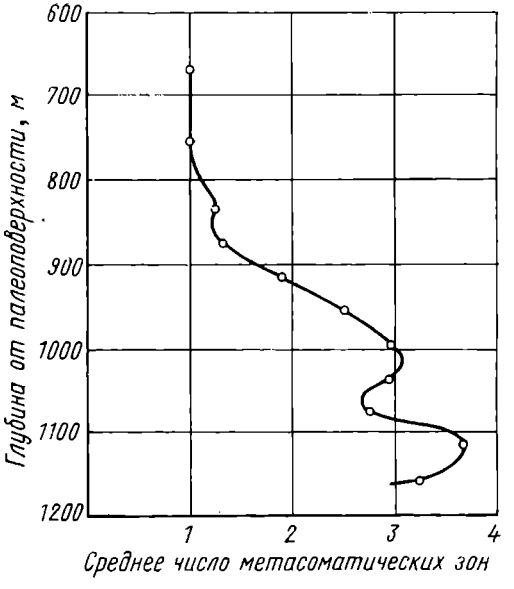


Рис. 68. Зависимость среднего числа метасоматических зон в ореолах околожильного изменения кислых пород, связанного с настурановой стадией минерализации с глубины (по 369 разрезам, взятым на разных гипсометрических уровнях).

уменьшения содержания вторичных минералов настурановой стадии в зонах аргиллизации и хлоритизации — карбонатизации, с которыми связано наиболее кардинальное преобразование состава пород (рис. 69). Можно это показать и по другим признакам, например, по тому, что снизу вверх возрастает сохранность первичного материала пород. На рис. 69, *б* приведены графики, отражающие сохранность кварца в ореолах изменения пород на разных гипсометрических уровнях (снизу вверх уменьшается ширина зоны полного замещения кварца и возрастает общее среднее содержание его в зонах аргиллизации и хлоритизации — карбонатизации). В том же направлении возрастает и сохранность альбита во внутренних зонах ореолов изменения пород. Таким образом, определяющей чертой вертикальной зональности гидротермального изменения пород, связанного с настурановой стадией минерализации, является последовательное уменьшение

масштабов и интенсивности его по направлению снизу (от нижней границы месторождения, от нижнего контакта кислых эффузивов Третьей свиты) вверх.

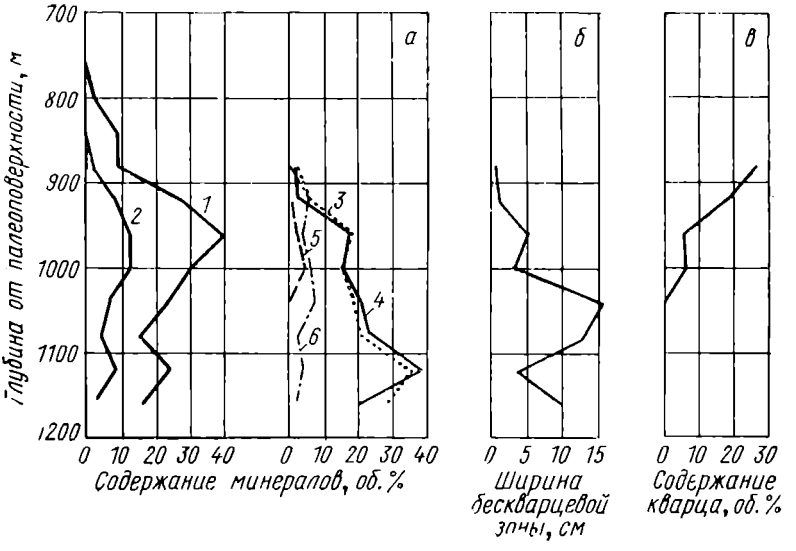


Рис. 69. Зависимость интенсивности гидротермального преобразования пород в околожильных ореолах настурановой стадии минерализации от глубины:

а — средние содержания вторичных минералов зоны аргиллизации (*1* — монтмориллонита: *2* — каолинита) и внутренних зон (*3* — хлорита; *4* — кальцита; *5* — канкринита; *6* — пирита); *б* — ширина бескварцевой зоны (зоны полного растворения кварца пород); *в* — среднее содержание реликтового кварца в трех внутренних зонах околожильных ореолов.

Изменения химического состава пород в околожильных ореолах

Изменения химического состава пород в околожильных ореолах, связанных с настурановой стадией, изучено по 14 разрезам (51 анализ) вкрест рудных жил в верхней половине месторождения и по 22 разрезам (99 анализов) вкрест рудных жил в нижней половине его.

Для того чтобы показать общие тенденции изменения состава пород, рассчитаны средние составы измененных пород каждой из трех метасоматических зон (за исключением приконтактовой зоны рудных минералов и серицита) по разрезам нижней половины месторождения, где все эти зоны выражены наиболее отчетливо (табл. 19). Анализируя данные этой таблицы, нужно учитывать, что околожильные изменения настурановой стадии всегда накладывались на околожильные изменения предшествующей альбитовой стадии и что распределение ряда компонен-

Таблица 19

Средний химический состав измененных пород трех метасоматических зон околожильных ореолов, связанных с настурановой стадией минерализации, вес. %

Компоненты	Зона хлоритизации*	Зона аргиллизации	Зона покраснения	Дорудные изменения**
SiO_2	46,0	59,6	70,0	72,0
Al_2O_3	16,5	16,4	14,1	13,0
Fe_2O_3	5,3	2,1	1,7	1,1
FeO	2,5	1,4	1,1	1,0
MgO	1,1	0,7	0,3	0,2
CaO	4,2	3,7	0,9	1,1
Na_2O	4,6	6,9	5,2	4,4
K_2O	0,4	0,5	1,6	2,8
CO_2	3,7	2,9	0,7	0,8
SO_3	4,8	3,1	1,6	0,8
U	5,1	0,2	0,04	+
Pb	2,4	0,6	0,5	0,5
Σ	96,6	97,1	97,7	97,2
Число анализов	18	15	22	22
Средняя удаленность от контакта рудных жил, *см*	1—2	3—5	10—20	>50

* В анализы пород зоны хлоритизации обычно попадал материал и самой внутренней зоны (рудных минералов и серицита II), обусловивший завышение содержания урана, свинца и серы.

** Исходный состав пород, перекристаллизованных и альбитизированных, на которые накладывались околожильные изменения настурановой стадии.

тов в ореолах настурановой стадии унаследовано от ореолов предыдущей стадии.

Так, например, последовательное уменьшение содержания K_2O и увеличение содержания Na_2O по мере приближения к жильным трещинам было характерно для исходных (по отношению к настурановой стадии) альбитизированных пород. Это распределение K_2O сохранилось и в ореолах настурановой стадии; распределение Na_2O в ореолах настурановой стадии последовательно отклонялось от первичного, понижалось по сравнению с теми, что были свойственны для альбитизированных исходных пород. Но это уменьшение содержания Na_2O в значительной мере маскируется тем, что каждая приближающаяся к жильной трещине зона изменений настурановой стадии образовалась на месте все более интенсивно альбитизированных пород, где исходные содержания Na_2O были еще более высокими, чем те, что сохранились ныне. Только при переходе от зоны аргиллизации к зоне хлоритизации градиент уменьшения содержания Na_2O в течение настурановой стадии превысил градиент предшествовавшего накопления этого компонента, что и зафиксировалось

в резком уменьшении общего содержания Na_2O здесь. На самом деле снижение содержания Na_2O начиналось в породах раньше, еще в зоне аргиллизации (за счет замещения альбита глинистыми минералами) и даже в зоне покраснения, где также наблюдается слабое разрушение альбита и замещение его окислами железа.

На рис. 70 восстановлены первичные содержания Na_2O, существовавшие ранее в современных зонах аргиллизации и

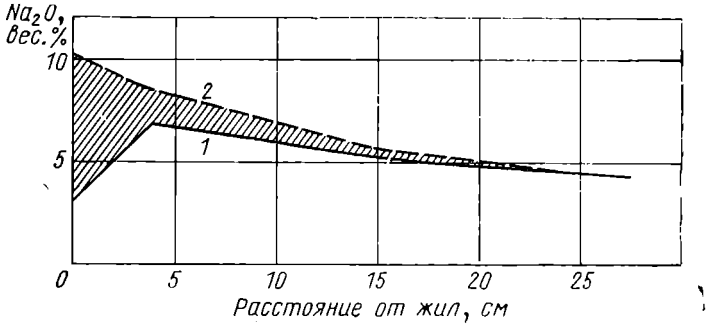


Рис. 70. Среднее содержание Na_2O в ореолах настурановой стадии (*1*) по сравнению с исходным содержанием Na_2O в ореоле предшествующей альбитизации (*2*) содержания Na_2O в течение настурановой стадии.

хлоритизации (средние объемы вторичных минералов, развивающихся по альбиту, приняты за объем исчезнувшего здесь альбита) и показано оставшееся содержание Na_2O в околорудных ореолах. Разница между ними отвечает уменьшению содержания Na_2O при околорудном изменении пород.

Содержание других компонентов существенно не изменялось в течение предыдущих стадий изменения пород (см. табл. 13), и все тенденции в поведении их, зафиксированные в табл. 19, обусловлены процессами, относящимися к настурановой стадии минералообразования. Наиболее существенно изменяется в ореолах содержание SiO_2, последовательно понижающееся от зоны к зоне (в ореолах предшествующей стадии содержание SiO_2 оставалось неизменным или увеличивалось). Содержание железа (общее и особенно трехвалентного), кальция, магния, углекислоты, серы и рудных элементов последовательно возрастает по мере приближения к жильным трещинам, т. е. по мере роста интенсивности преобразования пород.

Глинозем является при этих изменениях пород относительно инертным компонентом. Судя по характеру минералогических превращений (замещений), в самой внутренней метасоматической зоне при развитии рудных минералов и серицита II за счет

хлорита должно наблюдаться уменьшение содержания Al_2O_3 и вынос глинозема рудоносными растворами, однако химическими анализами эта приконтактовая зона не охарактеризована.

Вертикальная зональность околожильных изменений пород, о которой говорилось выше, — общее ослабление интенсивности взаимодействия рудоносных растворов с кислыми породами в направлении снизу вверх — отчетливо выявляется и при сравнении химического состава измененных пород на разных уровнях месторождения. Так, например, химический состав приконтактовых (1—5 *см*) зон ореолов околорудного изменения пород снизу вверх изменяется в принципе так же, как и в направлении от контактов жил в сторону неизмененных пород, в горизонтальных разрезах.

Таблица 20

Средний химический состав приконтактовых (1—5 *см* от жил) зон гидротермально измененных пород (настурановой стадии) на разных интервалах глубин

Компонент	Содержание, вес. %,		
	нижний, палеоглубина 1100—1200 *м* (9 анализов)	средний, палеоглубина 850—1050 *м* (24 анализа)	верхний, палеоглубина 600—800 *м* (10 анализов)
SiO_2	49,0	43,0	72,0
Fe_2O_3	3,8	6,0	1,7
FeO	2,8	2,0	1,1
MgO	0,8	1,2	0,5
CaO	6,3	3,5	1,2
K_2O*	0,3	0,6	3,9
Na_2O*	6,5	3,9	3,8
CO_2	6,8	1,1	0,7
SO_3	5,9	6,4	1,2

* Компонент унаследован от ореолов альбитовой стадии: изменение содержания по вертикали отражает последовательное уменьшение интенсивности альбитизации снизу вверх.

В табл. 20 показан средний состав этих приконтактовых зон, рассчитанный для трех интервалов глубины. Как следует из нее, состав приконтактовой зоны в верхах месторождения практически не отличается от состава внешней зоны (зоны покраснения) ореолов нижней части месторождения (см. табл. 19 и 20).

Таким образом, в вертикальном разрезе околорудно измененных пород снизу вверх понижается содержание (понижается интенсивность связывания) всех привносимых компонентов и уменьшается извлечение из пород кремнезема и натрия.

Возрастные соотношения между ореолами изменения пород и жилами настурановой стадии

После того как были изложены основные сведения об ореолах гидротермального изменения пород вокруг настурансодержащих жил, можно обсудить вопрос о достоверности отнесения этих изменений именно к настурановой стадии гидротермального процесса.

Вряд ли может вызвать сомнение тот факт, что самая внутренняя из метасоматических зон описываемых ореолов относится к настурановой стадии. В этой зоне образовывались абсолютно те же минералы, что и в рудных жилах, — настуран I, коффинит, пирит, настуран II, молибденит, галенит, серицит II и др., с теми же взаимоотношениями друг с другом и в той же последовательности; рудные минералы этой зоны имеют те же температуры декрепитации, что и соответствующие минералы рудных жил.

Бесспорно также, что все три другие, обычно «более внешние» зоны (хлоритизации — карбонатизации, аргиллизации и покраснения) отвечают более ранним ступеням преобразования пород (являются в этом смысле более ранними, чем внутренняя зона), и вопрос заключается, очевидно, в том, относятся ли и эти более ранние ступени также к настурановой стадии или нет.

Основную трудность представляет, по нашему мнению, определение относительного времени образования зон покраснения пород. Если можно доказать, что зона покраснения возникла в течение настурановой стадии минералообразования, то тем самым будет уже решен вопрос о принадлежности к этой стадии и промежуточных зон — аргиллизации и хлоритизации — карбонатизации, так как образование последних шло «вслед» за образованием зон покраснения и «предшествовало» выделению рудных минералов и серицита II.

Рассмотрим две стороны этой проблемы: во-первых, признаки разновременности процессов альбитизации и покраснения пород и, во-вторых, признаки того, что покраснение относится именно к настурановой стадии минерализации.

О разновременности альбитизации и покраснения свидетельствует ряд фактов. Покраснение часто развивается вдоль трещин, секущих ореолы альбитизации вдоль и поперек. Секущее положение полос покраснения по отношению к ореолам альбитизации (и другим изменениям альбитовой стадии) отмечалось уже в большинстве предшествующих исследований. Так, Е. М. Янишевский и др. [14], описав поддающиеся картированию более мощные изменения альбитовой стадии*, отметили

* К одной метасоматической колонке вместе с окварцеванием, альбитизацией, серицитизацией и осветлением с пиритизацией, связанными с альбитовой стадией минерализации, здесь ошибочно отнесена и зона аргиллизации, развивающаяся за счет внутренних частей ореолов альбитовой стадии и также занимающая секущее положение по отношению к ним.

что «покраснение не занимает определенного места» в описанной ими зональности этих изменений и что «покраснению подвергаются все известные на месторождении разновидности измененных пород», в том числе альбитизированные, окварцованные, пиритизированные и осветленные. То же говорится и в другой работе [15], в которой секущее положение полос покраснения по отношению к зональному ореолу изменений альбитовой стадии (где выделены зоны окварцевания, альбитизации—серицитизации и осветления с пиритизацией и без нее) продемонстрировано и графически. Г. Д. Гладышев также подчеркивал, что ореол покраснения накладывается на уже существовавшие зоны окварцевания и альбитизации и иногда перекрывает их [16].

Максимумы альбитизации и покраснения не совпадают друг с другом в пространстве: для альбитизации фиксируется один максимум, совпадающий с нижним контактом Третьей свиты, вверх от которого интенсивность альбитизации убывает по гиперболическому закону; максимумов покраснения несколько, они отвечают толщам наиболее проницаемых эффузивно-пирокластических пород (см. рис. 67). Несовпадение максимумов развития альбита и покраснения пород вокруг одной и той же рудной зоны видно из сопоставления рис. 54 и 66.

Микронаблюдения показывают, что пигмент покрасневших пород (окислы железа) вторичен по отношению к вмещающему его альбиту: он заполняет поры в альбите и замещает его в стороны от секущих альбит микротрещин, плоскостей спайности и двойникования и от краев кристаллов. Более того, пигмент вторичен и по отношению к наиболее поздним новообразованиям альбитовой стадии — кальциту I, серициту I (замещающему более ранний альбит), а также к пириту I.

Таким образом, нельзя говорить о синхронности образования альбита и окислов железа, вызывавших его покраснение, так как взаимоотношения окислов железа и с альбитом, и с другими минералами альбитовой стадии противоречат этому. Считать окислы железа самыми поздними новообразованиями альбитовой стадии также нет оснований: секущее положение полос покраснения ко всем зонам ореолов альбитовой стадии (там, где эти зоны можно заметить), отсутствие пропорциональности между мощностями альбитизации (как и окварцевания и серицитизации там, где эти минералы фиксируются) и покраснения, несовпадение в пространстве (в вертикальных разрезах особенно) максимумов того и другого противоречат и этому предположению.

Какие же признаки заставляют нас отнести покрасневшие породы к продуктам настурановой стадии минерализации?

Во-первых, пространственное совпадение относительных максимумов развития настурансодержащих жил и покраснения пород в плане и по вертикали — приуроченность тех и других к наиболее пористым и хрупким породам (см. рис. 66, 67).

Во-вторых, как это отмечали уже Э. Н. Баранов, Г. И. Вертепов и Г. Д. Гладышев, «мощность зон покраснения... находится в прямой зависимости от мощности рудных жил» [15].

В-третьих, несмотря на то что ореолы рассеяния урана, молибдена и свинца накладываются на внутренние зоны ореолов предшествующей альбитизации пород и последние тоже отличаются поэтому повышенными содержаниями этих трех рудных элементов, «характерной особенностью покраснелых пород является резко повышенное содержание в них урана» [14]. Эта урановая «специфика» покрасневших пород, резкое обогащение их ураном, по сравнению с непокрасневшими альбитизированными породами, точно так же как и очень высокие концентрации урана, свинца и молибдена в аргиллизированных породах, отмечалась и в других исследованиях [14, 110].

В-четвертых, одинаковые пропорции между мощностями всех четырех зон (покраснения, аргиллизации, хлоритизации — карбонатизации и рудных минералов с серицитом II) во всех разрезах, прогрессивное увеличение мощности зон от внутренней к внешней, пространственное совпадение максимумов и минимумов их развития (и несовпадение с максимумами и минимумами других изменений пород), сохранение и последовательное усиление от внешней зоны (покраснения) к внутренней (рудных минералов и серицита II) одних и тех же тенденций в поведении всех химических компонентов пород (последовательный вынос кремнезема и натрия, последовательный привнос железа, кальция, магния, CO_2, серы, урана, молибдена и др.) — все это свидетельствует о том, что четыре перечисленные зоны относятся к единой метасоматической колонке и что, следовательно, зона покраснения возникла в течение того же процесса, что и внутренняя зона развития рудных минералов и серицита II, т. е. в течение настурановой стадии.

В-пятых, покраснение альбита сопровождалось появлением в нем не только окислов железа, но и множества вторичных газово-жидких включений, законсервировавших ту среду, из которой отлагались окислы железа. Благодаря этому декрепитация газово-жидких включений интенсивно покрасневшего альбита начинается, как и у рудных минералов настурановой стадии, около 140° С. Примерно при той же температуре начинается декрепитация и других вторичных минералов из других зон изменений, отнесенных нами к настурановой стадии.

Так, при нагревании аргиллизированной породы и почти чистого каолинита (с небольшой примесью кальцита) наблюдалось заметное увеличение числа разрывов при 140° С (рис. 71). Конечно, при нагревании глинистых минералов разрывы могут быть обусловлены дегидратацией их, но обычно этот процесс для монтмориллонита происходит плавно в интервале температур 90—250° С [94, 105] без резких пиков; потому зафиксиро-

ванные максимумы разрывов при 140° С, по всей вероятности, относятся именно к газово-жидким включениям.

В метасоматическом кальците II из зон хлоритизации — карбонатизации всегда обнаруживается обилие газово-жидких

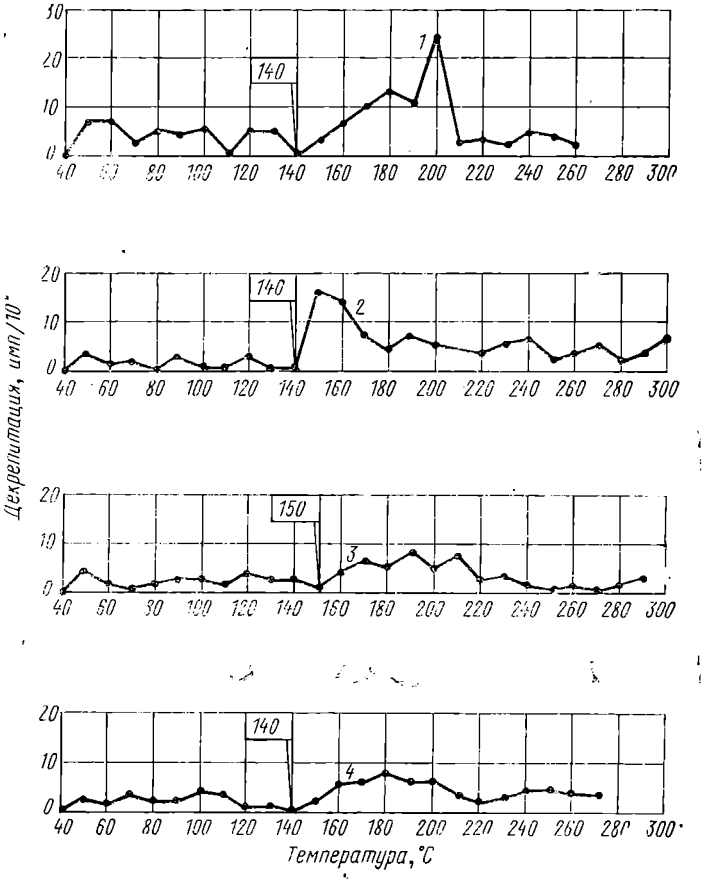


Рис. 71. Кривые декрепитации газово-жидких включений в измененных породах и некоторых вторичных минералах настурановой стадии:

1 — покрасненая порода; *2* — зона аргиллизации; *3* — вторичный кальцит II; *4* — каолинит.

включений с объемом газовой фазы около 10%; этому соотношению соответствует температура гомогенизации около 150° С [3]. Результаты измерения температур гомогенизации кальцита и декрепитации настурана I, настурана II с молибденитом, отобранных как из жил, так и из внутренних зон ореолов изменения пород, приводились уже в главе, посвященной минералогии месторождения.

Идентичность результатов всех этих измерений также свидетельствует о временно́м единстве четырех зон и о принадлежности их именно к настурановой стадии.

И, наконец, в-шестых, нельзя не учитывать и того, что покраснение («гематитизация») вмещающих пород связывается с процессом образования именно урановых жил на подавляющем большинстве гидротермальных месторождений урана, формировавшихся среди пород кислого состава. При этом и на других месторождениях установлено, что покраснение не является сингенетичным с образованием альбита или адуляра, в которых чаще всего локализуется гематитовый (или гетитовый) пигмент.

Совокупность всех приведенных признаков позволяет связывать образование зон покраснения, а следовательно, и промежуточных зон аргиллизации и хлоритизации — карбонатизации именно с настурановой стадией гидротермального процесса.

Физико-химические особенности гидротермальных изменений пород, связанных с настурановой стадией

Выше мы уже говорили, что четыре метасоматические зоны ореолов изменения пород около настурансодержащих жил отвечают четырем последовательным ступеням последовательно усиливавшейся переработки пород. Первой ступенью такого преобразования пород явилось их покраснение (внешняя зона ореолов), заключительной и самой глубокой — образование внутренней зоны рудных минералов и серицита II. В такой последовательности мы и описывали выше все эти зоны.

Рассмотрение физико-химических особенностей гидротермального изменения пород, связанного с настурановой стадией, также целесообразно начать с условий образования зоны покраснения и проследить далее изменения этих условий в каждой из последующих зон.

Зона покраснения характеризуется, как уже сказано, образованием единственного вторичного минерала настурановой стадии — окисла железа типа гетита — гидрогетита или гематита. Интересны три стороны этого явления: во-первых, причина осаждения окислов железа как химического соединения (как минерального вида); во-вторых, причина высокой дисперсности этих окислов, так как только высокая дисперсность пигмента обеспечивает интенсивное окрашивание породы на рассматриваемом нами месторождении (в табл. 21 показано изменение окраски породы в зависимости от размеров частиц окислов железа при одном и том же общем содержании Fe_2O_3) и на других [110]; в-третьих, причина избирательной локализации тонкодисперсного пигмента именно в альбите.

Таблица 21

Зависимость окраски пород от размеров пигментирующих частиц окислов железа

Преобладающий размер частиц окислов железа, *мм*	Окраска пород	Преобладающий размер частиц окислов железа, *мм*	Окраска пород
$<0,000n$	Кирпично-красная	$0,0n—0,n$	Серая
$0,000n—0,00n$	Красно-бурая	$>0,n$	Светло-серая
$0,00n—0,0n$	Буровато-серая		

Произведение растворимости Fe_2O_3 при 150° С чрезвычайно мало — $10^{-42,2}$ [31], и потому ионы Fe^{3+} (и комплексы с природными аддендами, диссоциирующие с образованием иона Fe^{3+}) могут существовать в кислых средах. Повышение активности OH^--ионов (рост pH) ведет к выделению $Fe(OH)_3$ (переходящего в Fe_2O_3) из Fe^{3+}-содержащих растворов при неизменном окислительно-восстановительном потенциале [83]. Если перенос железа в растворах осуществлялся в форме ионов Fe^{2+} (или комплексов, диссоциирующих с образованием Fe^{2+}), то отложению Fe_2O_3 или $Fe(OH)_3$ из этих растворов также способствует повышение pH или окислительно-восстановительного потенциала. Выше отмечалось, что отложение окислов железа в зонах покраснения пород не сопровождалось или, вернее, не вызывалось никакими минеральными преобразованиями, которые могли бы повысить щелочность Fe-содержащего раствора или его *Eh*. Что же могло обеспечить в этой зоне условия, необходимые и достаточные для осаждения окислов железа?

Альбит, в котором отложилась главная масса окислов железа, отличается от других вторичных и первичных минералов пород одной особенностью — микросотовой структурой, наличием огромного числа мельчайших относительно изолированных друг от друга пустот, суммарный объем которых составляет около 10% объема этого минерала. При среднем размере пустот 10^{-4}—10^{-5} *см* число их в 1 *см*^{3} альбита составляет около 10^{13}—10^{15} (если для простоты расчетов принять, что они имеют квадратное сечение и «глубину» порядка 10^{-5}—10^{-6} *см*, т. е. те же соотношения между площадью и «толщиной», что и у самих альбитовых кристаллов), а их суммарная поверхность — около 10 *м*^{2}. Малый размер этих пустот и их относительная изолированность предопределяют большую роль в них поверхностных сил и связанных с ними явлений (заряд поверхности взаимодействия с раствором и другими минеральными телами, избирательная адсорбция и т. д.). Как известно, в обычных условиях поверхность силикатов и алюмосиликатов обладает отрицательным зарядом [24, 69, 94]. При той огромной общей поверхности, какую имеют пустоты в альбите, стенки их могут связать значительные количества H^+-ионов и тем самым существенно

увеличить pH растворов, заполняющих эти пустоты (или просачивающихся через них). Способ оценки изменений pH в подобных случаях приводился нами ранее, при обсуждении физико-химических условий процесса перекристаллизации пород: если пустоты при 25° С заполнялись раствором с нейтральной реакцией, то поверхностные явления смещают pH этого раствора в сильнощелочную область.

Очевидно, что благодаря поверхностным явлениям растворы, находящиеся в пределах кристаллов альбита (в их мельчайших порах), отличались более высокими значениями pH, чем в окружающем пространстве*, и потому именно в пустотах альбита создавались условия, наиболее благоприятные для образования зародышевых частиц $Fe(OH)_3$ или Fe_2O_3.

Известно, что поверхность частиц гидроокислов и окислов железа имеет положительный заряд. Этим обстоятельством, по-видимому, объясняется фиксация частиц гидроокислов и окислов железа на стенках пустот, на поверхностях микротрещин, плоскостях спайности и двойникования.

Огромное число пор (пустот) в альбите и иных дефектов его структуры, обусловленных сжатием алюмосиликатного каркаса при преобразовании К-полевого шпата в альбит, предопределило возможность образования огромного числа зародышей окислов железа [12, 110], а пространственная стесненность, малый объем пустот ограничили возможность разрастания их до относительно крупных выделений. Таким образом, в альбите действительно создавалась совокупность условий, благоприятствовавших и осаждению окислов железа из раствора, и ограничению размеров частиц этих окислов, т. е. наиболее яркому окрашиванию ими вмещающей среды.

Каким же путем железо, содержавшееся в рудоносных растворах настурановой стадии, могло попадать в поры (пустоты) альбитовых кристаллов? Известно, что в кристаллах кварца, например, есть структурные каналы диаметром 2 Å и «дефектные» каналы поперечником до 20—25 *мкм*. Экспериментально доказана возможность диффузии многих ионов, в том числе и ионов железа, через эти каналы [111]. Структура полевых шпатов, по сравнению с кварцем, менее компактна [89, 112], что позволяет допустить наличие в них структурных каналов еще большего размера; логично думать, что именно в альбите из-за сжатия алюмосиликатного каркаса замещавшегося им К-полевого шпата и эти каналы имели большое значение, и, кро-

---

* Другие минералы этой зоны (кварц, К-полевой шпат, плагиоклаз) не имеют такого числа пустот, «дефектов» структуры, как альбит. Слоистые минералы (биотит, хлорит I, серицит I, каолинит I), конечно, могли содержать большее число пустот, нежели каркасные алюмосиликаты, но эти пустоты легче сообщаются друг с другом и с внешней средой, потому локальные изменения pH, возникающие в них за счет поверхностных явлений, быстрее выравниваются.

ме того, существовало множество растворопроводящих дефектов (микротрещины, плоскости спайности и двойникования и т. д.). Все это позволяет предполагать вполне реальную возможность медленного просачивания железосодержащих растворов через кристаллы альбита и тем более диффузию растворенного железа или даже мельчайших коллоидных частиц гидроокислов его через альбит и отложение окислов железа в пустотах.

Зона аргиллизации характеризуется интенсивным замещением альбита каолинитом и монтмориллонитом, а кварца — каолинитом. Другие минеральные преобразования играют здесь подчиненную роль.

Процессы аргиллизации пород, в ходе которых образовывались слоистые силикаты и алюмосиликаты — монтмориллонит, каолинит и другие, — широко распространены на урановых и неурановых гидротермальных месторождениях [21, 70, 71, 76, 113—121 и др.]. Условия образования монтмориллонита и каолинита освещены во многих экспериментальных исследованиях [62, 63, 65, 66, 70, 71, 122—128]. В частности, система Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O была детально изучена в работах Хемли [62, 65, 66], где были показаны поля устойчивости монтмориллонита, каолинита и альбита (в присутствии кварца) и рассчитаны константы реакций замещения альбита монтмориллонитом:

$$1{,}17NaAlSi_3O_8 + H^+ = 0{,}5Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 1{,}67SiO_2 + Na^+ \quad (9.1)$$

и монтмориллонита каолинитом:

$$3Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + H^+ + 3{,}5H_2O = 3{,}5Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4SiO_2 + Na^+. \quad (9.2)$$

Экстраполяция данных Хемли и его сотр. [62, 65, 66] до 150° С показана на рис. 72, где построены поля устойчивости трех минералов в координатах pH — активность натрия в растворах. Как обсуждалось ранее нами и как это однозначно показывают эксперименты Хемли и др., образование монтмориллонита и каолинита за счет альбита вызывалось воздействием на последний кислых растворов с низкой активностью натрия, причем в результате этих замещений щелочность исходного раствора заметно повышалась.

В экспериментах Ю. В. Казицына и др. [70, 71, 129] были получены четкие зоны аргиллизации образцов гранита и диорита, в пределах которой полевые шпаты замещались монтмориллонитом и каолинитом. При этом возрастала щелочность воздействовавшего на породы исходного кислого раствора и происходило растворение из пород щелочных металлов, кремнезема и небольших количеств глинозема.

Другими словами, хорошо согласующиеся между собой экспериментальные данные с большой точностью отражают те хи-

мические и минеральные преобразования, которые характерны для зоны аргиллизации изучаемого нами месторождения.

Развитие каолинита по кварцу экспериментально не воспроизводилось. Очевидно, что эта реакция может идти только при поступлении глинозема в пределы разрушаемого кристалла

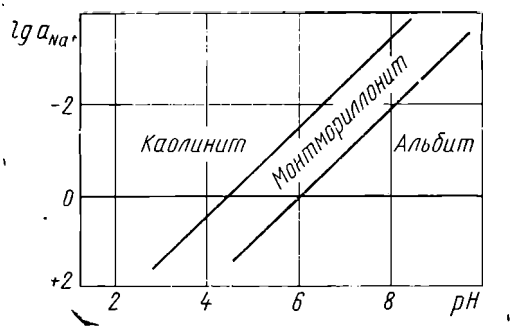


Рис. 72. Поля устойчивости каолинита, монтмориллонита и альбита в зависимости от активности Na^+ и величины pH (экстраполяция до 150° С данных Хемли) [61, 62].

кварца. Химические анализы пород показывают, однако, что содержание глинозема в этой зоне существенно не менялось по сравнению с исходными породами (см. табл. 19). По-видимому, не изменялась и общая концентрация алюминия в реагирующих с породой растворах, и поступление алюминия к месту реакций (к зернам замещаемого кварца) осуществлялось путем местного микроперемещения его из участков разложения полевых шпатов в этой же зоне.

С учетом того, что в зависимости от щелочности растворов алюминий находится в них в разных формах (см. рис. 40), реакции замещения кварца каолинитом должны быть выражены поразному для разных интервалов pH; для каждой из этих реакций нами рассчитаны уравнения зависимости ΔG° от температуры:

$$4SiO_2 + 4Al^{3+} + 10H_2O = Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 12H^+, \quad (9.3)$$

$$\Delta G_T^0 = 147{,}950 - 1100{,}81T + 124{,}37T\ln T + 90{,}43\cdot 10^{-3}T^2;$$

$$4SiO_2 + 4Al(OH)_2^+ + 2H_2O = Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 4H^+, \quad (9.4)$$

$$\Delta G_T^0 = 24{,}424 - 40{,}93T - 18{,}59T\ln T + 171{,}63\cdot 10^{-3}T^2;$$

$$4SiO_2 + 4Al(OH)_3 = Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 2H_2O, \quad (9.5)$$

$$\Delta G_T^0 = -68{,}047 + 527{,}53T - 90{,}57T\ln T + 192{,}43\cdot 10^{-3}T^2;$$

$$4SiO_2 + 4AlO_2^- + 6H_2O = Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 4OH^-, \qquad (9.6)$$

$$\Delta G_T^0 = 22{,}252 - 506{,}06T + 53{,}39T + 295{,}23 \cdot 10^{-3} T^2.$$

В табл. 22 приведены результаты термодинамических расчетов констант всех четырех реакций для 150° С, на базе которых построена кривая равновесия кварца и каолинита для этой температуры (рис. 73).

5 Таблица 22

Свободная энергия и константы равновесия реакций (9.3)—(9.6)

Реакция	$\Delta G^\circ_{423,15}$, ккал/моль	lg K	Реакция	$\Delta G^\circ_{423,15}$, ккал/моль	lg K
(9.3)	+7098	—3,6	(9.5)	—37 379	+19,3
(9.4)	—5865	+3,03	(9.6)	—8671	+4,47

Как явствует из рис. 73, замещение кварца каолинитом может быть обусловлено тем, что в растворах, воздействовавших

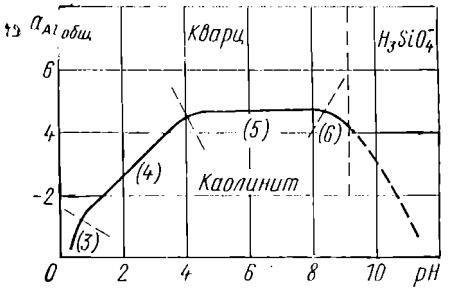


Рис. 73. Кривая равновесия кварца и каолинита в координатах lg активности $Al_{общ}$—pH [участки кривой отвечают реакциям (9.3)—(9.6)].

на кварц, либо общая активность алюминия, либо величина pH, либо то и другое вместе имели значения, соответствующие полю устойчивости каолинита. Поскольку существенного изменения содержания алюминия в породах при аргиллизации нет, можно полагать, что активность его в растворах была близкой к равновесию с этими породами. Выше уже говорилось, что при 150° С концентрация алюминия в растворах, равновесных с полевыми шпатами и слюдами, составляет 10^{-4}—10^{-5} M [32—35]. Если общая активность алюминия в рудоносном растворе измерялась такими величинами и не изменялась при аргиллизации пород, то переход из поля устойчивости кварца (в нижележащих базальных туфопесчаниках рудоносные растворы не разрушали его) в поле устойчивости каолинита мог быть осуществлен только в том

случае, когда pH исходных растворов был не выше 4—4,5 (см. рис. 73).

Если считаться с переотложением алюминия в этой зоне и полагать, что замещение кварца каолинитом шло благодаря локальному повышению активности алюминия в точке реакции (за счет скомпенсированного понижения активности алюминия в других точках зоны аргиллизации), то эта реакция могла идти и при более высоких pH.

Другие минеральные замещения, идущие в этой зоне, — замещение альбита серицитом, серицита каолинитом и монтмориллонитом — не имеют большого значения. Все они, как и главные реакции здесь, генерируют в раствор OH^--ионы (эти реакции рассмотрены в гл. 8).

Зона хлоритизации — карбонатизации характеризуется прежде всего развитием хлорита за счет различных слоистых силикатов и алюмосиликатов — каолинита, монтмориллонита, серицита, а также образованием кальцита и канкринита (редко скаполита) главным образом за счет альбита. Рассмотрим некоторые из этих реакций.

Замещение хлоритом «глинистых» минералов удобнее рассмотреть на примере развития хлорита по каолиниту. Для последнего известны термодинамические константы [31]; для хлорита они пока отсутствуют, но не будет большой ошибкой использовать для расчетов имеющиеся константы серпентина, так как преобладающие на месторождении разности магнезиального хлорита по составу и структуре близки к серпентину. Учитывая разные формы нахождения алюминия в растворах при разных зачениях pH, замещение каолинита серпентином (хлоритом) можно представить в виде следующих реакций (и соответствующих каждой из них уравнений зависимости изменения свободной энергии от температуры):

$$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 6Mg^{2+} = Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 4Al^{3+}, \quad (9.7)$$

$$\Delta G_T^0 = 10\,176 + 555{,}74T - 52{,}94T\ln T + 8{,}77\cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 6Mg^{2+} + 8H_2O = Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 4Al(OH)_2^+ + 8H^+, \quad (9.8)$$

$$\Delta G_T^0 = 133\,960 - 511{,}62T + 91{,}02T\ln T - 89{,}97\cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 6Mg^{2+} + 12H_2O = Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 4Al(OH)_3 + 12H^+. \quad (9.9)$$

$$\Delta G_T^0 = 208{,}693 - 952{,}28T + 163T\ln T - 320{,}77\cdot 10^{-3}T^2;$$

$$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 6Mg^{2+} + 8H_2O = Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 4AlO_2^- + 16H^+, \quad (9.10)$$

$$\Delta G_T^0 = 232{,}187 - 594{,}03T + 91{,}02T\ln T + 24{,}63\cdot 10^{-3}T^2.$$

Величины свободных энергий и константы равновесия этих реакций при 150 °С приведены в табл. 23.

Таблица 23

Свободная энергия и константы равновесия реакций (9.7)—(9.10)

Реакция	$\Delta G^0_{423,15}$, ккал/моль	lg K	Реакция	$\Delta G^0_{423,15}$, ккал/моль	lg K
(9.7)	112,088	—58	(9.9)	156,641	—81
(9.8)	128,632	—66	(9.10)	211,363	—109

Исходя из рассчитанных констант построены кривые равновесия каолинита и серпентина в координатах: логарифм отношения $a^2_{Al_{общ}}/a^3_{Mg^{2+}}$ — pH или логарифм $a_{Mg^{2+}}$ — pH (рис. 74). При невысокой (порядка 10^{-6} M) активности магния в рудоносных растворах (см. гл. 11) и небольших (порядка 10^{-4}—10^{-5} M) активностях алюминия в них замещение каолинита хлоритом могло осуществляться в щелочной среде и вело к подкислению, уменьшению щелочности растворов, реагировавших с каолинитом. Причиной этого является фиксация из растворов Mg^{2+} и OH^--ионов, идущих на построение бруситовых прокладок хлорита; чтобы отразить это, приведенные выше реакции можно представить в следующем виде:

$$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 6Mg^{2+} + 12OH^- = Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 4Al(OH)_3.$$

Замещение серицита хлоритом по своей кристаллохимической сути аналогично только что рассмотренному: главным при этом замещении является смена гиббситоподобных прокладок замещаемого минерала бруситоподобными плюс соответствующие изменения в других структурных элементах. Используя вместо термодинамических констант хлорита соответствующие константы близкого к нему серпентина [31], опишем это замещение следующими уравнениями:

$$4KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 18Mg^{2+} + 10H_2O = 3Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 12Al^{3+} + 4K^+ + 4OH^-, \quad (9.11)$$

$$\Delta G^0_T = 147,154 - 132T + 133T\ln T + 144,4\cdot 10^{-3}T^2;$$

$$4KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 18Mg^{2+} + 30H_2O = 3Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 12Al(OH)_2^+ + 4K^+ + 2OH^-, \quad (9.12)$$

$$\Delta G^0_T = 422,976 - 2854,9T + 472,89T\ln T - 337,66\cdot 10^{-3}T^2;$$

$$4KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 18Mg^{2+} + 42H_2O = 3Mg_6[Si_4O_{10}] + 12Al(OH)_3 + 4K^+ + 32H^+, \quad (9.13)$$

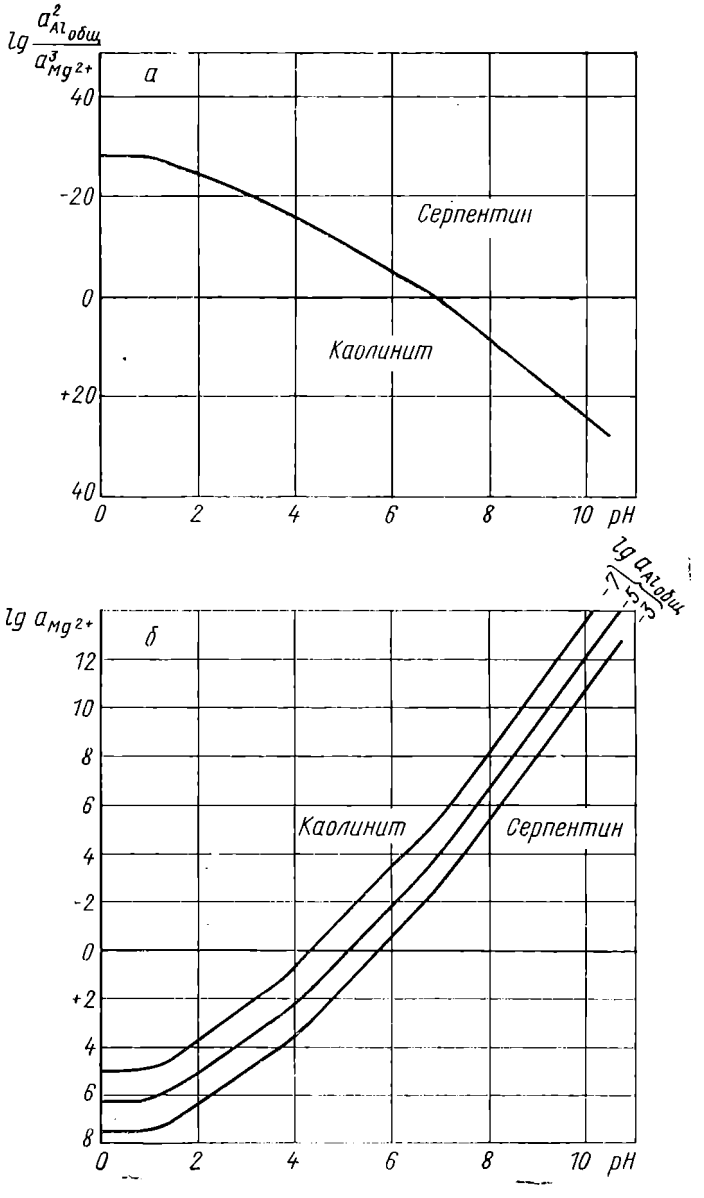


Рис. 74. Кривые равновесия каолинита и серпентина в координатах lg отношения активностей $Al_{общ}$ и Mg^{2+}—pH (*а*) или lg активности Mg^{2+}—pH (*б*).

$$\Delta G_T^0 = 647{,}047 - 4167{,}7T + 688{,}83T \ln T - 1060{,}06 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$4KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 18Mg^{2+} + 30H_2O = 3Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + \\ + 12AlO_2^- + 4K^+ + 44H^+, \qquad (9.14)$$

$$\Delta G_T^0 = 717{,}538 - 3092{,}1T + 472{,}89T \ln T + 6{,}14 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Значения свободных энергий и констант равновесия этих реакций даны в табл. 24. С использованием рассчитанных констант

Таблица 24

Свободная энергия и константы равновесия реакций (9.11)—(9.14)

Реакции	$\Delta G^\circ_{423,15^\circ}$, ккал/моль	lg K	Реакции	$\Delta G^\circ_{423,15^\circ}$, ккал/моль	lg K
(9.11)	307,485	—205	(9.13)	426,096	—220
(9.12)	334,170	—173	(9.14)	584,949	—302

на рис. 75 построены кривые равновесия мусковит (серицит) $\rightleftarrows$ серпентин для условия, когда общее содержание глинозема в зоне хлоритизации остается неизменным.

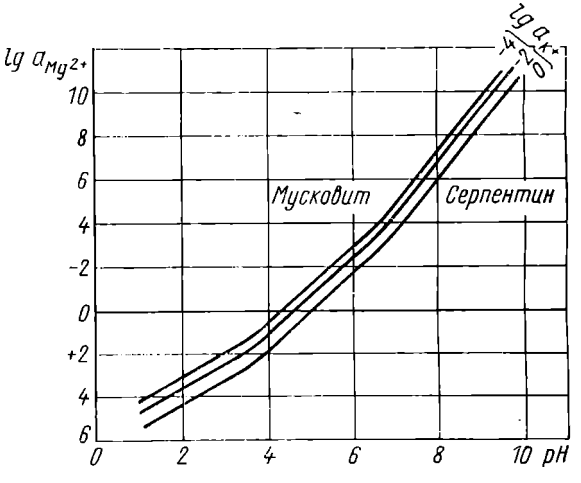


Рис. 75. Кривые равновесия мусковита (серицита) и серпентина в координатах lg $a\,Mg^{2+}$ — pH при неизменном содержании алюминия.

Конечно, если бы имелись термодинамические константы для хлорита, следовало бы рассмотреть равновесия между серицитом, каолинитом и монтмориллонитом, с одной стороны, и хлоритом, а не серпентином — с другой, и реальные реакции заме-

щения, при неизменном общем содержании алюминия, нужно было бы описывать более точными уравнениями:

$$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 10Mg^{2+} + 2H_4SiO_4 + 10H_2O = \\ = 2Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8 + 2OH^-; \quad (9.15)$$

$$6Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2 + 35Mg^{2+} + 58H_2O = \\ = 7Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8 + H_4SiO_4 + 68H^+ + 2Na^+; \quad (9.16)$$

$$2KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 15Mg^{2+} + 3H_4SiO_4 + 18H_2O = \\ = 3Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8 + 2K^+ + 28H^+. \quad (9.17)$$

Из этих трех реакций главное значение имеет реакция (16), так как подавляющая масса хлорита развивается именно по монтмориллониту. Очевидно, эта реакция в значительной мере удовлетворяет потребность в кремнеземе для двух других указанных преобразований. Этой же реакцией определяется и общая тенденция изменения pH в зоне хлоритизации: в отличие от предшествующей зоны здесь происходит поглощение OH^--ионов из растворов, щелочность которых к началу хлоритизации достигает высоких значений. О том, что замещение хлоритом (или, как здесь рассматривалось, серпентином) других слоистых минералов происходило при значительной щелочности, свидетельствуют и кривые равновесия, приведенные на рис. 74 (если учесть реальную активность реагирующих компонентов), и экспериментальные данные по синтезу хлорита и близких к нему минералов [63, 130—133], а также канкринита [63, 134—136] и кальцита [137—141].

Замещение кальцитом альбита — пример тех замещений четвертого типа, о которых говорилось выше. По всей вероятности, отложение кальцита вызывалось и общим повышением щелочности растворов к началу образования зоны хлоритизации и локальным возрастанием pH (или, может быть поддержанием высокого уровня pH) в точках, где происходит разложение алюмосиликата (альбита) с полным удалением его компонентов:

$$NaAlSi_3O_8 + 8H_2O = Na^+ + 3H_4SiO_4 + Al(OH)_3 + OH^- \quad (9.18)$$

и, возможно, поверхностными процессами, протекающими в пленке раствора между замещаемым и замещающим минералами (фиксация H^+-ионов на отрицательно заряженной поверхности алюмосиликата и дополнительное повышение щелочности в пленке раствора из-за этого).

В тех же участках, где образуется кальцит, иногда происходит замещение альбита канкринитом, суть которого заключается в десилификации альбита и внедрении в изменившийся Al—Si-каркас молекул карбоната кальция:

$$3NaAlSi_3O_8 + Ca^{2+} + CO_3^{2-} + 12H_2O = 3NaAlSiO_4 \cdot CaCO_3 + \\ + 6H_4SiO_4. \quad (9.19)$$

Сам факт образования этого минерала свидетельствует о низком содержании кремнезема в растворах (и кварца в породах данной зоны) и о сравнительно высокой их щелочности.

Таким образом, в зоне хлоритизации — карбонатизации протекают реакции, по-разному влияющие на щелочность реагирующих здесь растворов. В большинстве своем это реакции, идущие с «поглощением» из раствора OH^--ионов; таковы реакции замещения хлоритом монтмориллонита и серицита, реакция осаждения кальцита. Другие реакции, имеющие подчиненное значение, идут с повышением щелочности раствора; таковы реакции замещения хлоритом каолинита и реакция разложения (растворения) альбита, обеспечивавшие локальное повышение (или сохранение высокого уровня) pH и вызывавшие тем самым избирательное отложение кальцита именно на месте растворявшегося альбита.

Зона развития рудных минералов и серицита II характеризуется метасоматическими замещениями двоякого рода. Сначала происходило растворение хлорита (с практически полным выносом всех его компонентов) и одновременное отложение на его месте смолки I, коффинита, пирита II и в меньшей степени других сульфидов. Затем, с начала отложения минералов второй парагенетической ассоциации — смолки II, молибденита, галенита, — не только растворение хлорита на месте отлагавшихся рудных минералов, но и замещение его серицитом вокруг рудных минералов.

Растворение хлорита ведет к переходу в раствор легко диссоциирующих бруситоподобных группировок и гидролизу кремнезема и глинозема, за счет чего возрастает щелочность реагирующего с хлоритом раствора:

$$Mg_5Al\,[AlSi_3O_{10}]\,(OH)_8 + 10H_2O = 5Mg^{2+} + 3H_4SiO_4 + \\ + 2Al\,(OH)_3 + 10OH^-. \qquad (9.20)$$

И в этом случае эффект повышения щелочности среды за счет химического разложения хлорита, вероятно, усиливался поверхностными явлениями в пленке раствора между разрушавшимся хлоритом и замещавшими его урановыми минералами и сульфидами. Высокая щелочность раствора в приконтактовой зоне вызывала диссоциацию сероводорода и тем самым явилась причиной выделения сульфидов из растворов, содержавших (переносивших) и металлы и серу. Причины выделения урановых минералов при разложении хлорита мы здесь не анализируем, ибо этому посвящена гл. 13; но следует обратить внимание на сам факт осаждения урана именно на фоне повышения щелочности рудоносных растворов и именно в точках, где генерировались в растворах OH^--ионы.

Заканчивая рассмотрение химизма преобразования состава пород в ореолах околорудного изменения их, остановимся на некоторых общих особенностях этого изменения.

1. Первым компонентом рудоносных растворов, «отозвавшимся» на вступление их в пределы кислых альбитизированных пород Третьей свиты, было железо. Рудоносные растворы, по-видимому, были близки к насыщению по отношению к $Fe(OH)_3$ и малейшего повышения щелочности их за счет смешения с поровыми растворами альбитизированных пород (без заметного взаимодействия растворов с твердыми фазами этих пород) и за счет поверхностных эффектов в пористом альбите оказалось достаточно для отложения гетита —гидрогетита или гематита еще до начала кардинального изменения химического и минералогического состава альбитизированных эффузивов.

Повышение общей щелочности рудоносных растворов после начала образования следующей зоны — зоны аргиллизации — очевидно, вело к дальнейшему осаждению окислов железа, а значительное увеличение пористости пород, обеспечившее лучшие условия для циркуляции растворов и диффузии компонентов, способствовало образованию здесь крупных кристаллов окислов железа за счет собирательной перекристаллизации тонкодиспергированного пигмента зоны покраснения и вновь отложенного материала.

2. При гидротермальном преобразовании состава кислых альбитизированных пород во всех зонах (начиная с зоны аргиллизации и далее, в более внутренних) происходит интенсивный вынос кремнезема и натрия. Это может свидетельствовать о том, что активность кремния и натрия в рудоносных растворах, поступавших в пределы кислых альбитизированных пород, была в течение всей настурановой стадии ниже равновесной по отношению к этим породам. Неустойчивость альбита и кварца в контакте с рудоносными растворами вызвала замещение их глинистыми минералами, а затем, по мере дальнейшего выноса из пород кремния и натрия, последующие преобразования вплоть до образования практически «бескремнеземного» и «безнатриевого» * парагенезиса приконтактовой метасоматической зоны. Прогрессирующий вынос из пород кремния и натрия, приводящий местами к полному удалению этих компонентов во внутренней зоне, является характернейшей чертой химизма околорудных изменений, связанных с настурановой стадией.

3. Судя по имеющимся экспериментальным данным [62, 63, 65, 66, 70, 71, 124—130] и приведенным выше расчетам полей устойчивости каолинита и кварца (см. рис. 73), каолинита, монтмориллонита и альбита (см. рис. 72), рудоносные растворы, поступавшие в пределы альбитизированных кислых пород Третьей свиты и начинавшие реагировать с ними, имели кислую реакцию.

---

* «Бескремнеземным» и «безнатриевым» является только парагенезис вторичных минералов приконтактовой зоны. Поскольку в этой зоне еще сохраняются обычно альбит и первичные силикаты пород, химические анализы фиксируют в ней и кремний и натрий.

Начавшееся разрушение алюмосиликатов альбитизированных пород и замещение их глинистыми минералами в зонах аргиллизации приводило, судя по кристаллохимическому анализу и экспериментальным данным [62, 65, 66, 70, 71], к повышению щелочности воздействовавшего на породы раствора, тем большему, чем интенсивнее шло указанное замещение.

Подъем щелочности до определенного уровня за счет интенсивной аргиллизации пород создал условия для образования хлорита, кальцита, а иногда даже канкринита и скаполита в зонах, (на фронтах), где концентрировались продукты реакций, прошедших в зоне аргиллизации. В этом смысле образование зоны хлоритизации — карбонатизации является прямым следствием процессов, протекающих в предшествующей зоне при аргиллизации пород, и показателем высоких значений pH, достигнутых к этому времени в околотрещинной полосе аргиллизированных пород. В то же время главные минеральные замещения в зоне хлоритизации — карбонатизации сопровождались поглощением OH^--ионов и, являясь своего рода «буфером», тормозили дальнейший рост pH и стабилизировали щелочность на достигнутом высоком уровне. На рис. 76 пунктирной линией *а* показано вероятное продолжение подъема щелочности растворов в приконтактовой зоне (где концентрировались OH^--ионы, генерировавшиеся в них при аргиллизации пород), если бы образование хлорита и кальцита не препятствовало этому, поглощая здесь избыток гидроксил-ионов. С другой стороны, поступавшие из жильных трещин все новые порции растворов, еще не успевшие прореагировать с породой и потому имевшие более низкие значения pH, чем растворы зоны хлоритизации, могли несколько снижать щелочность среды в приконтактовой зоне (пунктир *б* на рис. 76). Однако начавшееся здесь растворение хлорита и кальцита снова оказывало «буферное» действие, но уже в обратном направлении, препятствуя снижению достигнутого уровня щелочности растворов.

Таким образом, хлорит и кальцит, возникавшие в ореолах изменения пород при возрастании pH до определенного высокого уровня, являются чуткими регуляторами, стабилизаторами этого уровня. Превышение уровня ведет к более усиленному отложению хлорита и кальцита и тем самым к поглощению избытка OH^--ионов; понижение уровня вызывает растворение этих минералов, сопровождаемое генерацией в раствор OH^--ионов.

Можно полагать, что в целом благодаря этим разнонаправленным процессам щелочность растворов в ореолах изменения пород, достигнутая к началу образования зоны хлоритизации, существенно не изменялась в пределах двух внутренних зон, так как, несмотря на растворение хлорита и кальцита в приконтактовой зоне, часть этих минералов все же сохраняется в ней и отлагается в составе жильного выполнения. Общий результат изменения щелочности растворов настурановой стадии при взаи-

модействии их с альбитизированными кислыми породами вокруг рудных жил показан на рис. 76 (стрелка от *в* — исходных до *г* — конечных значений pH).

Это повышение щелочности растворов в ореолах изменения альбитизированных пород послужило причиной отложения здесь

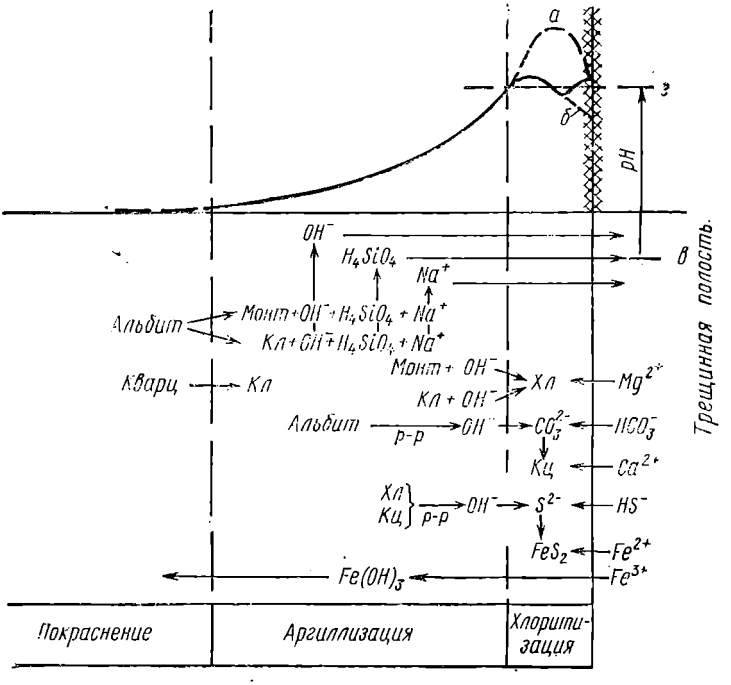


Рис. 76. Схема изменения щелочности рудоносных растворов пастурановой стадии при реакциях их с альбитизированными кислыми эффузивами в случаях, когда зона хлоритизации образуется у контактов жил (монт — монтмориллонит, кл — каолинит, хл — хлорит, кц — кальцит; заштрихована зона развития рудных минералов и серицита II).

всех привносимых растворами компонентов — углекислоты, сульфидной серы, кальция, магния, железа и рудных элементов.

Есть ли доказательства того, что процессы, происходившие в зоне хлоритизации — карбонатизации (а вслед за этим и в зоне образования рудных минералов и серицита II) действительно являются следствием предшествующих им процессов, протекавших в зоне аргиллизации?

Мы видим эти доказательства в закономерном изменении пространственного положения двух внутренних зон (хлоритизации и рудных минералов) по отношению к зоне аргиллизации

в вертикальном разрезе. Мы называем зоны хлоритизации и метасоматических рудных минералов внутренними потому, что на большей части вертикального разреза месторождения они занимают именно такое положение по отношению к зоне аргиллизации, и это преобладающее положение их описано выше.

При этом особенно интенсивное развитие хлорита, кальцита и рудных минералов в призальбандовой полосе вмещающих пород наблюдается в относительно пористых породах непосредственно под перекрывающими их горизонтами относительно плотных и малопроницаемых пород.

Однако, как упоминалось выше, есть исключения из этого правила. Над горизонтами плотных и малопроницаемых пород и непосредственно над горизонтом базальных туфопесчаников нередки случаи, когда хлорит, кальцит и рудные минералы (в том числе и настуран) концентрируются не у внутренней, а у внешней границы зоны аргиллизации, образуя четкую полосу потемнения, разделяющую покраснелые и аргиллизированные породы.

Такое изменение положения зон хлоритизации и метасоматических рудных минералов обусловлено особенностями структуры восходящего потока инфильтрации рудоносных растворов. Как показано в работе А. А. Пэка и др. [142], поток инфильтрации в трещинном канале и околотрещинном поровом пространстве пород имеет плоскопараллельную структуру, если проницаемость канала и вмещающих пород постоянна по всей длине (высоте) этого потока. Инфильтрация растворов под углом к стенкам трещинного канала, из него в породы (растекание растворов из трещин) или из пород в канал (стягивание растворов в трещины) происходит только при изменении на пути потока проницаемости породы, внутритрещинного материала либо того и другого одновременно.

При условии, когда

$$\frac{K_{\text{т}}^{\text{в}}}{K_{\text{т}}^{\text{н}}} > \frac{K_{\text{п}}^{\text{в}}}{K_{\text{п}}^{\text{н}}},$$

где $K_{\text{т}}^{\text{в(н)}}$ — проницаемость трещинного канала в верхней (нижней) толще пород, а $K_{\text{п}}^{\text{в(н)}}$ — проницаемость верхней (нижней) толщи пород; при прохождении потоком инфильтрации контакта этих толщ под ним будет происходить стягивание этого потока в трещинные каналы.

При обратном соотношении

$$\frac{K_{\text{т}}^{\text{в}}}{K_{\text{т}}^{\text{н}}} < \frac{K_{\text{п}}^{\text{в}}}{K_{\text{п}}^{\text{н}}}$$

будет происходить растекание потока инфильтрации из трещинных каналов над нижней из контактирующих толщ.

В условиях изучаемого месторождения проницаемостть внутритрещинного пространства существенно не изменяется при переходе трещинных зон из относительно пористых туфовых пород в относительно плотные лавовые горизонты и наоборот, поэтому отношение $K_{т}^{в}/K_{т}^{н}$ можно в первом приближении считать всегда близким к единице. Проницаемость пористых туфовых пород и лав (как и осадочных горизонтов) отличается друг от друга на один-два порядка. Поэтому изменения структуры потока инфильтрации в подавляющем числе случаев зависят именно от изменений соотношения $K_{п}^{в}/K_{п}^{н}$.

На выходе трещинных зон из плотных лавовых пород или из осадочных горизонтов с проницаемостью $K_{п}^{н} \approx 0{,}005 \div \div 0{,}0005$ *мдарси* в вышележащие туфобрекчиевые породы с проницаемостью $K_{п}^{в}$ до 0,01—0,05 *мдарси* неминуемо происходило интенсивное растекание потока рудоносных растворов в стороны от трещинных каналов. Именно поэтому сразу же над малопроницаемыми горизонтами пород начинается резкое увеличение мощности и интенсивности околорудных изменений пород. Продукты реакций, происходящих при этом изменении в каждой из зон, мигрируют вместе с инфильтрующимися растворами в стороны от трещин, концентрируются у внешней границы зон. В данных условиях фронт наивысшего повышения щелочности растворов приходился на внешнюю границу зоны аргиллизации, куда перемещались и где концентрировались гидроксил-ионы, освобождавшиеся при замещении полевых шпатов глинистыми минералами. Другими словами, именно у внешней границы зоны аргиллизации здесь сложились наиболее благоприятные условия для образования хлорита, кальцита и рудных минералов настурановой стадии из компонентов, мигрировавших вместе с раствором через эту зону.

Под малопроницаемыми горизонтами, где поток инфильтрации стягивался к трещинным каналам, продукты реакций, протекавших в зонах аргиллизации относительно проницаемых пород (в том числе OH^{-}-ионы), мигрировали по направлению к каналам и концентрировались у внутренних границ зоны аргиллизации. Этим и обусловливались здесь, у контактов трещин, неустойчивость глинистых минералов и возникновение за их счет парагенезисов, равновесных с растворами более высокой щелочности (хлорит + кальцит + рудные минералы)*.

Подобный механизм обогащения растворов компонентами, высвобождающимися при разложении (замещении) какого-либо из минералов в одной из метасоматических зон гидротермально измененных пород по мере продвижения фронта этого разложения (замещения), описан недавно С. А. Гулиным [143].

---

* Иногда здесь же (у контактов жил под слоями малопроницаемых пород) наблюдается и более интенсивное, чем в зонах покраснения и аргиллизации, отложение окислов железа.

Образование зон хлоритизации именно на фронтах, где концентрировались продукты реакций, протекавших в зоне аргиллизации, говорит о том, что появление в измененных породах хлорита (вместе с кальцитом и рудными минералами) действительно является следствием повышения pH рудоносных растворов, вызванного аргиллизацией кислых эффузивов.

4. Интенсивность обменных реакций между рудоносными растворами и альбитизированными кислыми эффузивами Третьей свиты неодинакова на разных гипсометрических уровнях. Она максимальна в относительно проницаемых толщах нижней половины месторождения и минимальна в породах верхней половины месторождения. Свидетельством этого служат уменьшение снизу вверх общей мощности ореолов изменения пород (см. рис. 67) и числа метасоматических зон в этих ореолах (см. рис. 68), снижение содержания вторичных минералов настурановой стадии и, наоборот, увеличение содержания сохраняющихся первичных минералов альбитизированных пород в каждой из метасоматических зон (см. рис. 69).

Наглядным показателем интенсивности обменных реакций является изменение баланса вещества в околожильных ореолах. На рис. 77 показаны масштабы привноса (положительные значения на оси абсцисс) и выноса (отрицательные значения на оси абсцисс) основных породообразующих компонентов при околожильном изменении кислых пород Третьей свиты, рассчитанные на 1 $м^2$ плоскости жил по 36 разрезам (150 силикатным анализам), относительно равномерно распределенным на интервале палеоглубин от 600 до 1200 *м*.

Обращают на себя внимание три момента. Во-первых, интенсивность изменений баланса всех компонентов в нижней половине месторождения значительно выше, чем в верхней. Во-вторых, максимумы выноса SiO_2 и максимумы связывания большинства других компонентов довольно точно совпадают по вертикали, что особенно хорошо заметно в нижней половине изученного интервала палеоглубин. Эти максимумы приходятся на толщи относительно проницаемых эффузивно-пирокластических пород (интервалы 920—1000 *м* и примерно 1050—1160 *м*). В-третьих, для SiO_2, Fe_2O_3, FeO и MgO изменения баланса на всем разрезе кислых пород Третьей свиты практически не меняют своего знака. SiO_2 интенсивно (до 130—150 $кг/м^2$) извлекается из относительно проницаемых пород нижней половины месторождения и в ограниченных масштабах продолжает извлекаться до самых верхних его горизонтов. Железо и магний извлекались из пород, подстилающих кислые эффузивы, — из андезитов и базальных туфопесчаников и гравелитов, а в пределах кислых эффузивов привносились и связывались в ореолах изменения пород на всем интервале от 1160 до 600 *м*.

Для CaO и CO_2 на изученном вертикальном интервале чередуются отрезки, где происходило извлечение этих компонентов

из пород, и отрезки, где происходило связывание их в ореолах изменения пород.

Первый отрезок глубин (примерно 1250—1160 *м*), где отмечалось наиболее интенсивное извлечение Ca и CO_2 из базальных туфопесчаников и конгломератов с карбонатным цементом

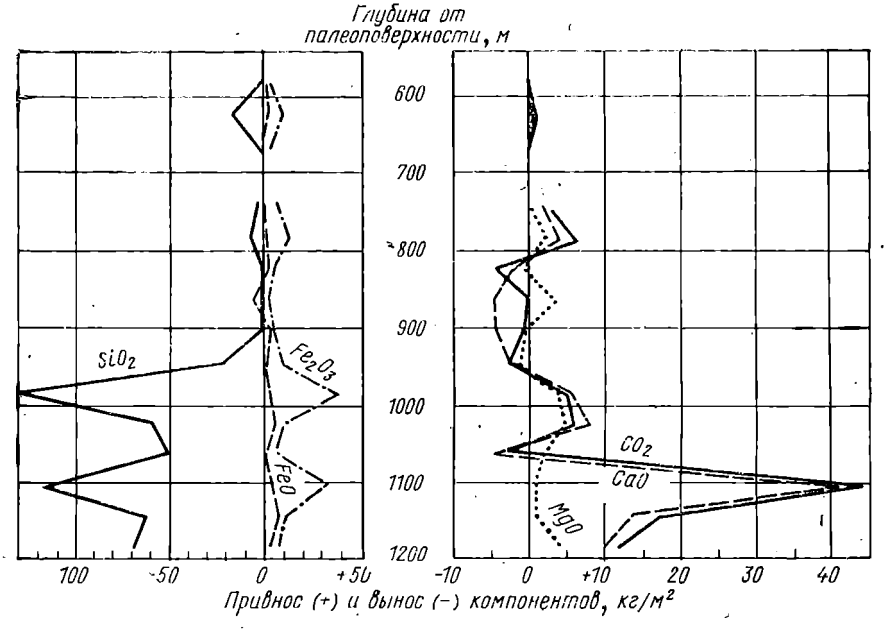


Рис. 77. Изменение по вертикали баланса — величины привноса или выноса компонентов — в ореолах гидротермального метаморфизма пород Третьей свиты, связанного с пастурановой стадией.

и карбонатизированных андезитов, не показан на рис. 77 *. Над ним уже в пределах Третьей свиты (на палеоглубинах 1080—1160 *м*) располагается интервал максимального привноса CaO и CO_2 во вмещающие породы (до 45 *кг/м*²) и максимального развития кальцита в жилах.

Выше, на уровнях около 1080—1000 *м* от палеоповерхности, где рудные зоны пересекают второй горизонт туфопесчаников, изначально обогащенный карбонатом, снова происходило извлечение кальция и CO_2 из этих пород. Прямо над этим горизонтом располагается второй интервал связывания $CaCO_3$ в зонах изменения пород и в рудных жилах.

---

* В этом интервале нет хорошо выдержанных вертикальных трещин, поэтому провести расчет того же плана, как в кислых породах, на 1 *м*² плоскости жилы здесь не удалось.

Еще выше — третий интервал выноса кальция и CO_2 из пород — из ореолов предшествующей альбитизации, где был отложен кальцит I, и из третьего горизонта туфопесчаников на палеоглубине около 700 *м*. Над ним — очередной, третий интервал привноса и связывания этих двух компонентов.

Эти факты говорят, очевидно, об интенсивном перераспределении кальция и углекислоты в пределах блока пород, в котором заключено месторождение.

Таким образом, для всех компонентов, отлагавшихся в пределах кислых эффузивов, констатируется перемещение только в одном направлении — снизу вверх, однако начала миграционного пути (источники) для разных компонентов были разными. Для железа и магния они лежат в пределах андезитов и базальных туфопесчаников, для кальция и CO_2 они располагаются минимум на трех уровнях — в трех горизонтах туфопесчаников и гравелитов Третьей свиты.

Перемещение всех компонентов осуществлялось в течение настурановой стадии за счет восходящего движения растворов; об этом говорит не только однонаправленная миграция растворенных компонентов, но и многочисленные примеры экранирования растворов малопроницаемыми горизонтами пород.

5. Сравнивая околожильные изменения пород, связанные с настурановой стадией, с изменениями предшествующих стадий, нельзя не отметить интересные закономерности.

Во-первых, от первой (кварцево-адуляро-гематитовой) стадии к третьей (настурановой) наблюдается увеличение числа новообразованных минералов и в целом повышение общего содержания их в ореолах изменения пород, но в то же время сокращение ширины ореолов изменения и общей массы новообразований.

Во-вторых, от первой стадии к третьей изменяется характер минеральных преобразований в околожильных ореолах: для первой стадии характерен I тип замещений (преобразование структуры и морфологии минералов без изменения их химического состава), для второй, альбитовой, стадии преобладает II тип замещений (катионный обмен при сохранении главных особенностей алюмосиликатного каркаса), для третьей стадии свойственны в основном III тип замещений (перестройка анионного каркаса) и IV тип (полное разрушение анионного каркаса).

В-третьих, от стадии к стадии возрастала интенсивность изменений химического состава пород в околожильных ореолах: в течение первой стадии химический состав пород практически не изменялся, в течение второй стадии существенно изменялось только содержание щелочных металлов (катионный обмен, калий заменялся на натрий), в течение третьей стадии благодаря гидролизу альбита и выносу кремнезема и натрия (при одновременной фиксации из растворов кальция, магния, железа,

углекислоты, сероводорода и рудных элементов) происходило кардинальное изменение химического состава пород.

В-четвертых, последовательное возрастание интенсивности минеральных (от I типа замещений к III и IV типам) и химических преобразований состава пород от первой стадии к третьей говорит о том, что состав растворов, поступавших в жильные трещины среди кислых эффузивов, от стадии к стадии все более отклонялся от равновесного по отношению к этим породам. В частности, от первой стадии к третьей последовательно возрастала исходная кислотность растворов: перекристаллизация пород в течение кварцево-адуляро-гематитовой стадии вызывалась растворами, равновесными с ними и, следовательно, обладавшими, как и поровые растворы пород, слабощелочной — нейтральной реакцией, изменения альбитовой стадии — растворами, близкими к нейтральным, изменения настурановой стадии — кислыми растворами.

В-пятых, предшествовавшие изменения имеют определяющее значение для последующих преобразований пород. Так, перекристаллизация пород в течение первой стадии обеспечила упорядочение структуры К-полевых шпатов и тем самым создала более благоприятные условия для катионного обмена, для интенсивной альбитизации этих перекристаллизованных пород в течение альбитовой стадии. В свою очередь, зоны и участки максимальной альбитизации оказывались наиболее неравновесными с растворами настурановой стадии, наиболее интенсивно реагировали с рудоносными растворами и вызывали наибольшее изменение их состава и щелочности.

РАЗДЕЛ IV

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ГЛАВА 10

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА В ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕПРЕССИИ

В гидротермальном процессе, формировавшем месторождение, различаются три разновозрастные стадии, первая по времени — кварцево-полевошпато-гематитовая, вторая — альбитовая и третья, последняя, — настурановая.

Естественно, что настурановая стадия представляет для нас наибольший интерес, ибо именно в эту стадию образовались все жильные, штокверковые и вкрапленные урановые руды, обусловившие практическую ценность месторождения. Поэтому физико-химические условия образования жил этой стадии и связанных с ними околожильных ореолов являются предметом специального рассмотрения в следующих главах.

Однако многие важные особенности настурановой стадии, специфичность ее, выявляются при анализе эволюции всего гидротермального процесса, при сравнении друг с другом всех трех его последовательных стадий.

1. В гл. 3 уже говорилось, что на динамику гидротермальных растворов в депрессии могли и должны были влиять многие факторы.

Разница в средней проницаемости (средней скважности) вулканического чехла и пород основания депрессии придала нижней границе депрессии не только геологический, но и гидродинамический смысл, поскольку эта граница разделила области с разными условиями циркуляции растворов. В пределах одной из этих областей — области интенсивной циркуляции гидротерм в пределах вулканической депрессии — перемещение растворов должно было подчиняться геометрии проницаемых зон. Послойные зоны высокой проницаемости (послойные нарушения, слои высокопористых пород и т. п.), развитые практически на всей площади депрессии, и локальные вертикальные зоны трещиноватости, соединявшие послойные коллектора с дневной поверхностью, могли и должны были концентрировать потоки гидротермальных растворов и явиться важными элементами их общего пути в пределах депрессии. В совокупности растворы,

фильтрующиеся через те и другие коллектора, послойные и вертикальные (секущие), должны образовать единую гидравлическую систему, все элементы (отрезки) которой взаимосвязаны друг с другом. Перемещение растворов в одном из элементов (отрезков) этой системы неминуемо должно вызвать соответствующую миграцию растворов и в других ее элементах (отрезках). В частности, интенсивная разгрузка гидротермальных растворов через вертикальную (секущую) трещинную зону с неизбежностью должна вызвать столь же интенсивное латеральное перемещение («подток») растворов в послойных коллекторах по направлению к этой трещинной зоне.

Другими словами, геологическое строение депрессии и физико-механические свойства слагающих ее вулканогенно-осадочных пород обеспечивали потенциальную возможность формирования в ее пределах интенсивно действующей гидротермальной системы, аналогичной современным гидротермальным системам в вулкано-тектонических депрессиях областей кайнозойского вулканизма.

Однако, как показало изучение жил и связанных с ними околожильных ореолов, такая динамическая гидротермальная система возникла в депрессии не сразу после окончания вулканизма и не с самого начала гидротермального минералообразования. Оказалось, что каждая из трех стадий гидротермального процесса характеризовалась специфической, отличной от других стадий, динамикой минералообразующих растворов.

Минералообразование первой стадии (жилы, прожилки, околожильные ореолы перекристаллизации вмещающих пород) вызывалось растворами, контактировавшими только с кислыми эффузивами двух верхних свит, в условиях гидродинамической изоляции их от поровых растворов подстилающих, контрастно отличающихся по составу пород — базальных туфопесчаников и гравелитов с карбонатным цементом и андезитов Первой свиты. При этом скорость циркуляции растворов в верхних свитах должна была измеряться исчезающе малыми величинами, сопоставимыми со скоростью диффузии ионов в этих растворах. В некоторых случаях заметны признаки нисходящего (возможно, в локальных участках) просачивания растворов этой стадии, например насыщение растворами и связанная с этим интенсивная перекристаллизация пород в лежачем боку пологих трещин, не являющихся водоупорами, и, наоборот, дренаж (относительное осушение) и слабая перекристаллизация (или отсутствие ее) пород висячего бока таких трещин.

Максимум перекристаллизации приурочен к верхам купола кварцевых порфиров. Ниже и выше интенсивность перекристаллизации пород падает, и эффузивно-пирокластические породы в основании Третьей свиты несут лишь слабые ее следы.

Минералообразование второй, альбитовой стадии протекало в условиях, когда поровые и трещинные растворы всех пород

депрессии (и ее основания) были связаны в единую систему и могли обмениваться растворенными компонентами. Нет признаков поступательного перемещения растворов этой системы и признаков активной гидродинамической разгрузки ее. Разнонаправленная, встречная миграция компонентов из одной породы в другую на протяжении всей второй стадии могла происходить в относительно малоподвижных растворах (скорость просачивания которых не должна была превышать скорость диффузии растворенных в них компонентов).

Третья, настурановая стадия гидротермального процесса характеризовалась направленным (поступательным) перемещением растворов, обусловленным интенсивной разгрузкой единой гидродинамической системы вулканической депрессии на сравнительно узком участке, где формировалось месторождение.

При этом на участке разгрузки гидротермальной системы, начиная от верхов андезитовой толщи и до палеоповерхности, существовавшей в период рудообразования, растворы имели преимущественное восходящее движение, надежные признаки которого отмечались выше: «растекание», «подпруживание» минерализации третьей стадии под малопроницаемыми экранами, перемещение компонентов, извлекаемых из тех или иных горизонтов, только по направлению вверх от этих горизонтов и т. д.

Подводящей структурой, по которой растворы поступали к участку разгрузки, в доступной для изучения центральной части депрессии служило крупное послойное нарушение, проходящее по контакту висячего бока Первой (андезитовой) свиты и сопровождающееся зоной интенсивного дробления андезитов. Об этом можно судить по изменениям андезитов в этой зоне практически на всей площади депрессии и по ослаблению этих изменений вниз от зоны дробления (в низах андезитовой свиты и в гранитах основания).

Послойное нарушение и высокопроницаемая дробленая зона вдоль него прослеживаются до современной поверхности и, судя по реконструкциям палеоструктуры депрессии (см. рис. 9), обнажались в краевых частях депрессии также и на поверхности, существовавшей во время рудообразования. Чашеобразная форма этой высокопроницаемой зоны обеспечивала питание напорной гидродинамической системы водозными водами в краевых частях депрессии, отстоявших от участка разгрузки на несколько (до десяти) километров по горизонтали и примерно на 400 *м* по вертикали.

Другими словами, только в течение настурановой стадии в депрессии осуществлялась та принципиальная схема движения растворов, которая чаще всего наблюдается в вулкано-тектонических депрессиях областей кайнозойского вулканизма и в депрессиях, заполненных нормальными, невулканогенными осадками: погружение растворов (нисходящая миграция) по проницаемым зонам (или толщам пород) от приподнятых кра-

ев депрессионных структур в глубь их, «латеральное» перемещение растворов при выполаживании послойных коллекторов и затем поворот их вверх на участках разгрузки.

Многие исследователи современного вулканизма и связанных с ним гидротерм [96, 144, 145] полагают, что в подобные гидродинамические системы могут поступать и растворы ювенильного происхождения, но что масса их несоизмеримо мала по сравнению с массой артезианских растворов. Не исключена возможность того, и в исследованной депрессии растворы настурановой стадии, погружавшиеся вдоль основания ее, получали часть материала из более глубоких источников. Но если такое явление происходило, то оно могло быть лишь за пределами участка, доступного для непосредственного наблюдения (по горным выработкам, скважинам). В границах изученного участка фиксируются только два отрезка общего пути гидротермальных растворов: сначала по послойной зоне дробления в верхах андезитовой свиты и затем по пологим и вертикальным трещинным зонам через Третью и Четвертую свиты к дневной палеоповерхности.

Таким образом, от стадии к стадии происходило существенное изменение гидродинамической обстановки, показанное схематически на рис. 78. Сначала минералообразование происходило в условиях гидродинамической изоляции растворов, насыщавших кислые эффузивы верхних свит, от поровых растворов нижележащих пород иного состава (первая стадия). Затем процессы минералообразования распространились на все породы вулканической депрессии благодаря возникновению статичной гидравлической системы, связавшей поровые растворы всех толщ в единое целое (вторая стадия). И, наконец, наиболее мощные процессы минералообразования сконцентрировались на путях интенсивного перемещения гидротермальных растворов, обусловленного возникновением активной динамической гидротермальной системы (третья стадия).

В чем причины такого изменения гидродинамической обстановки в депрессии от первой стадии к третьей?

Мы видим их в истории развития структуры депрессии и в процессах, происходивших на палеоповерхности последней. Во-первых, последайковая крутопадающая зона высокой трещиноватости, вместившая в себя восходящий поток разгрузки гидротермальной системы депрессии образовалась в результате целой серии последовательных тектонических напряжений. Она могла выполнить роль дрены только после того, как связала главнейший из послойных коллекторов — зону послойного дробления в кровле первой (андезитовой) свиты с палеоповерхностью позднепермского времени.

Во-вторых, что, по-видимому, важнее, циркуляция растворов по послойной зоне дробления могла начаться лишь тогда, когда выходы этой зоны обнажились на позднепермской палеоповерх-

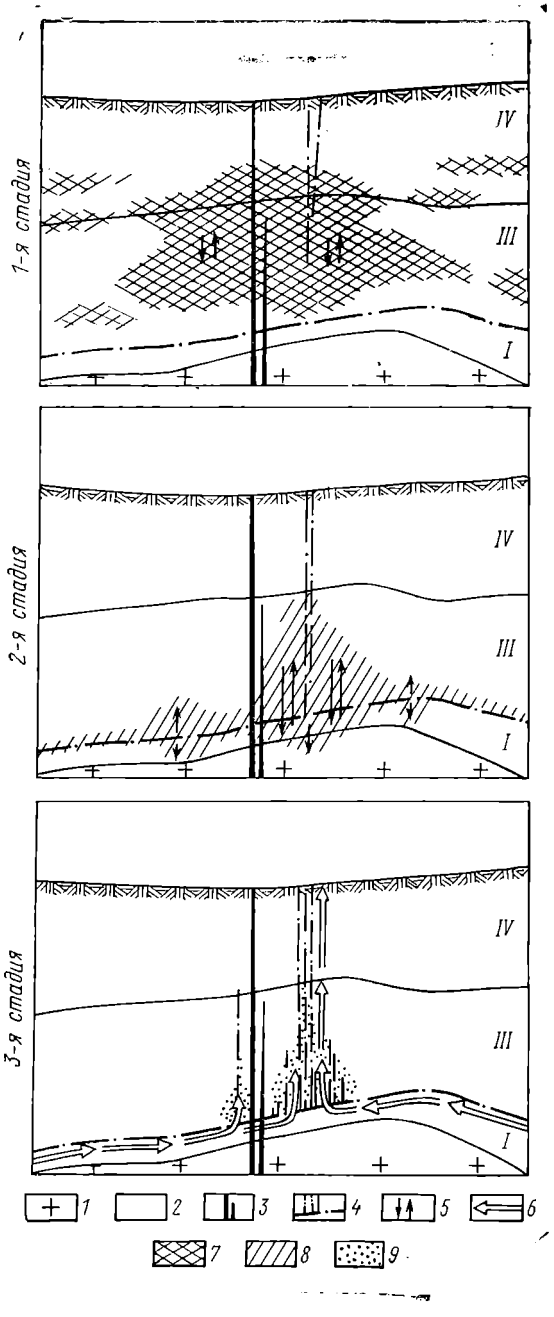


Рис. 78. Схема трех стадий развития гидротермального процесса:

1 — основание вулканической депрессии; *2* — эффузивно-осадочные свиты (указаны их номера); *3* — дайковый пояс; *4* — послойное нарушение и вертикальные трещинные зоны; *5* — диффузия компонентов в малоподвижных растворах; *6* — перемещение компонентов за счет движения растворов; *7—9* — участки взаимодействия растворов с вмещающей средой (перекристаллизации, альбитизации и изменений настурановой стадии соответственно).

ности в приподнятых краевых частях депрессии. Судя по реконструкциям палеоструктуры депрессии, эти выходы к концу формирования ее оказались на значительном протяжении перекрытыми малопроницаемыми кальдерными субвулканическими интрузивами и частично игнимбритами Четвертой свиты. Поэтому сразу же после конца магматической деятельности проницаемые горизонты пород, послойные зоны дроблений и вертикальные трещинные зоны оставались какое-то время «запечатанными». Очевидно, в такой обстановке и происходило минералообразование двух первых стадий. Только после того, как денудация (особенно активная именно в приподнятых краевых частях депрессии) обнажила на палеоповерхности выходы послойных коллекторов, могло начаться интенсивное перемещение в депрессии значительных масс растворов и связанное с этим минералообразование третьей (рудной) стадии.

С изменениями гидродинамики связано последовательное, от стадии к стадии, изменение состава растворов, изменение в характере взаимодействия их с вмещающими породами, изменение количества и состава отлагавшегося из растворов жильного материала.

Растворы первой стадии, циркулировавшие только в кислых эффузивах Третьей и Четвертой (Перекрывающей) свит, были равновесны с ними и имели состав и щелочность, идентичные составу и щелочности поровых растворов этих пород. Реакции растворов с кислыми породами вызывали в последних минеральные преобразования только первого типа — изменения структуры и морфологии минералов при сохранении их химического состава (перекристаллизация минералов пород). Подавляющая масса новообразований этой стадии (перекристаллизованные К-полевой шпат, кварц и гематит) возникала поэтому на месте тех же самых первичных минералов в массе пород и лишь ничтожная доля их локализовалась в микро- и макротрещинах.

В малоподвижных (относительно застойных) растворах второй стадии, реагировавших уже со всеми породами вулканической депрессии и ее основания, существовали локальные максимумы концентраций (перепады концентраций) главнейших компонентов пород, связанные с различиями в составе последних. Вследствие этого на большой площади контактов между породами происходила диффузия компонентов из областей (участков) их относительно высоких локальных концентраций в области более низких концентраций: перемещение калия и, очевидно, кремния из кислых эффузивов вниз, в породы, относительно обедненные ими; миграция кальция углекислоты и, очевидно, сульфидной серы из туфопесчаников, обогащенных этими компонентами, вверх и вниз, в породы с более низкими их содержаниями; миграция компонентов, которыми относительно обогащены андезиты Первой свиты — натрия, фосфора, —

вверх, в пределы кислых эффузивов, и частью вниз, в граниты основания.

Такое перемещение компонентов в растворах нарушало равновесие последних с вмещающими породами и вызывало в породах минеральные преобразования, приводившие к изменению химического состава минералов и пород в целом (преобразования второго и частично третьего типа). Гидротермальные изменения всех пород в течение второй стадии отражают, по существу, тенденцию к выравниванию состава их и заключаются в обмене пород избыточными (по отношению к другим породам) породообразующими компонентами, напоминающем хорошо известные биметасоматические явления в контакте двух химически неодинаковых сред.

Поскольку горизонт базальных туфопесчаников (с карбонатной составляющей и органическим веществом) в основании Третьей свиты развит не повсеместно, не на всей площади вулканической депрессии, можно полагать, что и связанные с ним карбонатизация и пиритизация кислых эффузивов и андезитов также распространены локально, над и под толщами этих туфопесчаников.

Диффузионный механизм такого обмена и ограниченная циркуляция растворов второй стадии по вертикальным трещинам обусловили наибольшую интенсивность гидротермальных изменений непосредственно у плоскостей соприкосновения (контактов) контрастно отличающихся друг от друга пород, образование своего рода «слоев» интенсивно измененных пород над и под этими контактами и отдельных восходящих и нисходящих «языков» изменений вдоль вертикальных трещинных зон, наиболее насыщенных растворами. Этими же двумя причинами вызвано и относительно слабое развитие жильной минерализации альбитовой стадии.

Следует подчеркнуть, что отсутствие заметных передвижений растворов в течение второй стадии ограничило возможность поступления в пределы рудного поля материала извне и привело к тому, что практически все минералы жил и околожильных ореолов этой стадии построены только из породообразующих компонентов, изначально находившихся в составе пород рудного поля. В жилах и околожильных ореолах этой стадии не происходила концентрация рассеянных компонентов пород, в частности рудных элементов. Может быть, только небольшие количества флюорита I, встреченного в жилах альбитовой стадии, образовались за счет незначительного привноса фтора в пределы месторождения. Вне границ рудного поля, вдоль крупных разломов, через которые (или вдоль которых), возможно, и поступал фтор в вулканическую депрессию, в течение этой стадии возникли более крупные флюоритовые тела.

Интенсивное перемещение растворов в течение третьей, настурановой, стадии обеспечило приток в пределы рудного поля

компонентов извне и вызвало здесь наиболее резкие нарушения равновесий между растворами и породами, а тем самым и наиболее резкие изменения состава пород и самих растворов. Очень важной геохимической особенностью третьей стадии явилось то, что по условиям циркуляции растворов они на разных отрезках своего пути должны были реагировать с породами разного состава.

При перемещении по послойной зоне дробления в кровле Первой свиты растворы настурановой стадии реагировали с ранее измененными андезитами и лежащим на них осадочным горизонтом и постепенно приходили в относительное равновесие с ними, насыщаясь главными (железом, магнием, кальцием) и характерными рассеянными компонентами этих пород, в частности молибденом и свинцом. Высокий окислительно-восстановительный потенциал растворов, поступавших с приподнятых крыльев вулканической депрессии, обусловленный, вероятно, наличием в них растворенного кислорода [146—150], вызвал интенсивное окисление пирита в сульфидизированных участках андезитовой свиты и за счет этого — обогащение растворов сульфатом и повышение их кислотности. Последнее, в свою очередь, обусловило неустойчивость здесь кальцита, К-полевого шпата и хлорита, растворение и замещение их серицитом.

На этом отрезке пути окончательно сформировался тот состав растворов, который они имели перед началом рудоотложения, перед поступлением их в пределы рудовмещающих кислых эффузивов. В дальнейшем мы условно называем этот состав исходным, хотя он «исходен» только по отношению к тем порциям раствора, которые переместились из андезитов в кислые породы. Можно полагать, что в течение всей настурановой стадии исходный состав растворов не испытывал существенных изменений, поскольку пути движения растворов за это время принципиально не менялись и каждая новая порция растворов до начала восходящего пути должна была пройти по зоне дробления в андезитах, прореагировать и прийти в относительное равновесие с ними.

На участке разгрузки гидротермальные растворы выходили из пределов андезитовой свиты и начинали восходящее движение через толщи альбитизированных кислых эффузивов. Судя по равновесиям с андезитами и по характеру реакций с породами Третьей свиты (см. гл. 9), исходные растворы настурановой стадии отличались от поровых растворов альбитизированных эффузивов более высокой кислотностью, были недосыщены по сравнению с ними, по натрию и кремнезему и пересыщены по железу, магнию и кальцию. Взаимодействие исходных растворов настурановой стадии с альбитизированными породами было направлено на преодоление указанных неравновесий между ними; в ходе этого взаимодействия повышалась щелочность растворов, росла концентрация в них натрия и кремнезема (за

счет растворения этих компонентов в ореолах изменения пород) и понижалась концентрация железа, магния, кальция и других компонентов (за счет отложения их из растворов в пределах тех же ореолов и в жильных трещинах).

Другими словами, на доступных для изучения отрезках пути гидротермальных растворов настурановой стадии происходило сначала насыщение их компонентами измененных андезитов базальных песчаников и гравелитов (железом, магнием, кальцием и др.), а после перемещения растворов с этим растворенным «грузом» вверх, в пределы Третьей свиты, — последовательное его отложение. Что касается кальция и углекислоты, то локальные максимумы концентраций этих компонентов возникали в растворах и на восходящем отрезке их пути, при пересечении растворами горизонта базальных туфопесчаников и гравелитов с карбонатным цементом (как и двух вышележащих горизонтов туфопесчаников и конгломератов, обогащенных карбонатами). Растворение карбоната туфопесчаников вызывало местные пересыщения растворов кальцием и углекислотой и обусловливало интенсивный «сброс» этих компонентов непосредственно над указанными горизонтами (см. рис. 77 и 83).

Поскольку восходящий поток растворов был сосредоточен в проницаемых трещинных зонах, в них и около них происходили максимальные изменения состава пород, а тем самым и максимальные изменения состава растворов, в том числе и такие, которые приводили к отложению привносимого растворами минерального «груза». Этим объясняется вытянутая по вертикали «пламевидная» форма ореолов изменения пород, связанного с настурановой стадией, и интенсивное минералообразование в жильных трещинах.

Таким образом, не решая однозначно вопрос о первичной природе растворов всех трех стадий гидротермального процесса, в том числе и настурановой, можно констатировать, что формирование их основного солевого состава (солевого фона) в значительной мере обусловлено взаимодействием этих растворов с породами, слагающими вулканическую депрессию, на участках, доступных для его непосредственного изучения (по горным выработкам, скважинам и естественным выходам).

3. Прямых измерений давления, под которым находились растворы всех трех стадий гидротермального процесса, на изученном нами месторождении провести не удалось. Порядок величин давления может быть оценен очень приблизительно при помощи косвенных, логических построений.

Растворы первой стадии, равновесные с кварцем и полевыми шпатами кислых эффузивов, должны были отличаться весьма невысокой общей минерализацией. Поэтому порядок величин давления в них может быть приблизительно оценен по $P—V—T$-диаграммам для чистой воды. Исходя из того, что газово-жидкие включения в минералах этой стадии (перекристал-

лизованных кварце и полевом шпате) имеют объем газовой фазы около 30% и гомогенизируются при температурах 320—340° С, давление в растворах должно быть, очевидно, не меньше 115—150 *атм*.

Для растворов второй стадии, уже содержавших углекислоту и, по-видимому, более значительные количества растворенных солей, неприменим и такой грубый способ оценки давления. Нижним пределом его на уровне послойного нарушения можно принять 120 *атм* (давление статичного столба жидкости высотой 1200 *м*, равного глубине послойного нарушения от палеоповерхности над площадью рудного поля) или 160 *атм* (если существовала в это время гидростатическая связь с приподнятыми крыльями депрессии). По-видимому, реальное давление в послойном нарушении центральной части депрессии могло быть бо́льшим. Замеры пластового давления застойных вод в невулканических депрессиях показали, что с глубиной оно возрастает от значений, близких к гидростатическому, до величин, близких к литостатическому [151—155]; при этом зона литостатических давлений нередко начинается на глубинах порядка 1500 *м*, т. е. примерно на уровне дна исследуемой депрессии. Величина литостатической нагрузки на уровне послойного нарушения в андезитах составляла примерно 320—340 *атм* *.

Третья стадия минерализации характеризовалась интенсивным перемещением растворов от приподнятых краев депрессии к области наибольшего погружения Первой (андезитовой) свиты в центре депрессии. Разница гипсометрических уровней на этом отрезке равна 1600 *м*, и поэтому минимальное давление, под которым могли находиться исходные растворы перед вступлением их в пределы кислых пород (на участках разгрузки гидротермальной системы), должно было измеряться величиной около 160 *атм*. Если это давление определялось нагрузкой вышележащих пород, то величина его составляла 320—340 *атм*.

Недавно А. И. Тугариновым и В. Б. Наумовым [156] были опубликованы результаты измерений давления растворов, сформировавших три месторождения на глубинах от 5000 до 1000 *м*. Во всех трех случаях это давление оказалось выше литостатического. И хотя авторы этой работы пока не объясняли причины и механизм возникновения столь высоких и, видимо, некратковременных давлений, сам факт обнаружения их весьма интересен и должен привлечь внимание геологов. Одно из определений А. И. Тугаринова и В. Б. Наумова сделано по газово-жидкому включению в кварце, взятом с палеоглубины около 1000 *м* на месторождении, находящемся недалеко от рассматриваемого нами, в аналогичных геологических условиях [157,

---

* Объемный вес пород эффузивно-осадочной толщи колеблется от 2,27 до 3,06 *г/см*³; в среднем для всего столба пород Четвертой и Третьей свит он равен 2,65—2,70 *г/см*³.

158]. Полученная ими величина давления раствора оказалась равной 480—500 *атм*, т. е почти в два раза больше литостатического давления для той же глубины. Если эта цифра справедлива, то, очевидно, и на нашем месторождении верхний предел возможных давлений рудоносного раствора может значительно превысить величину литостатической нагрузки. Это тем более вероятно и потому, что исследуемое нами месторождение отли-

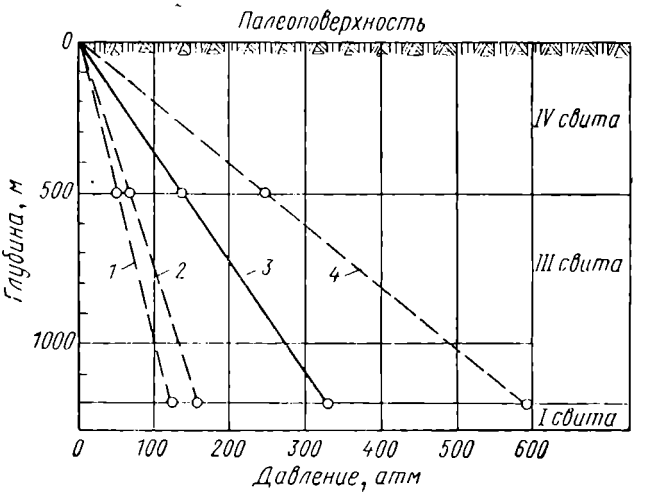


Рис. 79. Пределы возможных давлений рудоносного раствора в интервале глубин, на которых формировалось месторождение:

1 — давление неподвижного безнапорного столба растворов высотой 1200 *м*; *2* — гидростатическое давление напорного столба растворов высотой 1500 *м* (от приподнятых краев депрессии); *3* — литостатическое давление; *4* — экстраполяция данных А. И. Тугаринова и В. Б. Наумова [156].

чается в целом значительно меньшей скважностью (модулем удельной трещиноватости), чем то, для которого были проведены определения А. И. Тугаринова и В. Б. Наумова. Кроме того, приведенные ими определения относятся к кварцу предрудной стадии, во время которой формировались жилы, значительно более мощные и протяженные, чем урановые, и когда, следовательно, трещинные зоны испытывали более интенсивное приоткрывание.

На рис. 79 приведены упомянутые пределы возможных давлений рудоносного раствора, нижние и верхние, на уровне послойной зоны дробления в андезитах и их примерная интерполяция до нормальных давлений на палеоповерхности. Разумеется, реальный ход изменений давлений с глубиной отличается от прямолинейного закона и может быть предметом специального рассмотрения. Но для оценки порядка величин

давления на том интервале глубин, в котором формировалось месторождение, такая интерполяция достаточна.

По-видимому, реальные значения давления, под которым находился на этом интервале глубин рудоносный раствор, были близки к литостатическим у нижней границы месторождения и ниже литостатического, но выше гидростатического у его верхней границы.

4. Во время гидротермальной деятельности, протекавшей вскоре после прекращения в депрессии вулканизма, средние значения глубинного теплового потока и геотермического градиента были, очевидно, сопоставимы с теми, какими и ныне характеризуются области новейшего вулканизма: градиент температуры по глубине $P=50—200$ *град/км* [144, 159], тепловой поток $q \approx 3$ *мккал/(сек·см²)* [144, 160]. По аналогии с областями современного (или недавнего) вулканизма плотность теплового потока не была одинаковой на всей площади вулканической депрессии. До начала интенсивной циркуляции растворов и связанного с нею конвективного теплообмена локальные максимумы теплового потока (превышающие его регионально высокую, «фоновую» плотность) должны были приходиться на участки внедрения и остывания наиболее поздних интрузивных (экструзивных) тел, в том числе некков поздних (последних) палеовулканов, дайковых поясов*, а также на зоны глубоких разломов и т. д. После начала интенсивного движения растворов локальные тепловые аномалии должны были концентрироваться на участках разгрузки гидротермальной системы депрессии [144, 145, 160].

В течение первых двух стадий гидротермального процесса, когда не происходило заметных передвижений минералообразующих растворов, температура последних в каждой точке вулканической депрессии, очевидно, должна была определяться температурой пород, с которыми эти растворы контактировали в данной точке.

Так, в течение первой стадии гидротермальные растворы, насыщавшие породы Третьей и Четвертой свит и трещинные зоны в них, имели на площади рудного поля температуру не ниже 320—350° С на интервале палеоглубин от 500 *м*** и примерно до 1000 *м*, где перекристаллизация кислых эффузивов достигала наибольшего размаха. По расчетам Б. Г. Поляка [161], такой разогрев пород на уровнях 0,5—1 *км* мог бы быть обусловлен существованием ограниченной по размерам промежуточной магматической камеры на глубине 5—7 *км*,

---

* Продолжительность существования этих максимумов прямо пропорциональна начальной температуре и массе внедрившегося материала и обратно пропорциональна теплопроводности его и окружающей среды.

** Большая часть Четвертой свиты над месторождением уничтожена эрозией, и минимальная глубина минерализации и изменений пород, связанных с первой стадией, точнее не определена.

центр которой или находился непосредственно под площадью современного рудного поля, или был смещен в сторону от него на первые километры.

Приуроченность полей перекристаллизации пород и развития жил, прожилков и линз кварцево-полевошпато-гематитового состава к широкой полосе вдоль пояса наиболее поздних лампрофировых даек позволяет думать, что температура раствора первой стадии в этой полосе могла быть обусловлена внедрением и остыванием этих даек. Возможно, что этот локальный разогрев и связанные с ним уменьшение вязкости растворов и увеличение коэффициентов диффузии в полосе вдоль дайкового пояса и послужили причиной усиления здесь интенсивности перекристаллизации пород и образования жил, прожилков и линз кварцево-полевошпато-гематитового состава.

К началу второй стадии, характеризовавшейся температурами около 220—240° С в низах месторождения и несколько более низкими (до 180° С) в верхах его, на уровне нижнего контакта Четвертой свиты, породы рудного поля были охлаждены (по сравнению со временем их перекристаллизации и образования жильной минерализации первой стадии) примерно на 100°, что могло быть обусловлено либо изменением температурного режима (остыванием) магматического очага (промежуточной камеры), либо его смещением в пространстве. Поскольку миграция компонентов, обусловившая минералообразование второй стадии, осуществлялась путем диффузии их в относительно неподвижных растворах, максимум ее (и, следовательно, максимум минерализации) также приходился на участки максимального разогрева растворов, т. е. на участки наибольшего погружения контактов контрастно различающихся по составу пород, на участки внедрения наиболее поздних интрузий (даек).

В течение третьей стадии происходила интенсивная циркуляция растворов — нисходящая миграция их по послойному нарушению в донной части депрессии (в висячем боку Первой свиты) к области наибольшего погружения этого нарушения и затем восходящая миграция на участке разгрузки в центральной части депрессии. Нисходящая миграция должна была сопровождаться последовательным повышением температуры растворов, аналогичным тому, которое происходит в современных вулканических и невулканических депрессиях [96, 144, 145, 147].

В нашем случае гидротермальные растворы настурановой стадии приобретали у нижней границы месторождения (на уровне послойной зоны дробления в андезитах) температуру около 150° С. Исследованиями в районах развития современных гидротерм обнаруживаются воды и значительно более высокой температуры на глубинах, не превышающих глубину погружения вод в исследуемой вулканической депрессии. Так, по данным бурения до глубин более 3000 футов (более 900 *м*), в районе Вайракей (Новая Зеландия) воды преимущественно атмо-

сферного происхождения циркулируют на глубинах, превышающих глубину буровых скважин, и имеют температуру около 270° С [96]. Термальные воды современных вулканических депрессий Камчатки, области питания которых приурочены к приподнятым краевым частям депрессионных структур, также разогреваются до температуры 200° С и выше на глубинах менее 1 *км* [144, 145].

Этот разогрев растворов, погружающихся вдоль основания депрессий, происходил, очевидно, за счет нескольких источников тепла.

Об одном из них мы уже говорили выше — это характерный для областей недавнего вулканизма аномально высокий кондуктивный глубинный тепловой поток. Исследователями современных гидротерм [93, 160] показано, однако, что кондуктивного глубинного теплопотока недостаточно для того, чтобы обеспечить значительные ресурсы термальных растворов и тем самым длительное функционирование гидротермальных систем. Поэтому предполагается, что тепловое питание депрессионных гидротермальных систем осуществляется за счет поступления в них глубинного теплоносителя («флюида» или «геотермального» перегретого пара, который по своим физическим свойствам в условиях высокого давления приближается к жидкости), масса которого составляет не более 2—5% общей массы гидротермальных растворов [96, 145]. Естественно, что существование локальных струй такого теплоносителя не могло бы не оставить следов в породах, через которые проходили эти струи, в том числе и в породах придонной части исследуемой депрессии. Между тем сквозных вертикальных зон интенсивного изменения гранитов и андезитов на площади рудного поля не обнаружено. Остается предполагать, что если в гидротермальную систему депрессии действительно поступал некий глубинный теплоноситель, то это могло происходить за пределами участка, доступного для изучения, во всяком случае — за пределами рудного поля.

По нашему мнению, такое предположение не является, однако, обязательным. Ф. А. Летников [162, 163] уже обращал внимание геологов на то, что многие метасоматические процессы, инициируемые гидротермальными растворами, сопровождаются значительным высвобождением тепловой энергии, способной стимулировать длительное существование динамических гидротермальных систем. В рассматриваемом нами примере рудоносные растворы третьей стадии получали большое количество тепла, скажем, при таких экзотермических реакциях, вызванных этими растворами, как окисление пирита в верхах андезитовой свиты или как аргиллизация (замещение глинистыми минералами) альбита:

$$FeS_2\ (к.) + 6H_2O\ (ж.) + O_2\ (г.) \rightarrow Fe^{2+}\ (в.) + 2SO_4^{2-}(в.) + 12H^+\ (в.),$$

$$Q = 2{,}8\ ккал/см^3\ (для\ 25°\ С)$$

или

$$FeS_2\ (к.) + 9H_2O\ (ж.) + O_2\ (г.) \rightarrow Fe(OH)_3\ (к.) +$$
$$+ 2SO_4^{2-}\ (в.) + 15H^+\ (в.),$$
$$Q = 5{,}9\ ккал/см^3\ (для\ 25\ °C);$$
$$4NaAlSi_3O_8\ (к.) + 18H_2O\ (ж.) + 4H^+\ (в.) \rightarrow Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8\ (к.) +$$
$$+ 8H_4SiO_4^0\ (в.) + 4Na^+\ (в.),$$
$$Q \approx 0{,}02\ ккал/см^3\ (для\ 25\ °C).$$

Примем для оценки общего количества тепла, полученного гидротермальным раствором при окислении пирита, следующие допущения:

а) окисление пирита происходило только в зоне полного его исчезновения, т. е. в слое мощностью в 20 *м*, прилегающем к послойному нарушению в верхах андезитовой свиты*, на площади около 10 *км*^{2} (минимальная площадь, дренировавшаяся рудовмещающими структурами);

б) первичное (по отношению к рудной стадии) содержание пирита в этой зоне составляло около 5% объема пород (эта цифра близка к минимальному содержанию его здесь).

При этих допущениях окисление пирита (при 25° С) должно было генерировать не менее $(6 \div 12) \cdot 10^{13}$ *ккал*.

Только в нижней части месторождения, на интервале палеоглубин примерно от 1080 до 1200 *м*, полной аргиллизации подверглось не менее 10^6 *м*^{2} альбитизированных ранее пород (практически — альбита), что должно было высвободить около $2 \cdot 10^{10}$ *ккал*.

Если учесть всю массу окисленного пирита и аргиллизированного альбита, а также тепловой эффект других экзотермических реакций, шедших в течение рудной стадии, то общее количество тепла, полученного в результате этого гидротермальной системой, может быть оценено цифрой порядка 10^{15}—10^{16} *ккал* и может быть выше.

Принято считать, что длительность стадий и этапов минерализации составляет 10^3—10^5 лет [164, 165]. Это значит, что за счет метасоматических процессов гидротермальная система рассматриваемой нами депрессии могла получать ежегодно около 10^{10}—10^{13} *ккал* и терять такое же количество тепла без снижения термодинамических уровней системы.

Восходящее движение рудоносных растворов в области разгрузки сопровождалось постепенным их остыванием, зафиксиро-

---

* На самом деле частичное окисление пирита происходит и ниже этого слоя, постепенно убывая по мере удаления от послойного нарушения.

ванным измерениями температуры гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений в минералах, взятых на разных гипсометрических уровнях. Результаты этих измерений приведены в табл. 3 и 4 и на рис. 27, 28 и 71. Как следует из них, температура декрепитации газово-жидких включений в минералах настурановой стадии колеблется в интервале 150—90° С. При этом наблюдается явное снижение температуры декрепитации от более ранних минералов (настуран I, кальцит I) к более поздним (настуран II, молибденит, галенит, сфалерит). Температура гомогенизации газово-жидких включений обычно на несколько градусов (на 10° С и менее) ниже температуры декрепитации тех же образцов.

При реальных для месторождения давлениях гидротермальных растворов, о которых говорилось выше, поправки к замеренным температурам гомогенизации газово-жидких включений в кальците должны составлять примерно +20° С или немного более на нижних горизонтах месторождения и менее +10° С у его верхней границы. Это означает, следовательно, что истинная температура минералообразования на месторождении в целом была близка к измеренным температурам декрепитации: может быть чуть выше их у нижней границы месторождения и такой же, как они, на средних и верхних горизонтах. Поэтому при дальнейшем рассмотрении мы считаем возможным отождествлять замеренные температуры декрепитации газово-жидких включений в минералах с истинными температурами образования этих минералов.

Отчетливо проявляется закономерное понижение температуры образования каждого из главных минералов настурановой стадии по мере уменьшения глубины, причем градиент этого понижения возрастает от ранних минералов к поздним. При образовании настурана I градиент остывания растворов (при их движении к палеоповерхности) составлял примерно 2—3° на 100 *м* глубины, при образовании кальцита — около 6—7° на 100 *м*; при образовании минералов второй парагенетической ассоциации — уже около 7—10° на 100 *м*.

В то же время экстраполяция вертикальных изменений температуры образования каждого из минералов до палеоглубины 1200 *м* показывает, что на уровне послойного нарушения в андезитах гидротермальные растворы в течение всей настурановой стадии имели практически постоянную температуру — около 150° С.

Охлаждение рудоносных растворов при просачивании их через кислые породы Третьей свиты говорит о более низкой температуре этих пород, по сравнению с температурой поступавших исходных растворов. Следовательно, около каждой трещины, по которой циркулировали рудоносные растворы, или около группы трещин (трещинных зон) существовали температурные поля, конфигурация и интенсивность которых подчинялась об-

щим законам тепло- массообмена около линейных (трещинных) каналов: максимальная мощность температурного поля и максимальные градиенты падения температуры в стороны от трещин должны были наблюдаться в наиболее приоткрытых их частях; фланги трещин (участки выклинивания) должны были охлаждаться быстрее, чем середина и т. д.

Заканчивая обзор общих особенностей гидротермального процесса в пределах вулканической депрессии, нам хотелось бы подчеркнуть следующее. Главные особенности гидротермальных растворов трех стадий минерализации и суть их реакции на площади рудного поля (с изменением вмещающих пород и осаждением растворенного груза) обусловлены последовательной цепью явлений, происходивших с этими растворами здесь же, в пределах вулканической депрессии, на участках, доступных для непосредственного наблюдения и изучения.

Так, например, в течение первых двух стадий в минералообразовании принимали участие растворы, насыщавшие породы самой вулканической депрессии (и зоны трещиноватости в них) и не испытывавшие заметных перемещений. При этих процессах в пределы рудного поля практически не поступает материал извне, и состав растворов, его щелочность и окислительно-восстановительный потенциал, локальные неравновесия в нем определялись реакциями раствора с теми или другими породами рудного поля.

Единственным параметром процессов, задававшимся извне, был их температурный режим, обеспечивавшийся соответствующим глубинным тепловым потоком и его пространственной неравномерностью.

В течение третьей стадии первичный состав растворов, поступавших в депрессию с поверхности (из областей питания на ее приподнятых краях) или с глубины (по глубинным разломам вне участков, доступных для наблюдения), конечно, накладывал определенные ограничения на характер первых реакций их с породами депрессии, и в частности с андезитами, в которых располагается наиболее проницаемая послойная зона дробления. Однако бесспорен тот факт, что на достаточно длинном пути по этой проницаемой зоне растворы приходили в относительное равновесие с породами андезитовой толщи и что события, происшедшие после выхода растворов из андезитов, являются следствием нарушения этого равновесия. Другими словами, внешними факторами, влиявшими на гидротермальный процесс рудной стадии, можно считать опять-таки интенсивный тепловой поток, обеспечивший (вместе с другими факторами) разогрев растворов в области наибольшего их погружения, а также поступление в депрессию и вывод (разгрузка) растворов, обеспечившие интенсивный массоперенос, интенсивную направленную миграцию компонентов, насыщавших раствор на путях его движения.

ГЛАВА II

СОСТАВ РАСТВОРОВ, ПЕРЕНОСИВШИХ И ОТЛАГАВШИХ УРАН

При описании состава рудных жил и околорудных изменений вмещающих пород уже приводилось много частных сведений, проливающих свет на физико-химические условия рудообразования, и в том числе на состав рудоносных растворов.

Рассмотрение этого вопроса принято начинать с перечня компонентов, привнесенных рудоносными растворами и отложившихся в рудных жилах и ореолах изменения пород. Такими компонентами являются в нашем случае углекислота, сульфидная и сульфатная сера, фтор, кальций, железо (двух- и трехвалентное), магний, уран, молибден, свинец, цинк, медь, серебро, сурьма. Кроме того, кремнекислота, натрий, алюминий и калий в течение рудного процесса поступали в раствор из вмещающих пород (при околожильном изменении последних) и, следовательно, в тех или иных количествах также являлись составной частью рудообразующих растворов.

Эта качественная характеристика не является полной: в ней не учтены «проходящие» компоненты растворов, не образовавшие труднорастворимых твердых фаз.

Дополнительная информация — анализ состава газово-жидких включений в минералах [166] и расчеты минеральных равновесий — частично восполняет этот пробел и дает возможность судить о количественных соотношениях между компонентами рудоносного раствора и об их истинных концентрациях.

Состав газово-жидких включений в минералах

Для исследования состава газово-жидких включений отобраны мономинеральные фракции настурана I, кальцита и галенита (табл. 25).

В пробах настурана I не исключено присутствие мельчайших минеральных включений — кальцита, настурана II и сульфидов, но содержание всех примесей крайне незначительно; по данным полуколичественного спектрального анализа, пробы настурана I содержат 0,001% молибдена; 0,1—1,0% свинца; 0,01% цинка, 0,01—0,001% меди.

Образцы кальцита представлены двумя разновидностями: среднезернистым прозрачным кальцитом $КцII_2$ (пробы № 527 и 280) и друзовым кальцитом $КцII_3$, которым завершается выделение этого минерала в рудных жилах (пробы № 250 и 185-К). Непрозрачные включения в отобранном кальците отсутствуют; по данным спектрального анализа в нем содержится до 0,0*n*% свинца и цинка и до 0,00*n*% молибдена и меди.

Таблица 25

Состав растворов газово-жидких включений в минералах настурановой стадии (настуране I*, кальците II и галените)

Минерал	Номер пробы	Глубина** взятия пробы, *м*	H_2O, %	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO_4	HCO_3	Всего солей	Сумма катионов	Сумма анионов	CO_2 (в.), *М*	
				г/л								*г-экв/л*		аналитическое***	истинное
Настуран I	317	780	2,20	0,6	0,4	3,4	—	—	3,0	0,6	8,01	0,211	0,07	0,296	0,277
	198	960	1,70	1,1	0,4	2,5	0,7	0,7	8,2	2,6	16,5	0,241	0,248	0,243	0,22
	185	1040	1,10	0,02	0,01	10,9	—	0,3	5,1	21,4	41,3	0,546	0,457	0,406	0,23
	188	1120	4,30	0,5	0,04	2,4	—	—	10,7	0,12	13,7	0,145	0,224	0,295	0,29
	193	1160	1,90	1,3	0,01	10,5	—	0,5	22,5	6,0	40,8	0,528	0,582	0,488	0,44
Кальцит II	185-К	1040	0,39	—	—	—	—	12,2	—	—	—	—	—	—	—
	527	1050	0,27	1,4	1,0	2,4	0,2	2,4	10,3	0,1	17,7	0,216	0,285	1,16	1,16
	250	1160	0,23	3,8	2,5	8,2	0,3	14,1	10,5	1,0	40,4	0,660	0,639	0,34	0,34
	280	1160	0,32	—	—	—	—	4,6	—	—	—	—	—	—	—
Галенит	537	960	0,40	1,9	1,0	0,2	—	—	—	0,6	—	—	—	—	—

* В растворах включений в настуране I установлены кроме того, что указано в таблице, также литий — 0,014 *г/л* (в пробах № 317 и 198) и фтор — 0,3 *г/л* (в пробе № 188), что было учтено при подсчете сумм эквивалентов катионов и анионов. Другие пробы на эти компоненты не анализировались.

** Глубина взятия проб указана в расчете от палеоповерхности, существовавшей во время рудообразования.

*** По условиям анализа $[CO_{2(ан)}] = [CO_{2(ист)}] + 1/2\,[CO_2$ из $HCO_3^-]$.

Проба галенита отобрана из мономинерального галенитового участка рудной жилы.

Судя по кривым декрепитации и результатам изучения кальцита под микроскопом, во всех пробах резко преобладают первичные газово-жидкие включения, в которых газовая фаза занимает около 10% объема; число вторичных включений не превышает 5% от общего количества всех включений.

Состав включений в минералах определялся методом тройной водной вытяжки: из трех последовательно приготовленных * водных вытяжек анализировались первая и третья. Полагается, что в первую вытяжку переходит содержимое включений и компоненты минералов и микропримесей в них, а в третью — только компоненты минералов и микропримесей. Окончательные результаты получаются вычитанием данных третьей вытяжки из данных первой.

Натрий, калий, кальций и литий в водных вытяжках определялись методом фотометрии пламени, магний — колориметрически с магнезоном ИРЕА, хлор — нефелометрически с $AgNO_3$. Бикарбонат-ион определялся сразу же после приготовления растворов объемным методом с HCl (0,01 н.) при продувании воздухом в присутствии индикатора Гроага.

Сульфат определялся весовым методом, а при концентрациях его менее 20 *мкг/мл* — объемным; титрование проводили раствором $BaCl_2$ (0,005 н.) в присутствии ортанилового-К. Полученные при анализе водных вытяжек концентрации компонентов относились к содержанию воды в минералах, определявшейся по методу Пенфильда.

Общее содержание углекислоты во включениях определялось независимо от водной вытяжки, из отдельной навески, кондуктометрическим методом; погрешность определения CO_2 не превышает $\pm 10\%$ в настуране, в кальците она может быть значительно большей.

Относительная погрешность использовавшихся объемных и колориметрических методик не превышает $\pm 10\%$ при концентрациях компонентов от 1 до 10 *мкг/мл* водной вытяжки и повышается примерно до $\pm 20\%$ при концентрациях менее 1 *мкг/мл*. Погрешность в определении воды составляет менее 20%. Суммарная погрешность в определении концентрации компонентов в растворе включений, рассчитанная по сумме аналитических погрешностей и погрешностей в определении воды **, для изученных проб не превышает 30%.

---

* Экстракцию проводили горячей (70—80° С) водой с pH>5,5 при соотношении твердой фазы к воде 1 : 3 для кальцита и 1 : 2 для настурана.

** Ошибки взвешивания, взятия объема не учитывались ввиду незначительности их вклада в величину общей ошибки, рассчитываемой как

$$S_{общ} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + \ldots + S_n^2}.$$

Анализ состава включений в кальците, и особенно в настуране, представляет собой сложную задачу, и не всегда удается получить достаточно надежные данные при использовании метода водных вытяжек из-за сравнительно заметной растворимости этих минералов и возникающих за счет этого растворения аналитических помех. Так, например, не во всех вытяжках из настурана можно было надежно определить концентрации магния и хлора; в табл. 25 оставлены только те цифры, при определении которых не отмечалось заметных помех. Из некоторых проб не удалось отобрать достаточного количества чистого материала и для них пришлось ограничиться только анализом отдельных компонентов и воды.

Существенное влияние на результаты анализа могло бы оказать окисление и растворение микропримесей сульфидов (главным образом галенита и молибденита) во время приготовления водных вытяжек и, как следствие этого, повышение концентрации SO_4^{2-} в вытяжках, их подкисление и растворение в них за этот счет дополнительных количеств карбоната. Чтобы оценить масштабы растворения микропримесей сульфидов, содержавшихся в исследованных пробах, в водных вытяжках определены концентрации молибдена (колориметрически) и суммы тяжелых металлов (дитизоном), во всех случаях оказавшиеся ниже 0,5 *мкг/мл* (на два порядка ниже концентрации сульфата). Следует отметить, что потери молибдена и свинца при приготовлении водных вытяжек за счет образования каких-либо труднорастворимых соединений (молибдата кальция, карбоната, сульфата или гидроокиси свинца) исключены, поскольку водные вытяжки резко недосыщены по отношению ко всем этим соединениям.

Столь ничтожная концентрация металлов в водных вытяжках позволяет считать, что приготовление последних в нашем случае не сопровождалось заметным окислением сульфидов и что установленные анализом концентрации сульфата в водных вытяжках не могли возникать за счет этого окисления; о том же говорит и отсутствие корреляции между концентрациями сульфата и металлов в вытяжках и между концентрациями сульфата в вытяжках и первичным содержанием сульфидов в анализировавшихся пробах.

Как следует из анализов, приведенных в табл. 25, общая концентрация растворов включений (суммарная концентрация растворенных солей) невелика и изменяется от 4,1 до 0,8% (от 41,3 до 8 *г/л*); среднее арифметическое из семи анализов — 2% (20 *г/л*).

Среди катионов главную роль играют кальций и натрий, аналитические концентрации которых варьируют от 11 до 0,2 *г/л* и от 3,8 до 0,02 *г/л* соответственно. Концентрация калия изменяется от 0 (менее 0,01 *г/л*) до 2,5 *г/л*; концентрация маг-

ния определена только в трех пробах — в среднем она составляет в них 0,4 *г/л* *.

Среди анионов в растворах газово-жидких включений преобладает сульфат, валовая концентрация которого лежит в интервале от 22,5 до 3 *г/л*; в среднем по семи пробам она равна примерно 10 *г/л*. Концентрация хлора изменяется от 0,3—0,7 *г/л* в настуране до 2,4—14,1 *г/л* в кальците. Концентрация бикарбоната в большинстве проб измеряется единицами граммов или долями грамма на литр и только в одной пробе (№ 185) из восьми повышается до 21,4 *г/л*; без этой «ураганной» цифры средняя концентрация HCO_3 составляет около 1,5 *г/л* (по семи пробам).

Концентрация растворенной недиссоциированной углекислоты колеблется от 9,7 до 19,3 *г/л* в настуране и от 14,9 до 51 *г/л* в кальците **. Суммарное содержание углекислоты (CO_2 растворенная $+CO_2$, присутствующая в форме бикарбонат-иона) составляет 10—25 *г/л* в настуране и 15—51 *г/л* в кальците **.

Ионная сила растворов включений варьирует от 0,86 до 4,06.

Состав растворов газово-жидких включений в одних и тех же минералах не остается постоянным на разных гипсометрических уровнях. При этом концентрация натрия во включениях среди настурана I явно зависит от интенсивности околорудного изменения кислых эффузивов: максимумы ее (на уровнях взятия проб № 193 и 198) совпадают по вертикали с максимумами разрушения (аргиллизации) альбита, минимумы — с локальным ослаблением этого процесса (ср. рис. 69 и 80). Концентрация калия в тех же включениях последовательно возрастает снизу вверх, очевидно, также за счет разрушения К-полевого шпата, сохранившегося при предшествующей альбитизации, и непрерывного поступления калия в рудоносный раствор. Концентрация хлора меняется по вертикали незначительно. Концентрация сульфата в газово-жидких включениях в настуране I закономерно снижается по мере уменьшения глубины, т. е. по мере удаления мест взятия проб от толщи андезитов, где окисление сульфидов в зоне послойного дробления генерировало сульфат в растворы рудной стадии.

---

* В четырех других пробах кальцита рудной стадии В. Ф. Волынцом (ГЕОХИ АН СССР) определена концентрация связанного азота (NH_4^+) в растворах газово-жидких включений. Она оказалась равной 0,5—1,5 *г/л*; отношение Na/NH_4^+ составляет в них в среднем 3,1, а отношение K/NH_4^+ — в среднем 2,2.

** Из-за малого количества включений в кальците (благодаря чему содержание H_2O в кальците на порядок ниже, чем в настуране I) кондуктометрическое определение общей концентрации CO_2 в пробах № 250 и 527 проведено у предела чувствительности метода и может содержать значительные погрешности. В частности, вызывает сомнение правильность определения содержания CO_2 в пробе № 527, резко отличающееся от общего порядка цифр, полученного во всех других пробах.

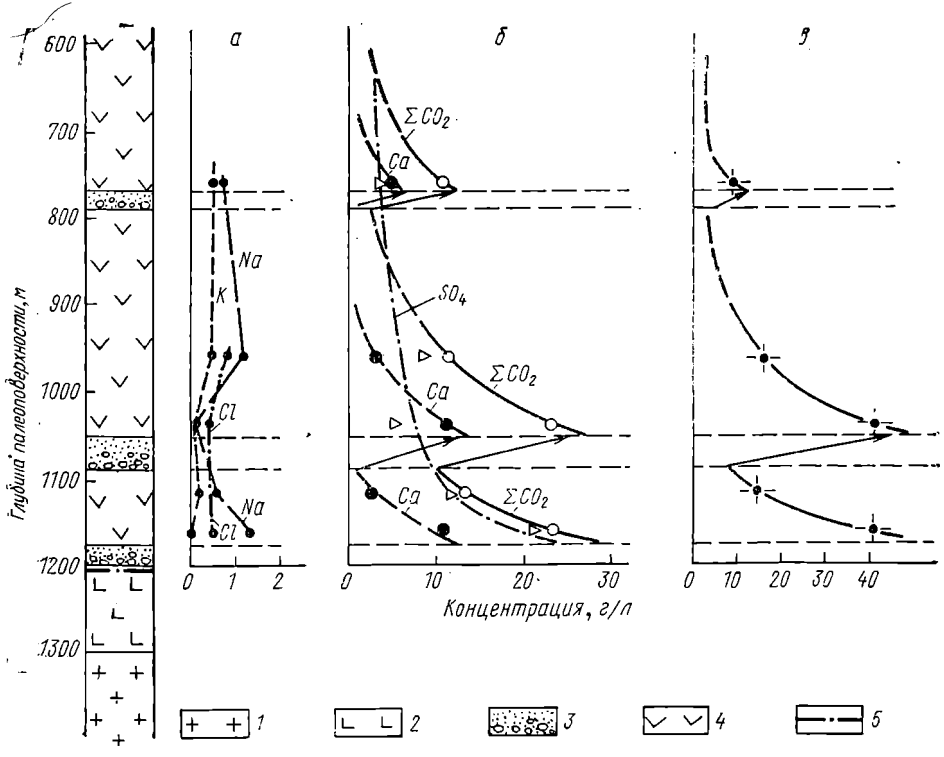


Рис. 80. Изменение по вертикали состава газово-жидких включений в пастуране I:

а — концентрация Na, K и Cl; *б* — концентрация SO_4, Ca и CO_2 (суммарная); *в* — общая минерализация (сумма растворенных солей); *1* — граниты основания депрессии; *2* — андезиты Первой свиты; *3* — туфопесчаники и конгломераты Третьей свиты; *4* — кислые эффузивы Третьей свиты; *5* — послойная зона дробления.

Максимумы концентрации кальция и суммарной CO_2 приходятся на пробы настурана I (№ 193, 185 и 317), взятые непосредственно над горизонтами карбонатсодержащих осадочных пород, проходя через которые рудоносные растворы энергично растворяли породообразующий карбонат. Как было показано выше, над этими горизонтами (т. е. как раз там, где взяты перечисленные пробы) происходило наиболее интенсивное отложение кальцита, парагенного с настураном I, в рудных жилах и ореолах околорудного изменения пород. По мере продвижения вверх от каждого из этих горизонтов падают содержания кальция и ΣCO_2 в растворах включений и резко сокращаются масштабы отложения «рудного» кальцита (см. рис. 34, 69, 80).

Сравнение состава растворов включений в разных по времени отложения минералах, отобранных на примерно одинаковых гипсометрических уровнях, например в настуране I (№ 185, 188 и 193) и более позднем кальците № 527, 250, а для цифр по хлору и № 185-К и 280) или в настуране I (№ 198) и галените (№ 537), показывает, что концентрация натрия, калия и хлора в растворах включений возрастала от начала к концу рудной стадии, концентрация SO_4^{2-}, кальция и, очевидно, магния, наоборот, снижалась со временем.

Валовые концентрации кальция, бикарбоната и сульфата, полученные нами для растворов включений, на первый взгляд значительно превышают величины, следующие из произведений растворимости (K_{sp}^0) $CaSO_4$ (к.) и $CaCO_3$ (к.). Однако учет комплексообразования в растворах включений показал [166], что приведенные в табл. 25 аналитические концентрации кальция и SO_4^{2-} реальны в равновесии с твердой фазой $CaSO_4$ (к.) и что из семи проб только в трех (№ 185, 193, 250), взятых в участках интенсивного отложения кальцита (над осадочными горизонтами), раствор включений действительно пересыщен по отношению к $CaCO_3$.

В целом проведенный нами анализ свидетельствует о том, что растворы газово-жидких включений в настуране I, кальците и, очевидно, галените имеют кальцнево-сульфато-хлоридо-бикарбонатный состав и отличаются сравнительно большим содержанием растворенной углекислоты.

Соотношение между некоторыми компонентами рудоносного раствора, определяемые минеральными равновесиями

Анализ парагенезисов, наблюдавшихся в рудных жилах и гидротермально измененных породах, позволяет оценить некоторые граничные значения соотношений между компонентами рудоносного раствора.

В ряде случаев (используя информацию, содержащуюся в табл. 26) от этих соотношений можно перейти и к оценкам общего порядка концентрации тех компонентов, которые не были определены при анализе газово-жидких включений).

Известно, что в начале настурановой стадии из рудоносных растворов отлагались (на нижних горизонтах месторождения) небольшие количества флюорита, и вероятнее всего ангидрита, но не отлагался (или начинал отлагаться) кальцит. Произведения растворимости (K°_{sp}) всех трех соединений — CaF_2, $CaSO_4$ и $CaCO_3$ — при 150° С равны соответственно $10^{-11,15}$, $10^{-6,56}$, $10^{-10,28}$ [31]. Следовательно, при одновременном отложении флюорита и ангидрита с кальцитом соотношения концентраций анионов должны были составлять: $[F^-]^2/[CO_3^{2-}] = 10^{-0,87}$; $[SO_4^{2-}]/[CO_3^{2-}] = 10^{4,3}$; $[F^-]^2/[SO_4^{2-}] = 10^{-4,6}$.

В начале настурановой стадии, в то время, когда отлагался настуран I и близкие ему по относительному возрасту флюорит и ангидрит, первые два соотношения должны были превышать указанные равновесные величины — $10^{-0,87}$ и $10^{4,3}$. С начала массового отложения кальцита эти два соотношения должны были стать меньше $10^{-0,87}$ и $10^{4,3}$, поскольку с этого же времени прекращалось выделение в жилах флюорита и ангидрита и даже происходило замещение последнего кальцитом.

Судя по соотношениям $[CO_{2(раств.)}]$ и $[HCO_3^-]$ в газово-жидких включениях, концентрация CO_3^{2-}-ионов в растворах, отлагавших настуран I на нижних горизонтах месторождения, измерялась цифрами порядка 10^{-9}—$10^{-6,5}$ *М*. Тогда [F] должна была быть больше $10^{-4,9}$—$10^{-3,7}$ *М* (или более $10^{-3,6}$—$10^{-2,4}$ *г/л*) при отложении флюорита и меньше этих цифр, когда выделение флюорита сменялось выделением кальцита. К цифрам того же порядка (10^{-3}—$10^{-2,2}$ *г/л*) мы приходим и из равновесия $CaF_2 \rightleftarrows CaSO_4$ и рассчитанных концентраций свободного сульфата 10^{-4}—$10^{-2,5}$ *М* [166].

В рудных жилах месторождения и в ореолах околожильного изменения пород не образуется сидерит. Это означает, что при указанных выше концентрациях CO_3^{2-} рудоносные растворы содержали Fe^{2+} не более $10^{-3,5}$—$10^{-5,5}$ *М**. В то же время связывание Fe^{2+} в первых порциях кальцита ($Кц II_1$) говорит, очевидно, о том, что растворы были близки к насыщению по $FeCO_3$. Из тех же соображений концентрация Mg^{2+} в растворах, отлагавших первые порции кальцита II, должна составлять около 10^{-2}—$10^{-0,1}$ *М***.

---

* K°_{sp} $FeCO_3$ при 150° С равно $10^{-12,28}$ [31].

** K°_{sp} $MgCO_3$ при 150° С равно $10^{-8,28}$ [31].

Отсутствие в жилах повеллита и следов его существования прежде (псевдоморфоз по нему, пустот выщелачивания и пр.) говорит о том, что в течение всего времени образования кальцита II отношение $[CO_3^{2-}]/[MoO_4^{2-}]$ оставалось большим, чем $10^{-0,5}$ (при 150° С) *. Следовательно, концентрация молибдата в рудоносных растворах никогда не поднималась до значений $10^{-8,5}$—$10^{-6,0}$ *М* (10^{-6}—10^{-4} *г/л*). Практически те же цифры ($10^{-7,8}$—$10^{-6,5}$ *М*) следуют и из соотношения K°_{sp} $CaMoO_4$ и K°_{sp} $CaSO_4$ и известных концентраций свободного сульфата в растворах, отлагавших настуран I и синхронно с ним небольшие количества ангидрита, но не отлагавших повеллит.

Фиксация Fe^{2+} в первых порциях кальцита рудной стадии ($Кц II_1$) и отсутствие минералов типа троилита FeS или близкого к нему по составу пирротина может свидетельствовать о том, что отношение $[CO_3^{2-}]/[S^{2-}]$ в начале стадии могло, очевидно, быть больше 10^3 (из соотношений K°_{sp} $FeCO_3$, условно считая, что Fe^{2+} фиксируется в кальците в виде сидеритовой молекулы, и K°_{sp} FeS **), т. е. что концентрация S^{2-} в растворах могла измеряться величинами меньше 10^{-12}—$10^{-9,5}$ *М*.

Для конца рудной стадии, когда температура минералообразующих растворов упала до 100° С, некоторые пределы соотношений между концентрацией S^{2-} и концентрациями SO_4^{2-}, MoO_4^{2-} и CO_3^{2-} могут быть оценены, исходя из того, что в это время образуется галенит и не отлагаются англезит, пироморфит и церуссит ***. Очевидно, что эти соотношения должны были быть: $[S^{2-}]/[SO_4^{2-}] > 10^{-16}$; $[S^{2-}]/[MoO_4^{2-}] > 10^{-9,9}$; $[S^{2-}]/[CO_3^{2-}] > 10^{-10,8}$.

Если к концу стадии концентрация несвязанного сульфата уменьшилась не более чем на один порядок по сравнению со временем отложения настурана I и кальцита и стала, следовательно, не меньшей чем 10^{-5}—$10^{-3,5}$ *М*, концентрация сульфидных ионов (S^{2-}) в растворах, отлагавших галенит, должна была быть больше 10^{-11}—$10^{-12,5}$ *М* (т. е. больше $10^{-9,5}$—10^{-11} *г/л*).

Соотношение концентраций Pb^{2+} и Zn^{2+} в рудоносном растворе при одновременной кристаллизации из него галенита и сфалерита **** должно было составлять $10^{-1,7}$.

---

* K°_{sp} $CaMoO_4$ при 150° С равно $10^{-9,81}$ [31].

** K°_{sp} FeS при 150 °С равно $10^{-15,3}$ [31].

*** Для 100 °С $K^{\circ}_{sp\,PbS} = 10^{-23,89}$; $K^{\circ}_{sp\,PbSO_4} = 10^{-7,85}$; $K^{\circ}_{sp\,PbMoO_4} = 10^{-13,95}$; $K^{\circ}_{sp\,PbCO_3} = 10^{-13,09}$ [31].

**** K°_{sp} ZnS при 100 °С равно $10^{-22,18}$ [31].

В гл. 9 уже рассматривались также соотношения между активностями Na^+, Mg^{2+}, разных растворимых форм алюминия, OH^- и других ионов, вытекающие из реально наблюдаемых реакций замещения в ореолах околорудного изменения пород.

Состав исходного рудоносного раствора

В предыдущей главе мы условились называть «исходным» тот состав рудоносного раствора, какой он имел на площади месторождения еще в пределах рудоподводящего послойного нарушения в андезитах, перед началом его восходящего движения, перед поступлением в кислые эффузивы Третьей свиты и переслаивающиеся с ними осадочные породы.

Другими словами, исходным раствором (или раствором исходного состава) мы называем раствор, поступавший снизу в пределы рудовмещающих толщ Третьей свиты и привносивший весь полезный груз, отложенный им в кислых эффузивах.

Очевидно, что представление об исходном составе растворов нельзя получить путем усреднения состава газово-жидких включений в настуране I — самом раннем из минералов рудных жил, поскольку налицо закономерные изменения состава этих включений, а следовательно, и самих рудоносных растворов, по вертикали (см. рис. 80), уже в пределах вулканогенно-осадочных пород рудевмещающей Третьей свиты.

Нельзя отождествлять с составом исходных растворов и состав газово-жидких включений в пробах № 193, 188, 250 и 280, взятых на наибольших глубинах. Во-первых, само отложение настурана I (и тем более следующего за ним по времени кальцита) является результатом физико-химических процессов, которые не могли уже не отразиться на составе растворов (и газово-жидких включений): концентрация расходуемых в этих процессах компонентов уже должна была несколько понизиться, по сравнению с исходным раствором, концентрация извлекаемых на месте (из рудовмещающих пород) компонентов — уже несколько повыситься. Во-вторых, самые нижние пробы (№ 193, 250 и 280) взяты уже над горизонтом карбонатсодержащих осадочных пород, проходя через который, рудоносные растворы энергично растворяли породообразующий карбонат и локально обогащались эквивалентными количествами кальция и углекислоты. Естественно, что до взаимодействия с базальным осадочным горизонтом исходные растворы отличались меньшими концентрациями этих двух компонентов.

Поэтому состав исходных растворов может быть охарактеризован только путем экстраполяции до уровня послойного нарушения в андезитах тех тенденций в изменении состава рудоносного раствора в пределах рудовмещающих кислых толщ, которые он обнаруживает в пространстве, во времени и в зависимости от литологии пересекаемых им пород.

Исходя из того, что концентрация натрия в растворах рудной стадии находится в прямой зависимости от интенсивности разрушения альбита вмещающих пород и что она последовательно возрастает со временем, в течение рудной стадии, на одних и тех же гипсометрических уровнях (пробы № 193 и 250 с палеоглубины 1160 *м*, пробы № 185 и 527 с палеоглубины около 1040 *м*), для исходного раствора мы можем принять концентрацию, близкую к минимальным значениям [Na^+] в табл. 25: 0,02—0,5 *г/л*. Из тех же соображений концентрация калия в исходном растворе также должна была, по-видимому, быть близкой к минимальной из установленных во включениях в настуране I, т. е. меньшей или равной 0,01 *г/л*.

Содержание магния во включениях в настуране I нижних горизонтов не удалось определить. Так как магний в течение рудной стадии расходуется на образование хлорита (и частью карбоната) и его концентрация в газово-жидких включениях последовательно отлагавшихся минералов снижается со временем, то можно считать, что цифра 0,7 *г/л* (в пробе № 198) является скорее нижним пределом начальной концентрации магния и что исходный раствор мог содержать и большие количества его.

Концентрации кальция и углекислоты (суммы всех форм CO_2) в исходном рудоносном растворе можно оценить, учитывая следующие факты. Известно, что, проходя через горизонты осадочных пород (в разрезе Третьей свиты есть три таких горизонта), рудоносные растворы интенсивно растворяли карбонатную составляющую этих пород и обогащались кальцием и углекислотой. Известно, что непосредственно над осадочными горизонтами растворы включений отличаются максимальными концентрациями кальция и углекислоты (а в пробах № 193, 250 и 185 растворы пересыщены по отношению к $CaCO_3$) и что здесь происходит массовое отложение кальцита в рудных жилах и в ореолах околорудного изменения кислых эффузивов. Известно, что по мере удаления вверх от этих горизонтов концентрация кальция и углекислоты в растворах включений быстро снижается и что масштабы выделения кальцита из растворов резко сокращаются вплоть до полного прекращения кристаллизации этого минерала в жилах и околожильных ореолах рудной стадии. Градиент падения концентрации кальция и ΣCO_2 по мере подъема растворов от источников этих двух компонентов — от горизонтов осадочных пород — можно представить себе по двум парам проб настурана I (№ 193 и 188, 185 и 198), в которых определялся состав газово-жидких включений (см. рис. 80). Судя по этому градиенту, при подходе снизу к среднему и верхнему из осадочных карбонатсодержащих горизонтов концентрация углекислоты в рудоносных растворах снижается до 2—10 *г/л*, а концентрация кальция —

до долей грамма на литр *. У нас нет данных о том, какова была концентрация кальция и ΣCO_2 в рудоносных растворах начала настурановой стадии под нижним, базальным горизонтом туфопесчаников и туфоконгломератов, поскольку под этим горизонтом нет настурана. Но, учитывая тот факт, что в нижнем, базальном горизонте мы наблюдаем наиболее интенсивное растворение породообразующего карбоната около путей движения рудоносных растворов, можно думать, что до вступления в пределы этого горизонта исходные рудоносные растворы отличались значительно меньшими концентрациями кальция и углекислоты, чем после выхода растворов вверх из пределов осадочных песчаников и конгломератов. Вряд ли мы существенно погрешим против истины, если примем за исходную концентрацию кальция и ΣCO_2 те же цифры, какие характерны для рудоносных растворов, вступающих выше и в пределы двух других карбонатсодержащих горизонтов, т. е. не более 2—10 *г/л* углекислоты и не более 1—5 *г/л* кальция.

Концентрация хлора в растворах, формировавших рудные жилы на разных гипсометрических уровнях, заметно (на порядок и более) возрастала от начала к концу рудной стадии. Об этом можно судить, сравнивая друг с другом концентрации хлора в газово-жидких включениях в двух рядах минералов с палеоглубин 1160 и около 1040 *м* (см. табл. 25): в настуране I (пробы № 193 и 185), среднезернистом кальците $КцII_2$ (пробы № 280 и 527) и самом позднем друзовом кальците $КцII_3$ (пробы № 250 и 185). Это синхронное увеличение концентрации хлора, не зависящее фактически от глубины формирования рудных жил, не может быть обусловлено поступлением хлора в раствор на месте формирования жил: сколь-нибудь заметных количеств хлорсодержащих минералов во вмещающих породах (и их разрушения в околорудных ореолах) не установлено. Остается предположить, что концентрация хлора последовательно возрастала в течение рудной стадии в самих исходных растворах за счет источников, лежащих вне пределов рудного поля. При таком допущении мы принимаем за исходную концентрацию хлора величины менее 1 *г/л* для начала рудной стадии и 12—15 *г/л* для ее конца.

Концентрация сульфата, как это явствует из табл. 25 и рис. 80, постоянно снижалась по мере продвижения рудоносных растворов вверх от рудоподводящей структуры — от зоны послойного нарушения в андезитах, в которой происходило полное окисление дорудного пирита. Кроме того, в низах мес-

---

* С учетом этого градиента проведены на рис. 80 кривые изменения концентрации кальция и ΣCO_2 над верхним карбонатсодержащим горизонтом (хотя там имеется только одна проба № 317), поскольку количество кальцита в рудных жилах и околорудных ореолах здесь убывает по мере удаления вверх от осадочного горизонта точно так же, как и над двумя другими аналогичными горизонтами (см. рис. 34 и 77).

торождения заметно и снижение концентрации сульфата по мере развития рудного процесса во времени: газово-жидкие включения в настуране I содержат здесь больше сульфата, чем включения в кальците (ср. пробы № 193 и 250). Считаясь с этим, можно полагать, что в пределах зоны послойного дробления в андезитах (до начала расходования сульфата на образование ангидрита, а иногда и канкринита) концентрация сульфата в исходных растворах была не меньше, чем это определено по пробе № 193, т. е. не меньшей, чем 22,5 *г/л*.

Что касается других компонентов — железа (двух- и трехвалентного), фтора, молибдата, — то мы переносим на исходный раствор те пределы концентрации их, которые были намечены выше.

В целом наиболее вероятные концентрации компонентов в исходном гидротермальном растворе, привносившем уран и другой полезный груз в пределы месторождения, представлены

Таблица 26

Вероятные концентрации основных компонентов исходного рудоносного раствора

Компонент	Концентрация		Компонент	Концентрация	
	г/л	*М*		*г/л*	*М*
Na	0,02—0,5	10^{-3}—10^{-2}	ΣCO_2	2—10	$\sim 10^{-0,8}$
K	$\leqslant$0,01	$\leqslant 10^{-4}$	Cl	1—15	$10^{-1,5}$—$10^{-0,4}$
Mg	$\sim$0,7	$\sim 10^{-1,2}$	SO_4	$\geqslant$22,5	$\geqslant 10^{-0,7}$
Fe^{II}	<0,01—0,1	$<10^{-3}$—10^{-4}	F	0,01—0,0001	10^{-3}—10^{-5}
Ca	1—5	$\sim 10^{-1,1}$	MoO_4	$>10^{-4}$—10^{-6}	$<10^{-6}$—10^{-8}

в табл. 26, суммирующей все изложенные выше определения и построения. Ионная сила исходных растворов была близка к единице.

Щелочность — кислотность исходного рудоносного раствора

Приведенные в предыдущих главах сведения о закономерностях формирования настурансодержащих жил и связанных с ними ореолов околожильного изменения позволяют говорить о том, что в начале рудной стадии гидротермальные растворы обладали относительно кислой реакцией и что к концу рудной стадии щелочность их последовательно возрастала.

Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что рудоносные растворы сначала энергично растворяли кальцит в пределах осадочных горизонтов и во внешних зонах (покраснения, аргиллизации) изменения кислых эффузивных пород *,

* Речь идет о дорудном кальците I, образовавшемся в ореолах альбитизации кислых эффузивов в течение предшествующей альбитовой стадии.

а затем отлагали кальцит, завершая образование рудных жил и внутренних зон околорудных ореолов.

Разрушение полевых шпатов (альбита и еще сохранявшегося к началу рудной стадии ортоклаза) и замещение их глинистыми минералами под воздействием рудоносных растворов — главная, определяющая черта околорудных изменений вмещающих пород, которая также говорит о сравнительно кислом характере этих растворов. В то же время сами реакции аргиллизации полевых шпатов явно вели к подщелачиванию растворов, вызывавших столь интенсивное изменение пород:

$$\underset{\text{(альбит)}}{4NaAlSi_3O_8} + 22H_2O \rightarrow \underset{\text{(каолинит)}}{Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8} + 8H_4SiO_4 + 4Na^+ + 4OH^-,$$

$$\underset{\text{(альбит)}}{1{,}17NaAlSi_3O_8} + H_2O \rightarrow 0{,}5Na_{0,33}\underset{\text{(монтмориллонит)}}{Al_{2,63}Si_{3,67}O_{10}(OH)} +$$

$$+ \underset{\text{(кварц)}}{1{,}67SiO_2} + Na^+ + OH^-.$$

Результатом этого подщелачивания и явилось образование кальцита, хлорита и рудных минералов (пирита, галенита и других), идущее вслед за аргиллизацией.

В каких же пределах изменялась щелочность рудоносных растворов, каковы были ее начальные (исходные) и конечные значения?

Обратимся вновь к разобранным (см. гл. 9) условиям, регулирующим главнейшие минеральные замещения в ореолах околорудного измерения пород, — теперь, когда нам известны порядки концентрации многих компонентов рудоносного раствора, можно конкретнее оценить и значения pH, при которых могли идти те или иные реакции.

Самое раннее по времени (если не считать отложения Fe-окислов) минеральное превращение — замещение кварца каолинитом, с которого начинается кардинальное изменение состава рудовмещающих кислых эффузивов. Судя по анализам пород, общее содержание алюминия в них остается при этом превращении постоянным или даже несколько возрастает. Следовательно, общая концентрация алюминия в растворах, воздействовавших на кварц, либо тоже оставалось постоянной, либо уменьшалась, но, во всяком случае, никак не возрастала. Из графика, приведенного на рис. 73, следует, что переход из поля устойчивости кварца в поле устойчивости каолинита, при неизменной общей концентрации алюминия в растворе, мог осуществляться при $pH < 4{,}5$ (для 150° C).

Поскольку замещение кварца каолинитом в ореолах околорудного изменения происходило не до конца (здесь наблюдаются и неполные псевдоморфозы каолинита по кварцу, и незамещенные каолинитом зерна кварца), можно думать, что рудоносные растворы существенно не отклонялись в это время

от состояния, близкого к равновесному с обоими минералами, и что щелочность их в начале рудной стадии не должна была превышать pH≈4 (для 150° С).

Следующие по времени минеральные превращения: альбит → каолинит, каолинит → монтмориллонит и альбит → монтмориллонит (при реальной активности Na^+ от 10^{-2} *M* в исходном растворе и выше, после начала разложения альбита) могли происходить, как это явствует из рис. 72, в области нейтральных значений pH (для 150° С), однако при последовательном возрастании щелочности.

Наконец, развитие хлорита по каолиниту и серициту (мусковиту) в зоне хлоритизации и вслед за этим снова замещение хлорита серицитом II в самой внутренней зоне ореолов говорит о том, что к концу взаимодействия растворов с вмещающей средой щелочность их достигала значений pH, близких к равновесию хлорит ⇄ серицит при реальных для конца рудной стадии активностях Mg^{2+} (очевидно, порядка 10^{-3}) и K^+ ($>10^{-4}$), т. е. pH≈6÷7, судя по рис. 75.

Конечно, эти оценки приблизительны: каждое из указанных равновесий может зависеть от большего числа переменных, чем это учтено в координатах построенных графиков, но тем не менее они позволяют видеть и общую направленность изменения pH в течение рудной стадии и примерные рамки этого изменения — от кислых значений pH до слабощелочных.

К тем же значениям pH мы приходим, используя другой, независимый от изложенных построений метод.

Исходя из анализов газово-жидких включений в настуране I и кальците, мы рассчитали по карбонатному равновесию значения pH растворов, отлагавших эти два минерала и законсервированных в них.

Расчет проводился по уравнению

$$a_{H^+} = \frac{K_1^{150^\circ}\,[CO_2\ (в.)]}{\left[HCO_3^-\ (в.)\right]\cdot y},$$

где $K_1^{150^\circ}$ — первая константа диссоциации угольной кислоты, равная $10^{-6,71}$ при 150° С; y — коэффициент активности HCO_3^- иона (для 150° С и $\mu=1$ он равен 0,555, для $\mu=2$ — 0,543, для $\mu=3$ — 0,522 и для $\mu=4$ — 0,510); $[CO_2\ (в)]$ и $[HCO_3^-\ (в)]$ — аналитические концентрации растворенной недиссоциированной углекислоты и бикарбоната, *M*.

Результаты расчетов (табл. 27) показывают, что в пяти случаях из семи растворы включений в настуране I и кальците (а следовательно, и растворы, отлагавшие оба эти минерала) имели кислую реакцию * и что все полученные значения кис-

* При 150° С ионное произведение воды $K_w=10^{-11,74}$ и нейтральную реакцию растворы имеют при pH=5,87.

Таблица 27

Концентрация двух форм растворенной углекислоты в газово-жидких включениях и pH растворов, отлагавших настуран I и кальцит

Номер пробы	μ	$[HCO_3^-]$, M	$[CO_2]$, M	pH
317	0,96	0,0098	0,27	5,1
198	0,86	0,0426	0,22	5,2
185	2,78	0,3508	0,23	6,7
188	1,38	0,0019	0,29	4,3
193	4,06	0,0983	0,44	5,2
527	1,02	0,003	1,16	3,9
250	2,89	0,016	0,34	6,0

лотности растворов лежат в интервале pH от 4 до 6,5 (для 150° C).

Однако, и настуран I и тем более кальцит II отлагались из рудоносных растворов уже после того, как эти растворы начали реагировать с вмещающей средой (зона рудных минералов в ореолах изменения эффузивов всегда следует за зоной аргиллизации, всегда является (равно как и зона хлоритизации) своего рода следствием повышения щелочности растворов в результате аргиллизации кислых пород).

Поэтому pH исходных рудоносных растворов, еще не начинавших растворять карбонат осадочных горизонтов и разлагать альбит кислых эффузивов, должен был отличаться более низкими значениями, по сравнению с рассчитанными из анализа газово-жидких включений (или близкими к низшим из рассчитанных величин).

Учитывая все изложенные факты, мы приходим к выводу о том, что исходные рудоносные растворы имели кислую реакцию (pH≈4 или ниже при 150° C) и что в течение рудной стадии происходила постепенная нейтрализация (подщелачивание) их.

Реальны ли такие кислые растворы в природе? Не должны ли были они быстро нейтрализоваться при взаимодействии с силикатными породами, через которые они просачиваются?

Несомненно, что, контактируя длительное время даже с такими относительно кислотоустойчивыми породами, как андезиты *, кислые растворы в конце концов должны были бы нейтрализоваться. Однако в рассматриваемом нами случае при движении растворов по зоне послойного дробления в андезитах одновременно шли два разнонаправленных процесса: с одной стороны — реакции растворов с алюмосиликатами, характеризовавшиеся поглощением H^+-ионов (образование небольших количеств серицита по полевым шпатам, биотиту и хлориту) и

* Андезиты используются в технике в качестве кислотоупоров для футеровки емкостей для минеральных и органических кислот.

стремившиеся нейтрализовать эти растворы, с другой — интенсивное окисление дорудного пирита, генерировавшее в раствор SO_4^{2-} - и H^+-ионы и тем самым повышавшее его кислотность.

От соотношения скоростей, от кинетики этих двух разнонаправленных процессов зависел и конечный результат — кислотность тех порций раствора, которые начинали по структурам разгрузки восходящее движение в пределах современного месторождения. Поскольку масса окисленного пирита в зоне послойного дробления андезитов значительно превышает массу новообразованного серицита здесь, можно полагать, что нейтрализующее влияние андезитов подавлялось возрастанием концентрации H^+-ионов, обусловленным окислением пирита.

Как только исходный раствор начинал свое восходящее движение и вступал в контакт с карбонатсодержащими осадочными породами и альбитизированными эффузивами липаритового состава, преобладающую роль стали играть реакции, направленные на повышение щелочности воздействовавшего на породу раствора (растворение карбоната, замещение полевых шпатов глинистыми минералами и т. д.).

Окислительно-восстановительный потенциал. Сульфат-сульфидное отношение в рудоносных растворах

Окислительно-восстановительный режим процессов рудообразования определялся факторами троякого рода:

1) исходным окислительно-восстановительным потенциалом вмещающих кислых эффузивных пород;

2) исходным окислительно-восстановительным потенциалом рудоносных растворов, вступавших в кислые эффузивные породы;

3) химическим взаимодействием между растворами и вмещающими породами кислого состава, в частности изменением щелочности растворов в результате этого взаимодействия.

Что касается вмещающих пород, то все они сравнительно бедны компонентами, способными изменять свою валентность. Среднее содержание серы колеблется от 0,14% в неизмененных кислых эффузивах до 0,4% в тех же породах, претерпевших дорудное изменение альбитовой стадии; при этом большая часть серы приходится на долю сульфатной: барит является более распространенным акцессорным минералом этих измененных пород, чем сульфиды. Среднее содержание железа (в пересчете на металл) колеблется от 1,5 до 2%; соотношение Fe^{III}/Fe^{II} в них равно 1,5.

По нашей просьбе А. К. Лисицын (ИГЕМ АН СССР) провел измерение *Eh* поровых растворов неизмененных пород. Для кварцевых порфиров *Eh* оказался равен +0,152 *в*, для

туфолав кварцевых порфиров +0,090 *в* и для сферолит-порфиров +0,037 *в*.

Рудоносные растворы привносили и отлагали ряд компонентов переменной валентности: уран, серу, железо и др. При этом характерно, что преобладающая часть урана и серы находилась в исходных рудоносных растворах в состоянии наивысшей окисленности: уран — в виде растворимых соединений уранила [167, 168], сера — в виде сульфат-ионов, как это следует из анализа газово-жидких включений и приведенного ниже расчета. Что касается железа, то прямых сведений о соотношении Fe^{III}/Fe^{II} в исходных рудоносных растворах у нас нет. Но известно, что в начале рудоносного процесса из растворов выделялось только Fe^{III} (в зонах покраснения и аргиллизации вмещающих пород, в кальците $КцII_{1-2}$ жильных тел), а соединения Fe^{II} оказывались неравновесными с раствором и разрушались им вплоть до полного исчезновения Fe^{II} в зонах изменения пород (см. табл. 19). Следовательно, можно констатировать, что исходные значения *Eh* рудоносных растворов должны были лежать в поле преобладания SO_4^{2-}(в.), U^{VI} (в.) и Fe^{III} (в равновесных с раствором твердых фазах) и так же, как *Eh* вмещающих кислых эффузивов, характеризоваться сравнительно высокими цифрами, очевидно порядка +0,04—+0,15 *в*.

Поскольку исходные рудоносные растворы и вмещающие породы (или, точнее, поровые растворы их) явно не отличались контрастно друг от друга по величинам *Eh*, контакт их (без химического взаимодействия) не мог приводить к появлению заметной разности потенциалов в системе раствор — порода и, следовательно, не мог вызвать окислительно-восстановительных реакций для установления в ней электрохимического равновесия. Однако химическое взаимодействие между растворами и породами, приводящее, в частности, к повышению щелочности растворов, неминуемо отражалось на режиме *Eh*. Известно, что для большинства реакций окислительный потенциал быстро уменьшается с увеличением pH — обычно быстрее, чем для кислородного и водородного электродов (где при 25° С это уменьшение равно 0,06 *в* на единицу pH) [169, 171]. Следовательно, взаимодействие растворов с вмещающими породами вело не только к последовательному возрастанию щелочности растворов, но и к последовательному понижению их окислительно-восстановительного потенциала.

Эти предварительные замечания позволяют оценить общую тенденцию (знак) изменения *Eh* во времени и найти возможные причины этого изменения в условиях месторождения.

Конкретные реперные цифры величин *Eh* для какого-либо временно́го интервала процесса минералообразования может дать рассмотрение реальных минеральных равновесий, установ-

ленных при минералого-петрографических исследованиях месторождения.

Особенно важными представляются равновесия в системах $Fe^{II} \rightleftarrows Fe^{III}$ и $S^{II} \rightleftarrows S^{VI}$, поскольку массы железа и серы на месторождении значительно превосходят общую массу всех других элементов переменной валентности. Очевидно, отношения между разными валентными формами железа и серы в растворе или их распределение между раствором и твердыми фазами соответствовали окислительно-восстановительному потенциалу рудного процесса.

Рассмотрим равновесие двух твердых фаз — гетита (на верхних горизонтах — гематита) и пирита, — существовавшее во время отложения кальцита II. Для этого равновесия известны его относительное время (сразу же после выделения настурана I и во время выделения первых порций кальцита II), температура (150° С для низов месторождения) и состав растворов (в частности, концентрация SO_4^{2-} в начале рудной стадии около 0,2 *М*). Щелочность растворов была в это время несколько выше pH отложения настурана I, т. е. около 5—7. Равновесие

$$2FeS_2\ (к.) + 19H_2O\ (ж.) = Fe_2O_3\ (к.) + 4SO_4^{2-}\ (в.) + \\ + 38H^+\ (в.) + 30\bar{e} \qquad (11.1)$$

рассчитано Р. М. Гаррелсом и Ч. Л. Крайстом [83] для 25° С. И. Б. Дьячкова и И. Л. Ходаковский [172] нашли, что стандартный потенциал (E^0) этого равновесия при температуре 150° С равен +0,370 *в*. Следовательно, в уравнении окислительно-восстановительного равновесия

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [H^+]^{38} + \frac{RT}{nF} \ln \left[SO_4^{2-}\right]^4$$

известны все члены его правой части. Преобразовав это уравнение и подставив в него известные коэффициенты, получим

$$Eh = 0{,}370 - 0{,}107\,pH + 0{,}011 \lg \left[SO_4^{2-}\right].$$

Для pH=5 окислительно-восстановительный потенциал равновесия пирит — гематит равен

$$Eh = 0{,}370 - 0{,}107 \cdot 5 + 0{,}011\,(-0{,}7) = -0{,}172\ в.$$

Для pH=6 он составляет —0,279 *в*, для pH=7 равен —0,386 *в*.

До начала отложения пирита, когда в околожильных ореолах и в жильных трещинах выделялся только один железосодержащий минерал — гематит (гетит), окислительно-восстановительный потенциал рудоносных растворов можно оценить, ис-

пользуя равновесие между Fe_2O_3 (в твердой фазе) и растворимыми формами Fe^{II}:

$$2Fe^{2+}\ (в.) + 3H_2O\ (ж.) = Fe_2O_3\ (к.) + 6H^+\ (в.) + 2\bar{e}, \quad (11.2)$$

$$2FeOH^+\ (в.) + H_2O\ (ж.) = Fe_2O_3\ (к.) + 4H^+\ (в.) + 2\bar{e}. \quad (11.3)$$

Первое из этих уравнений может быть рассчитано для температуры 150° С, так как термодинамические константы для Fe^{2+} (в.) известны [31]. Верхний предел концентрации Fe^{2+} мы уже оценивали выше: $10^{-3,5}$—$10^{-5,5}$ *М*.

Изменение свободной энергии этой реакции для 150° С составляет

$$\Delta G_р^0 = \Delta G^0_{Fe_2O_3\ (к.)} - 2\Delta G^0_{Fe^{2+}\ (в.)} - 3\Delta G^0_{H_2O\ (ж.)}$$

$$\Delta G_р^0 = 169,48 - 2(-18,3) - 3(-51,99) = +23,09.$$

Отсюда

$$E_р^0 = \frac{\Delta G_р^0}{nF} = \frac{23,09}{2\cdot 23,06} = +0,5006;$$

$$Eh = E^0 + 0,042\cdot 6\lg[H^+] - 0,042\cdot 2\lg[Fe^{2+}] =$$
$$= E^0 - 0,252\,pH - 0,084\lg[Fe^{2+}].$$

Считая реальными значения $[Fe^{2+}] \approx 10^{-5}$, окислительно-восстановительный потенциал равновесия Fe^{2+} (в.) $\rightleftarrows Fe_2O_3$ (к.) при pH=4 составляет —0,078 *в*, при pH=5 *Eh*=—0,34 *в*, при pH=6 *Eh*=—0,592 *в* (рис. 81, *1*).

По аналогии с данными для 25° С [83] можно полагать, что при 150° С в слабощелочной среде ион Fe^{2+} гидролизуется, образуя моногидроксокомплекс $FeOH^+$, и, следовательно, на сравнительно коротком интервале pH (примерно 6,5—7) окислительно-восстановительный потенциал рудоносного раствора мог определяться равновесием Fe_2O_3 (к.) $\rightleftarrows FeOH^+$ (в.).

Однако термодинамических констант для $FeOH^+$ (в.) нет, потому рассчитать это равновесие (как и равновесие Fe^{2+} (в.) $\rightleftarrows FeOH^+$ (в.)) для температуры 150° С не представляется возможным. Для температуры 25° С равновесие Fe_2O_3 (к.) $\rightleftarrows FeOH^+$ (в.) описано Р. М. Гаррелсом и Ч. Л. Крайстом [83]. Очевидно, и для 150° С угол наклона (к оси pH) линии этого равновесия будет меньшим, чем у линии равновесия Fe^{2+} (в.) $\rightleftarrows Fe_2O_3$ (к.), и большим, чем у линии равновесия FeS_2 (к.) $\rightleftarrows Fe_2O_3$ (к.) (рис. 81, *2*).

После одновременного выделения гематита (гётита) и пирита железо отлагалось в жилах в форме пирита, марказита, халькопирита и борнита, парагенных с кальцитом.

Еще позже в жильных трещинах (как и в ореолах) отлагались лишь сульфиды — молибденит, сфалерит, галенит, блеклая руда и др., вместе с которыми заканчивалось и выделение насту-

рана II. Минералы окисного железа в это время не образовывались. По всей вероятности, окислительно-восстановительный потенциал растворов во время формирования второй рудной (смолково-молибденито-галенитовой) ассоциации характеризовался значениями, лежащими ниже линии равновесия пирит — гематит. Точнее определить эти значения не удается (рис. 81, *3*).

Таким образом, окислительно-восстановительный потенциал растворов, формировавших рудные жилы месторождения, изменялся в довольно значительных пределах: от +(0,15—0,04) в начале процесса минералообразования до —(0,5—0,6) в его конце.

Зная значения *Eh*, pH и *t* при одновременной кристаллизации гематита (гётита) и пирита, можно определить такую важную характеристику рудоносных растворов, как общее содержание в них сероводорода и концентрации разных форм S^{II} *.

При pH≈5÷7, когда рудоносный раствор находился в равновесии с пиритом и гематитом, преобладающей формой существования растворенной сульфидной серы должны были являться ионы HS^-. Поэтому рассмотрим равновесия между $[SO_4^{2-}]$ и $[HS^-]$ при pH=6, $Eh=-279$, $t=150°$ C и $[SO_4^{2-}]=10^{-0,7}$ *M*.

По изменению свободной энергии вычисляем E^0 реакции:

$$HS^- \text{ (в.)} + 4H_2O \text{ (ж.)} = SO_4^{2-} \text{ (в.)} + 9H^+ \text{ (в.)} + 8\bar{e}; \qquad (11.4)$$

$$\Delta G_р^0 = \Delta G^0_{SO_4^{2-}\,(в.)} - \Delta G^0_{HS^-\,(в.)} - 4\Delta G^0_{H_2O\,(ж.)} = 41,7;$$

$$E_р^0 = \frac{\Delta G_р^0}{nF} = \frac{41,70}{8\cdot 23,06} = 0,226 \text{ в}.$$

Следовательно, уравнение окислительно-восстановительного равновесия $HS^- \rightleftarrows SO_4^{2-}$ имеет вид

$$Eh = 0,226 - 0,0945\,\text{pH} + 0,0105\lg\frac{[SO_4^{2-}]}{[HS^-]}.$$

Поставив в него указанные выше значения *Eh*, pH и $[SO_4^{2-}]$, получаем равновесную концентрацию HS^-—$10^{-6,6}$ *M*. По константам диссоциации сероводорода, равным при 150° C $K_1=10^{-6,7}$ и $K_2=10^{-11,15}$, рассчитываем концентрации иона S^{2-} и недиссоциированного растворенного H_2S при тех же условиях:

$$[S^{2-}\text{ (в.)}] = \frac{K_2\cdot[HS^-]}{[H^+]} = \frac{10^{-11,15}\cdot 10^{-6,6}}{10^{-6}} = 10^{-11,65}\,M;$$

* О некоторых возможных пределах концентрации в растворе одной из форм сульфидной серы — ионов S^{2-} мы уже говорили раньше, анализируя минеральные парагенезисы.

$$[H_2S\ (в.)] = \frac{[H^+][HS^-]}{K_1} = \frac{10^{-6,6} \cdot 10^{-6}}{10^{-6,7}} = 10^{-5,9}\ M.$$

Полученное значение $[S^{2-}]$ находится в согласии с тем пределом возможных концентраций сульфидной серы (меньше $10^{-9,5}$—10^{-12} M), о котором говорилось выше при рассмотрении минеральных равновесий.

Общая концентрация сульфидной серы в рудоносном растворе во время одновременного образования (равновесия) гематита и пирита (т. е. когда сульфидная сера практически только начинала расходоваться) равнялась

$$\sum S^{II}\ (в.) = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = 10^{-5,8}\ M.$$

Поскольку оба равновесия: FeS_2 (к.) $\rightleftarrows Fe_2O_3$ (к.) и $[HS^-\ (в.)] \rightleftarrows [SO_4^{2-}\ (в.)]$ — рассматриваются для одного и того же отрезка процесса минералообразования (и реально осуществляются на этом отрезке), т. е. при одних и тех же значениях pH, Eh, t и т. д., можно записать, естественно, что

$$Eh_{Fe_2O_3 \rightleftarrows FeS_2} = Eh_{HS^- \rightleftarrows SO_4^{2-}}$$

или, выразив Eh через соответствующие уравнения (11.1) (11.4):

$$0,370 - 0,107\,pH + 0,011 \lg [SO_4^{2-}] = 0,226 - 0,0945\,pH + \\ + 0,0105 \lg [SO_4^{2-}] - 0,0105 \lg [HS^-].$$

Отсюда получаем:

$$0,0105 \lg [HS^-] = -0,144 + 0,0125\,pH - 0,0005 \lg [SO_4^{2-}]$$

или

$$\lg [HS^-] = -13,7 + 1,19\,pH - 0,0476 \lg [SO_4^{2-}].$$

Следовательно, для pH=6 (когда осуществляются оба рассмотренных равновесия) зависимость между концентрациями $[HS^-]$ и $[SO_4^{2-}]$ выражается уравнением

$$\lg [HS^-] = -6,56 - 0,0476 \lg [SO_4^{2-}].$$

Это означает, что колебания концентрации SO_4^{2-} даже на несколько порядков в ту и другую сторону от определенного анализами значения $10^{-0,7}$ M практически не сказываются на порядке величины концетрации HS^- в рудоносных растворах.

На рис. 81 показаны окислительно-восстановительные равновесия, регулирующие изменения Eh в течение настурановой стадии минералообразования при последовательном повышении щелочности рудоносных растворов.

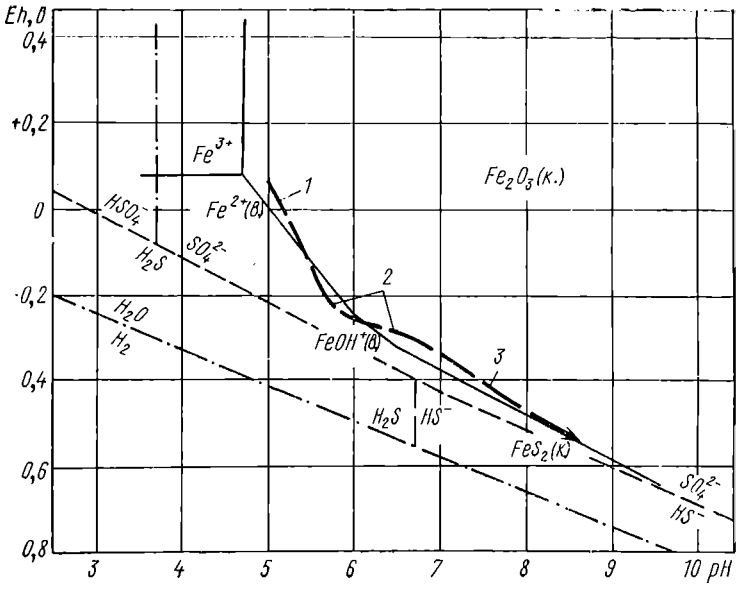


Рис. 81. Окислительно-восстановительные равновесия, определявшие *Eh* рудоносных растворов при изменении их щелочности ($a_{Fe^{2+}} = 10^{-9}$ *M*, $a_{SO_4^{2-}} = 10^{-7}$ *M*; $t = 150°$ C = const).

Стрелкой показан вероятный ход изменений *Eh* в течение настурановой стадии на нижних горизонтах месторождения: *1*, *2* и *3* — отрезки кривой *Eh*, регулируемые разными равновесиями (см. в тексте).

Формы нахождения главнейших элементов в исходном рудоносном растворе

Состав исходных рудоносных растворов, их кислая реакция, сравнительно высокий окислительно-восстановительный потенциал и умеренная температура определяют форму нахождения в них растворенных компонентов.

Первые константы диссоциации слабых угольной и сероводородной кислот при 150° С близки по величине: $10^{-6,71}$ и $10^{-6,63}$ соответственно [31]. Следовательно, при pH<6,6÷6,7 в растворе преобладают недиссоциированные формы этих кислот — нейтральные молекулы H_2CO_3 и H_2S. При pH=4 на долю этих форм приходилось 99,8% суммарной концентрации углекислоты и сероводорода в исходных рудоносных растворах. Около 0,2% общей концентрации углекислоты и общей концентрации сероводорода падает в этих растворах на долю HCO_3^-- и HS^--ионов, а концентрация CO_3^{2-}- и S^{2-}-ионов, как уже было показано ранее, составляет в них 10^{-9} и 10^{-12} *M* (10^{-7}% от ΣCO_2 и 10^{-11}% от ΣH_2S соответственно).

При найденных для исходного раствора значениях pH даже сильные кислоты, такие, как H_2SO_4 и HF, диссоциированы не до конца. Константа диссоциации HF при 150° С равна $10^{-4,33}$ [31] и значит при pH=4 в растворе присутствуют примерно эквивалентные количества HF- и F^--ионов. Константа диссоциации HSO_4^- при 150° С равна $10^{-3,74}$ [31] и при pH=4 около 35% общего количества сульфата рудоносных растворов должно было приходиться на долю HSO_4^--ионов и только около 65% — на долю SO_4^{2-} (не учитывая комплексообразование).

Хлор, являющийся существенной составной частью рудоносных растворов, находился в них преимущественно в виде Cl^--ионов, поскольку константа диссоциации HCl достаточна велика (при 150° С), а хлоридные комплексы наиболее распространенных в гидротермах катионов непрочны.

Что касается катионной части исходных рудоносных растворов, то следует учитывать, что в кислой области, наряду со свободными (несвязанными) катионами, заметную роль играют комплексы их с радикалами сильных кислот, в нашем случае — с сульфатом прежде всего.

Натрий и калий, благодаря большим размерам и малому заряду ионов, образуют комплексные ионы со сравнительно большой константой нестойкости, и поэтому традиционным является представление о том, что в гидротермальных условиях преобладающей формой переноса этих щелочных металлов служат свободные катионы Na^+ и K^+.

Однако, как показали экспериментальные исследования [173—175] и термодинамические расчеты И. Л. Ходаковского [31], прочность моносульфатных комплексов натрия и калия заметно возрастает с повышением температуры, и при 150° С константа нестойкости комплекса $NaSO_4^-$ равна $10^{-1,26}$, а комплекса KSO_4^-—$10^{-1,63}$. Это означает, что при концентрациях сульфата, реальных для рассматриваемого исходного рудоносного раствора, в указанных комплексах связано более 80% общего количества натрия и более 90% общего количества калия, присутствующих в этом растворе. Другими словами, концентрация свободных, несвязанных катионов Na^+ и K^+ в рудоносном растворе была не менее чем на порядок ниже валовых (аналитических) концентраций натрия и калия, приведенных в табл. 25.

Для кальция возможны различные формы переноса в гидротермальных условиях, из которых наиболее реальными могут явиться свободный ион Ca^{2+}, однозарядные комплексные катионы $CaOH^+$, CaF^+ и $CaHCO_3^+$ и нейтральные комплексы $CaSO_4^0$ и $CaCO_3^0$. Соотношения между всеми этими формами и роль каждой из них в переносе кальция определяются составом конкретных растворов, их щелочностью и температурой. Для растворов рассматриваемого нами состава был проведен расчет соотношений между главнейшими формами переноса

кальция [166]. Исходными данными для этих расчетов явились определенные по газово-жидким включениям валовые концентрации кальция, сульфата и углекислоты, а также известные из литературы [176—180] термодинамические константы нестойкости (K_d^0) комплексов кальция при 150° С: $10^{-2,3}$ для $CaOH^+$, $10^{-2,75}$ для CaF^+, $10^{-1,6}$ для $CaHCO_3^+$, $10^{-4,7}$ для $CaSO_4^0$ и $10^{-5,5}$ для $CaCO_3^0$.

Определяемая в растворах включений (см. табл. 25) валовая молярная концентрация кальция является суммой молярных концентраций свободного иона Ca^{2+} и кальция, связанного в комплексы:

$$[\Sigma Ca_{вал}] = [Ca^{2+}] + [CaSO_4^0] + [CaCO_3^0] + [CaHCO_3^+] + [CaOH^+] + [CaF^+].$$

Выразив концентрации этих комплексов через соответствующие константы диссоциации (K_d) для найденных значений ионной силы (μ) растворов включений * и концентрации продуктов диссоциации, получим

$$[\Sigma Ca_{вал}] = [Ca^{2+}] + \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{K_{d\,CaSO_4^0}} + \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{d\,CaCO_3^0}} + \frac{[Ca^{2+}][OH^+]}{K_{d\,CaOH^+}} + \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{K_{d\,CaHCO_3^+}} + \frac{[Ca^{2+}][F^-]}{K_{d\,CaF^+}}.$$

Подставив в это равенство численные значения концентраций всех аддендов и приняв $[Ca^{2+}]=1$, находим, что подавляющая часть кальция находится в растворах включений в виде нейтрального моносульфата $CaSO_4^0$ и свободного иона Ca^{2+} и что доля остальных комплексов в переносе кальция растворами рассматриваемого состава ничтожно мала [166].

Поэтому валовая концентрация кальция, определяемая анализом в растворах газово-жидких включений, практически представляет собой сумму двух слагаемых:

$$[\Sigma Ca_{вал}] = [Ca^{2+}] + \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{K_{d\,CaSO_4^0}}.$$

Поскольку соотношение концентраций SO_4^{2-} и Ca^{2+} в растворах включений (и, следовательно, в рудоносных растворах) регу-

* Поскольку в растворах включений $\mu \neq 0$, термодинамические константы нестойкости K_d^0 пересчитывались по уравнениям Дебая — Хюккеля для конкретных значений μ, приведенных в табл. 25. При этих пересчетах параметр S_T принимали равным 0,69 (150° С), параметр A_s для $CaSO_4^0$ —1,5; для $CaHCO_3^+$ — 1,3; для CaF^+ и $CaOH^+$ — 1,0; для $CaCO_3^0$ — 1,3; в последних трех случаях A_s оценен приближенно, исходя из радиусов ионов.

лируется произведением растворимости кристаллического $CaSO_4$ (к.) (при рассчитанных значениях ионной силы):

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp\ CaSO_4\ (к.)}$$

можно выразить концентрацию $[SO_4^{2-}]$ через $[Ca^{2+}]$ и $K_{sp\ CaSO_4\ (к.)}$. Тогда слагаемые валовой концентрации кальция могут быть записаны в ином виде:

$$[\Sigma Ca_{вал}] = [Ca^{2+}] + \frac{K_{sp\ CaSO_4\ (к.)}}{K_{d\ CaSO_4^0}},$$

где второе слагаемое характеризует долю кальция, связанного в виде $CaSO_4^0$ при равновесии раствора с твердой фазой $CaSO_4$ (к). Расчет по этому последнему уравнению показал, что из определенной анализом валовой концентрации кальция в виде моносульфата связано 3—8% его в пересыщенных по $CaCO_3$ пробах № 185, 193 и 250 и 40—75% от $[\Sigma Ca_{вал}]$ в остальных четырех пробах. Можно полагать поэтому, что в исходных рудоносных растворах (до их насыщения карбонатом при взаимодействии с карбонатсодержащими осадочными горизонтами) соотношение между $[Ca^{2+}]$ и $[CaSO_4^0]$ было несколько сдвинуто в пользу моносульфата кальция по сравнению с указанными цифрами.

Магний и железо (Fe^{II}) являются более сильными комплексообразователями, чем кальций. Можно полагать поэтому, что на долю свободных ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} приходился значительно меньший процент общей концентрации магния и двухвалентного железа в исходных рудоносных растворах. Для оценки соотношений между различными комплексными ионами магния и двухвалентного железа можно использовать те же принципы, что были применены при рассмотрении форм переноса кальция. Чтобы не загружать работу расчетами, аналогичными уже приведенным выше, отметим только, что гидратные комплексы типа $MgOH^+$ и $FeOH^+$ не могли играть заметной роли в переносе магния и железа кислыми исходными растворами *.

Возможности существования бикарбонатных и карбонатных комплексов этих элементов также весьма ограничены из-за малых концентраций соответствующих анионов в исходных рудоносных растворах. По-видимому, для магния и двухвалентного железа реальной формой существования (переноса) в исходном растворе могли быть комплексы, аддендами которых служили радикалы сильных кислот, в частности анион SO_4^{2-}.

Рудоносные растворы привносили и отлагали в ореолах околожильного изменения кислых эффузивов и в пастуран-содержащих жилах огромное количество трехвалентного железа.

---

* По Р. М. Гарреллсу и Ч. Л. Крайсту [83], активность $FeOH^+$ в равновесии с гематитом при 25° С, pH=4÷6 и Eh=+0,3 *в* измеряется величинами порядка 10^{-10}.

Выше мы уже говорили, что нет признаков, говоривших бы об окислении железа в местах, где отлагался гематит или гетит. Поскольку гематит (гётит) являлся самым ранним продуктом рудной стадии (образование зоны покраснения пород — первый результат и первый признак взаимодействия рудоносных растворов с кислыми эффузивами), можно считать, что исходный раствор был равновесен с гематитом, по крайней мере сразу же после вступления растворов в пределы Третьей свиты.

Следовательно, активность свободного иона Fe^{3+} в растворе определялась равновесием

$$Fe_2O_3\ (к.) + 6H^+\ (в.) = 2Fe^{3+}\ (в.) + 3H_2O\ (ж.).$$

Стандартная свободная энергия этой реакции * равна

$$\Delta G_p^0 = 2\Delta G^0_{Fe^{3+}\ (в.)} + 3\Delta G^0_{H_2O\ (ж.)} - \Delta G^0_{Fe_2O_3\ (к.)} - \\ - 6G^0_{H^+\ (в.)} = +19{,}11\ ккал.$$

Отсюда константа реакции равна $10^{-9{,}901}$ и, следовательно,

$$2\lg[Fe^{3+}] - 6\lg[H^+] = -9{,}901$$

или

$$\lg[Fe^{3+}] = -4{,}45 - 3\,pH.$$

Это значит, что в исходном растворе при pH=4 концентрация иона Fe^{3+} могла составлять всего 10^{-17} *М* и что в форме свободных ионов Fe^{3+} заметные количества трехвалентного железа вряд ли могли быть привнесены.

Продукты последовательного гидролиза Fe^{3+} — ионы $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ и $Fe(OH)_3^0$ — также не могут обеспечить перенос существенных количеств окисного железа. Известно, например, что при 25° С активность $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)_2^+$ в растворах, аналогичных исходному по кислотности, выражается величинами 10^{-13}—10^{-15} [83]. Таким образом, главной формой переноса значительных количеств окисного железа, по-видимому, были иные ионы — вероятнее всего, комплексы Fe^{III} с анионами сильных кислот, в частности с сульфат-ионами.

Для свинца (равно как для цинка и меди) могут быть названы примерно одинаковые потенциально возможные формы переноса в гидротермальных условиях — Me^{2+} **, $MeOH^+$, $MeCl^+$, MeF^+, $MeHS^+$, $Me(HS)_2^0$, $Me(HS)_3^-$, $MeSO_4^0$, $MeCO_3^0$ и в специфических случаях — вероятно, некоторые другие. Н. Н. Баранова [181] рассчитала, исходя из результатов собственной экспериментальной работы и из литературных данных, константы

* Стандартные свободные энергии образования компонентов этой реакции при 150° С взяты по справочнику [31].

** Для меди может быть также Cu^+ и соответствующие комплексы.

нестойкости главнейших комплексов свинца для разных температур, в том числе и для 150° С:

$$K^0_{d\,PbOH^+} = 10^{-6};\ K^0_{d\,PbCl^+} = 10^{-3,05};\ K^0_{d\,PbF^+} = 10^{-1,4};\ K^0_{d\,PbHS^+} = 10^{-11};\ K^0_{d\,Pb(HS)^0_2} = 10^{-12,7};\ K^0_{d\,Pb(HS)^-_3} = 10^{-15};\ K^0_{d\,PbSO^0_4} = 10^{-6};$$

$$K^0_{d\,PbCO^0_3} = 10^{-10,4}.$$

Валовая молярная концентрация свинца в рудоносном растворе может быть, как и для кальция, выражена уравнением

$$[\Sigma Pb] = [Pb^{2+}] + [PbOH^+] + [PbCl^+] + [PbF^+] + [PbHS^+] + [PbSO^0_4] + [PbCO^0_3]^*.$$

Это же уравнение можно записать иначе, если выразить каждый из комплексов через продукты его диссоциации и соответствующую ему константу и вынести за скобку общий множитель $[Pb^{2+}]$:

$$[\Sigma Pb] = [Pb^{2+}]\left\{1 + \frac{[OH^-]}{10^{-6}} + \frac{[Cl^-]}{10^{-3}} + \frac{[F^-]}{10^{-1,4}} + \frac{[HS^-]}{10^{-11}} + \frac{[SO^{2-}_4]}{10^{-6}} + \frac{[CO^{2-}_3]}{10^{-10,4}}\right\}.$$

Подставив в уравнение те концентрации аддендов, которые мы приняли для исходного раствора, и принимая условно, что $\mu = 0$, находим, что основной формой существования (переноса) свинца (а очевидно, меди и цинка) в рассматриваемом нами случае могли быть сульфатные и гидросульфидные комплексы. Свободный ион Pb^{2+} (очевидно, и Cu^{2+} и Zn_2^+) и другие комплексы его (меди и цинка) существенной роли в переносе металла не играли.

Формы переноса молибдена в гидротермальных растворах изучались многими исследователями. В числе этих форм для разных условий назывались простые и комплексные ионы Mo^{IV} и Mo^{VI}: молибдил (MoO_2^{2+}), молибдаты, тиомолибдаты и окситиомолибдаты, сульфидные и гидросульфидные комплексы [182—284].

А. И. Тугаринов, И. Л. Ходаковский и А. П. Жидикова [185] показали, что в нейтральных и слабощелочных растворах**, способных переносить молибден вместе с ураном, преобладающей формой нахождения (переноса) молибдена должна быть молиб-

---

* Комплексы $Pb(HS)^0_2$ и $Pb(HS)^-_3$ мы заранее не принимаем в расчет, так как они могут существовать лишь при высоких концентрациях HS^- в растворе [181].

** Поведение U^{VI} и Mo^{VI} рассмотрено в растворах с $\Sigma a_{CO_2(в.)} = 1\ M$, $\Sigma a_{SO^{2-}_4(в.)} = 10^{-4}\ M$, $\Sigma a_{H_2S(в.)} = 10^{-7}\ M$ при 150° С и pH = 4,5÷7 [185].

деновая кислота и продукты ее диссоциации. Этот вывод не вызывает сомнений для условий, рассмотренных в указанной работе.

Очевидно, что для кислых сред, какой является исходный рудоносный раствор разбираемой нами модели, этот вывод нуждается в дополнениях. При 150° С, pH=4 и высокой концентрации сульфата и хлорида в растворе главная масса переносимого им молибдена может быть заключена в сульфатных, хлоридных или иных комплексах Mo^{VI}, известных по литературе [186—189], а также и в виде производных уран-молибденовой кислоты $H_2[UO_2(MoO_4)_2]$ [190].

Резюмируя изложенные выше сведения о составе рудоносных растворов, следует еще раз подчеркнуть принципиальные особенности его.

Исходные рудоносные растворы отличались высокими концентрациями сульфата и хлорида. Концентрация углекислоты и кальция в них локально повышалась (до пересыщения растворов по $CaCO_3$) после растворения карбонатной составляющей осадочных пород — туфоконгломератов и туфопесчаников.

Растворы имели изначально, до восходящей миграции по структурам разгрузки, кислую реакцию и постепенно нейтрализовались за счет взаимодействия с кислыми эффузивами Третьей свиты.

Исходные рудоносные растворы характеризовались высоким окислительно-восстановительным потенциалом. В течение рудной стадии, по мере роста щелочности растворов, окислительно-восстановительный потенциал их последовательно понижался.

Формы переноса компонентов исходного раствора определялись в первую очередь составом и кислотностью последнего. Среди этих форм можно отметить недиссоциированные и не до конца диссоциированные кислоты, свободные (несвязанные) малозарядные катионы и комплексы, аддендами которых являются анионы сильных кислот, главным образом сульфат-ион.

ГЛАВА 12

ФАКТОРЫ, ВЫЗЫВАВШИЕ НАРУШЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ ИСХОДНОГО РАСТВОРА

После того как исходный рудоносный раствор начинал свое восходящее движение на участке, где формировалось месторождение, и вступал в толщу кислых эффузивно-осадочных пород, он попадал под воздействие целого ряда факторов, в той или иной степени нарушавших сложившиеся в нем физико-химические равновесия.

Одни из этих факторов — падение температуры, падение давления — в известной мере являются функцией глубины. Другие — изменение щелочности, окислительно-восстановительного потенциала и связанные с этим изменения активности и валовой концентрации отдельных компонентов — взаимообусловлены, имеют одну первопричину — химическое взаимодействие растворов с кислыми эффузивами и, другими словами, являются функцией этого взаимодействия.

Химическое взаимодействие с вмещающей средой

Общий характер изменения параметров рудоносного раствора, обусловленный его реакциями с кислыми эффузивами, уже был обрисован выше. Суть его выразилась в повышении щелочности раствора (от pH≈4 до pH≈7÷8 при 150° С и в связи с этим в уменьшении окислительно-восстановительного потенциала (примерно от +0,1 до —0,6 *в*) и увеличении степени диссоциации слабых кислот (угольной, сероводородной).

Нам представляется целесообразным, не повторяя уже рассмотренные ранее аспекты химического взаимодействия растворов с кислыми эффузивами, дополнить их здесь некоторыми количественными сведениями, расшифровывающими то значение, какое имело для минерало- и рудообразования, скажем, повышение щелочности исходного раствора.

1. Возрастание концентрации анионов слабых кислот, за счет диссоциации последних при увеличении pH, при практически неизменной концентрации анионов сильных кислот (почти на 100% диссоциированных и при низких значениях pH) приводит к резкому изменению соотношений между ними, в первую очередь между SO_4^{2-}-, Cl^--, HCO_3^- - и CO_3^{2-}-ионами.

Рассмотрим это на примере одной из проб, в которой был проанализирован состав газово-жидких включений — например, пробы № 188 (см. табл. 25). Судя по этой пробе, растворы, отлагавшие настуран I под средним из осадочных горизонтов, были недосыщены по $CaCO_3$, имели кислую реакцию (pH=4,3 при 150° С) и содержали примерно равные весовые количества растворенных сульфата и углекислоты (10,7 и 12,8 *г/л* соответственно). При pH=4 на долю анионов сильных кислот (SO_4^{2-}, F^-, Cl^-) в этих растворах приходится 99% суммы молярных концентраций всех анионов, на долю анионов слабых кислот (HCO_3^-, CO_3^{2-}, HS^-, S^{2-}) — около 1%. В табл. 28 показано, как будет изменяться соотношение между анионами этих двух групп при росте щелочности рассматриваемого раствора, если условно принять, что валовые общие концентрации растворенных сульфата, хлорида, фторида, углекислоты и сероводорода остаются при этом постоянными (не изменяются за счет выделения твердых фаз) и что ионная сила растворов равна нулю.

Как видно из табл. 28, уже в слабощелочной области (при pH=7) суммарная концентрация анионов слабых кислот начинает преобладать над суммарной концентрацией анионов сильных кислот, а в щелочной области (при pH=9) на долю первых

Таблица 8

Изменение соотношений между концентрациями анионов в зависимости от pH раствора (150° С) при неизменной валовой концентрации растворенных сульфата, хлорида, фторида, углекислоты и сероводорода

Анион	Концентрация (*M*) при разных pH					
	4	5	6	7	8	9
SO_4^{2-}	1,09	0,97	0,95	0,95	0,95	0,95
HSO_4^-	1,46	2,27	3,25	4,24	5,22	6,20
Cl^-*	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52	1,52
F^-*	3	3	3	3	3	3
HCO_3^-	2,70	2,25	1,31	0,71	0,55	0,53
CO_3^{2-}	9,05	7,59	5,64	4,34	2,89	1,87
HS^-**	7,83	6,84	5,9	5,4	5,2	5,2
S^{2-}**	15	13	11,05	9,5	8,3	7,3

* Концентрация Cl^- и F^- принята такой же, какая определена для исходного раствора (см. табл. 26).

** По оценкам, приведенным в предыдущей главе.

приходится около 60% общей концентрации анионов. Таким образом, только за счет увеличения щелочности, при сохранении всех прочих исходных характеристик, раствор практически сульфатно-хлоридного состава становится бикарбонатно-сульфатным.

2. Изменение соотношений между анионами рудоносного раствора, по мере возрастания его щелочности, в свою очередь, вызывает изменение соотношений между разными растворимыми формами (формами нахождения, формами переноса) всех других компонентов. На рис. 82 показано в качестве при-

мера изменение соотношений между формами нахождения кальция и свинца в рудоносных растворах состава, аналогичного составу газово-жидких включений в пробе настурана I № 188, при изменении щелочности их при прочих равных условиях (постоянной $t = 150°C$ и постоянных общих концентрациях кальция, свинца, SO_4, ΣCO_2, ΣH_2S и других компонентов).

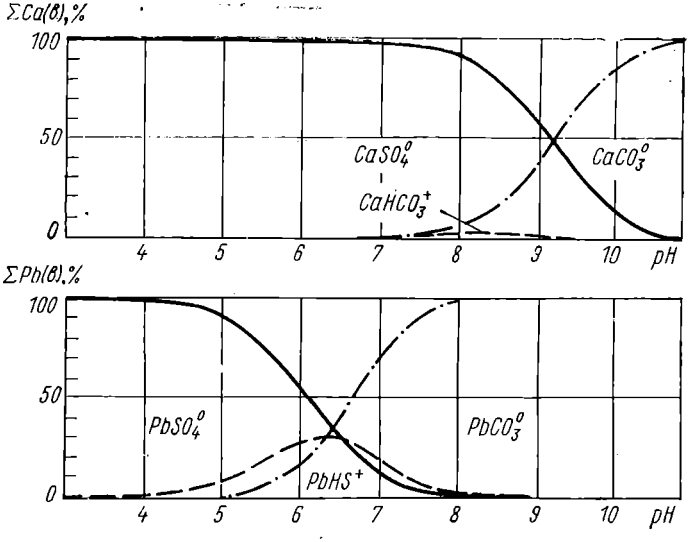


Рис. 82. Изменение соотношений между растворимыми формами кальция и свинца при повышении pH и постоянном общем составе раствора, отвечающем составу газово-жидких включений в настуране I пробы № 188 (см. табл. 25).

В рассматриваемом случае общей чертой таких изменений для кальция, свинца и большинства других металлов является относительное уменьшение роли сульфатных комплексов (как и других комплексов, в которых аддендами служат анионы сильных кислот) и возрастание в растворах роли бикарбонатных, карбонатных и гидросульфидных комплексов (как и других комплексов, где аддендами служат анионы слабых кислот).

3. Естественно, что изменение соотношений между анионами, обусловленное ростом щелочности раствора, отражается и на активности свободных катионов, таких, как Ca^{2+}, Pb^{2+} и катионы других металлов. Расчеты показывают, что при росте pH от кислых до нейтральных значений активность свободных ионов Ca^{2+} и Pb^{2+} (а также других, близких по свойствам элементов — Mg^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) в рассматриваемом растворе практически не меняется, но при дальнейшем возрастании щелочности, когда создаются все более благоприятные условия для образования малодиссоциирующих карбонатных и гидро-

сульфидных комплексов, активность несвязанных ионов в растворе начинает резко уменьшаться.

4. Благодаря всем указанным изменениям физико-химических равновесий в нейтральной и слабощелочной области создаются наиболее оптимальные условия для образования твердых фаз из компонентов, дотоле, при более низких значениях pH, находившихся в рудоносном растворе.

Так, например, исходный рудоносный раствор и раствор, отвечающий по составу пробе № 188 (см. табл. 25), недосыщены по $CaCO_3$; об этом говорят не только расчеты *, но и тот факт, что эти растворы, вступая в вышележащий осадочный горизонт, энергично растворяли карбонатную составляющую туфоконгломератов и туфопесчаников.

Повышение щелочности таких растворов, даже без дополнительного растворения карбонатного цемента и карбонатных прослоев в осадочных породах (равно как и вкрапленности дорудного кальцита I в ореолах альбитизации кислых эффузивов), приводит к тому, что уже при нейтральных значениях pH (при pH=6 для 150° C) они оказываются пересыщенными по $CaCO_3$ на два-три порядка, а при слабощелочной реакции (при pH=8 для 150° C) — уже на 4—5 порядков.

Это означает, что при росте щелочности растворов (и только за счет этого роста) наступает момент, когда благодаря превышению произведения растворимости K_{sp} $CaCO_3$ начинается отложение кальцита. Чем больше возрастает щелочность, тем большая часть кальция и углекислоты, находившихся в растворах, переходит в осадок вплоть до полного осаждения либо одного из этих компонентов, либо обоих. Судя по анализам газово-жидких включений в минералах (см. табл. 25), общая концентрация кальция в растворах, формировавших месторождение, всегда была в несколько раз меньше общей концентрации углекислоты. Поэтому в рассматриваемом случае повышение щелочности растворов будет вести к отложению кальцита до тех пор, пока не произойдет 100%-ного осаждения кальция и эквивалентных ему количеств углекислоты. Расчет равновесия $Ca^{2+}_{(в.)} + CO_3^{2-}$ (в.) $\rightleftarrows CaCO_3$ (к.), результаты которого графически изображены на рис. 83, показывает, что практически полное осаждение кальция (более 99% его начального количества) из исходных растворов (или из растворов, отвечающих составу пробы № 188, см. табл. 25) должно было произойти при нейтра-

* Если не учитывать влияние других ионов, то произведение валовых концентраций кальция (принимаемой за концентрацию иона Ca^{2+}) и CO_3^{2-} (определенной по соотношению аналитических концентраций HCO_3^- и CO_2) в растворах газово-жидких включений пробы № 188 составит величину, равную произведению растворимости кальцита при 150° C, т. е. $10^{-10,29}$.

Однако учет влияния других ионов, в частности связывания части кальция в комплексы, показал [166], что растворы газово-жидких включений в настуране I (проба № 188) примерно на порядок недосыщены по $CaCO_3$.

лизации их, т. е. при увеличении щелочности до pH=6÷7. По всей вероятности, полное осаждение магния и железа закончилось еще ранее, поскольку поздние разности кальцита уже свободны от примеси этих элементов.

5. Отсюда следует очень важный вывод: порции рудоносных растворов, которые благодаря взаимодействию с альбитизиро-

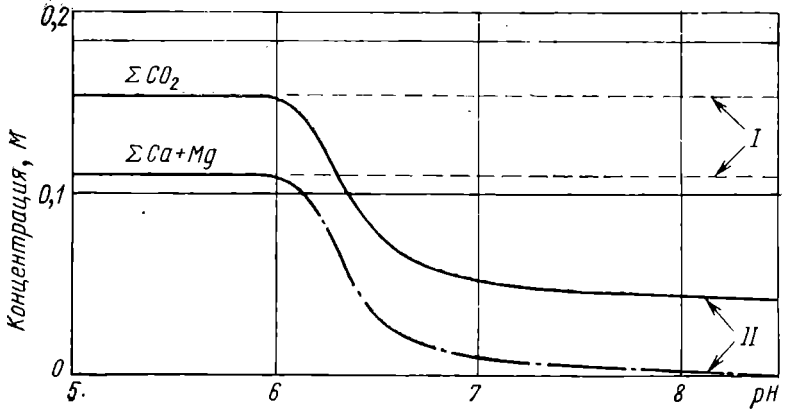


Рис. 83. Изменение общих концентраций CO_2 и Ca+Mg в растворе при повышении его щелочности:

I — «исходные» концентрации; *II* — «конечные».

ванными кислыми эффузивами приобретали слабощелочную реакцию (или, что то же самое, которые достигали относительного равновесия по активности OH^--ионов с поровыми растворами альбитизированных эффузивов), должны были к этому времени стать практически бескальциевыми (равно как и безмагниевыми и безжелезистыми). Очевидно, по этой причине наиболее поздние порции рудоносных растворов, дольше всего взаимодействовавшие с вмещающими эффузивами на каждом из гипсометрических уровней, отлагали минералы второй парагенетической ассоциации — настуран II, молибденит, галенит и другие сульфиды и не отлагали уже кальцита. Очевидно, по той же причине и растворы начала рудной стадии, отлагавшие настуран I, по мере уменьшения глубины (реагируя с вмещающими кислыми эффузивами и приближаясь при движении вверх к относительному равновесию с ними) содержали все меньшие и меньшие концентрации кальция и углекислоты (см. рис. 80) и отлагали все меньшие и меньшие количества кальцита в жилах и околожильных ореолах вплоть до практически полного прекращения выделения кальцита в верхних частях месторождения (см. рис. 34 и 69). Растворение карбоната осадочных прослоев и его переотложение над этими прослоями вносит лишь локальные усложнения в общую картину поведения кальция и углекислоты при восходящем движении рудоносных растворов

через породы Третьей свиты и нисколько не затушевывает ее указанных принципиальных особенностей более общего порядка.

6. С учетом сказанного можно попытаться оценить и «конечный» состав рудоносных растворов — тот состав, который они имеют у верхней границы месторождения после взаимодействия с породами Третьей свиты.

Очевидно, это должны были быть относительно равновесные с поровыми растворами альбитизированных эффузивов слабощелочные растворы с температурой около 100° С в начале рудной стадии и ниже — в конце ее. Концентрация растворенной углекислоты (суммы всех ее форм) в них должна быть меньшей, чем в исходных растворах, на величину, эквивалентную суммарной концентрации кальция, магния и двухвалентного железа, т. е. составлять менее 5 *г/л* (менее 10^{-2} *М*) *. Конечные растворы должны быть, по сравнению с исходными, практически бескальциевыми, безмагниевыми и безжелезистыми, как уже говорилось выше. Это значит, что кальций мог присутствовать в них, но его концентрация при оставшемся суммарном содержании CO_2 и слабощелочных значениях pH не могла быть выше равновесной с кальцитом в этих условиях, выше чем 10^{-5}—10^{-4} *М* (принимая, что активность Ca^{2+} здесь на порядок — два ниже его валовой концентрации). Концентрация сульфата в конечных растворах также должна была стать меньшей, чем в исходных, поскольку сульфат расходуется на образование ангидрита, канкринита. Абсолютную величину ее можно оценить только экстраполяцией до палеоглубины 500 *м* (до верхней границы месторождения) результатов анализа газово-жидких включений (см. табл. 25 и рис. 80): по-видимому, она не превысит 5 *г/л*. Концентрация хлора в конечных растворах, очевидно, должна быть примерно той же, как и в исходных (Cl^--ион фиксируется в скаполите ореолов околорудного изменения кислых эффузивов, но количества этого минерала невелики), и, как в исходных, увеличиваться от начала рудной стадии к ее концу, о чем говорилось в гл. 11. Суммарная концентрация натрия и калия, по-видимому, должна была возрасти к палеоглубине 500 *м* до значительно бо́льших величин, чем это было зафиксировано анализом газово-жидких включений в настуране I. После практически полного осаждения из растворов кальция и других двухвалентных катионов натрий и калий остаются единственными катионами, реально способными обеспечить электронейтральность конечных растворов. Вероятно, не будет ошибкой счи-

---

* Здесь не учтено поступление в раствор дополнительных количеств углекислоты и кальция при растворении первичных карбонатов осадочных горизонтов, так как местные пересыщения растворов, вызванные этим, довольно быстро (в пределах 100 *м* над осадочными горизонтами) ликвидируются благодаря интенсивному выделению карбоната непосредственно над источниками такого пересыщения.

тать, что конечные растворы могли содержать не менее 10 *г/л* калия и натрия. При движении через породы Третьей свиты рудоносные растворы отлагали значительные количества свинца, молибдена и других металлов и эквивалентные им количества сульфидной серы, благодаря чему концентрация металлов и растворенного сероводорода (суммы всех его форм) неуклонно уменьшалась по сравнению с исходными, но масштабы этого уменьшения можно оценить очень приближенно, допустив, что конечные растворы, несмотря на слабощелочную реакцию, не отлагали сульфидов у верхней границы месторождения *. Если галенит и сфалерит начинали отлагаться при 100° С за счет нейтрализации исходных кислых растворов (при pH около 6) и прекращали выделяться при той же температуре в слабощелочной среде (скажем, при pH = 8), то это означает, что активность Pb^{2+} и Zn^{2+} в конечных растворах уменьшилась (считая относительно неизменной общую концентрацию растворенного сероводорода) более чем на порядок — полтора порядка, а общая валовая концентрация этих металлов — примерно на полпорядка — порядок.

В целом вероятный состав конечных растворов — растворов, прореагировавших с альбитизированными эффузивами и осадочными горизонтами Третьей свиты и удалявшихся через верхнюю границу месторождения на палеоглубине около 500 *м*, может быть выражен цифрами, приведенными в табл. 29. Ионная сила этих растворов должна была, очевидно, остаться близкой к 1.

Таблица 29

Вероятные концентрации основных компонентов «конечного» раствора рудной стадии

Компонент	Концентрация		Компонент	Концентрация	
	г/л	*М*		*г/л*	*М*
Na	5—8	0,2—0,4	ΣCO_2	<5	$<0,1$
K	1—2	0,02—0,05	Cl	1—15	0,03—0,4
Mg	$<10^{-1}$	$<10^{-3}$	SO_4^{2-}	~ 5	$\sim 0,05$
Fe^{II}	$<10^{-2}$	$<10^{-3}$	F	$<10^{-2}$—10^{-4}	10^{-4}—10^{-5}
Ca	10^{-2}—10^{-3}	10^{-4}—10^{-5}			

Резюмируя все сказанное выше, мы можем отметить, что взаимодействие исходных рудоносных растворов с вмещающей средой вызывало не только гидротермальные изменения послед-

* На самом деле мы находим сульфиды в рудных жилах и ореолах околорудного изменения пород на палеоглубинах около 700—600 *м*. Но в целом количества их среди «продуктов» рудной стадии закономерно уменьшаются от нижней границы месторождения к верхней, и такое допущение является поэтому вполне оправданным.

ней, но и вело к глубоким изменениям состава и свойств самих растворов, к резкому нарушению существовавших в них физико-химических равновесий и к отложению в результате этого привносимого растворами полезного груза.

Изменение температуры

Выше было показано, что рудоносные растворы постепенно остывали при их восходящем движении от нижней границы месторождения к верхней и далее к дневной палеоповерхности. При этом в начале рудной стадии, во время отложения настурана I, температура растворов у нижней и верхней границ оруденения отличалась друг от друга примерно на 50° (около 150 и 100° С соответственно), а в конце процесса, во время отложения сульфидов, примерно на 100° С (по-прежнему около 150° С у нижней границы и около 50° С — у верхней).

Как же влияли на физико-химические равновесия, существовавшие в исходном рудоносном растворе, понижение его температуры на 50 или на 100°, если условно предположить, что другие факторы в это время не действовали на раствор?

1. Первое, что обращает на себя внимание, это температурные изменения констант диссоциации кислот, содержащихся в исходном растворе. В табл. 30 приведены константы интере-

Таблица 30

Изменение констант диссоциации ($pK_d^0 = -\lg K_d^0$) кислот в зависимости от температуры [31]

Раекция диссоциации	Температура, °С		
	150	100	50
$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$	3,74	3,00	2,29
$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	6,71	6,41	6,31
$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	10,34	10,14	10,18
$H_2S = HS^- + H^+$	6,63	6,49	6,70
$HS^- = S^{2-} + H^+$	11,15	11,45	12,27

сующих нас кислот, выбранные из Справочника термодинамических величин [31], показывающие, что в интервале температур от 150 до 100 или 50° С происходит увеличение степени диссоциации большинства из них.

Важным для нас следствием этого является относительное возрастание активности CO_3^{2-}, HS^-, S^{2-} и других диссоциатов по мере уменьшения температуры в указанных пределах при одном и том же валовом содержании углекислоты, сероводорода и других компонентов в растворе и при одной и той же относительной кислотности его, т. е. при неизменном соотношении H^+- и OH^--ионов в нем.

Таблица 31

Изменение активности ($pa = -\lg a$) некоторых анионов рудоносного раствора за счет уменьшения температуры при $(H^+/OH^-) = 10^{3,6} = const$ и неизменных общих концентрациях сульфата, углекислоты и сероводорода

Анион	Температура, °С		
	150	100	50
SO_4^{2-}	1,09	0,98	0,95
CO_3^{2-}	9,05	8,0	6,7
S^{2-}	15	14,6	14,5

В табл. 31 показано, как будет, например, изменяться при указанных условиях активность конечных диссоциатов, если общее содержание сульфата, углекислоты и сероводорода, а также соотношение H^+/OH^- в растворе будут оставаться такими же, какими они определены анализом в газово-жидких включениях пробы № 188 (см. табл. 25) *.

2. Не менее важен для нас и тот факт, что с уменьшением температуры от 150 до 100 или до 50° С уменьшается прочность (возрастает диссоциация) многих комплексных ионов, игравших роль в переносе, например кальция и свинца (табл. 32).

Неравномерное изменение констант нестойкости разных комплексов и неравномерный рост активности разных анионов по мере охлаждения растворов (при неизменном валовом составе их и постоянном отношении H^+/OH^-) приводят к сдвигу соотношений между формами нахождения многих компонентов этих растворов. Так, например, доля сульфатных комплексов в переносе свинца заметно падает при снижении температуры растворов от 150 до 50° С (от 98 до 44% общей концентрации свя-

* Мы рассматриваем здесь влияние температуры на активность анионов при неизменной относительной кислотности, т. е. при одном и том же отношении $(H^+/OH^-) = 10^{3,6}$. При 150° С этому отвечает pH=4, при 100° С — pH=4,25, при 50° С — pH=4,8. Все расчеты даны для нулевой ионной силы ($\mu = 0$).

Таблица 32

Изменение констант нестойкости $pK_d^0 = -\lg K_d^0$ комплексных ионов кальция [180] и свинца [181] в зависимости от температуры

Ион	Температура, °С			Ион	Температура, °С		
	150	100	50		150	100	50
$CaOH^+$	2,35	1,79	1,3	$PbCl^+$	3,05	2,44	1,85
CaF^+	2,75	2,05	1,3	$PbHS^+$	11	10,9	?
$CaHCO_3^+$	1,6	—	—	$PbSO_4^0$	6	?	(2.6–3,7)*
$CaSO_4^0$	4,7	3,35	2,5	$PbCO_3^0$	10,4	10,0	9,9
$CaCO_3^0$	5,5	4,03	3,3				

* Для 25° С.

занного, закомплексованного свинца), а доля гидросульфидных комплексов соответственно возрастает (от 1,4 до 51%).

Принципиально важно то, что по мере охлаждения растворов (при постоянном составе его и постоянном отношении H^+/OH^-) из-за увеличения диссоциации многих комплексных ионов заметно возрастает активность свободных несвязанных катионов — Ca^{2+}, Pb^{2+} и, судя по всему, других.

С изменением температуры меняются произведения растворимости (K_{sp}^0) кристаллических фаз. При этом K_{sp}^0 карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$) увеличивается при падении температуры от 150 до 100° С (или 50°), произведения растворимости гидроокиси железа $Fe(OH)_3$, а также сульфидов (FeS_2, PbS, ZnS) уменьшаются [31]. Благодаря этому, например, раствор, равновесный с кальцитом и сульфидами при 150° С, будучи охлажденным до 100° С без всякого изменения его состава и щелочности, может оказаться недосыщенным по $CaCO_3$ (и способным растворять кальцит) и пересыщенным, скажем, по PbS или ZnS (и способным отлагать эти соединения).

Наконец, с уменьшением температуры меняются потенциалы окислительно-восстановительных реакций. Рассмотрим, например, две из них, имеющие большое значение для рудной стадии гидротермального процесса:

$$Fe^{2+}\ (в.) \rightleftarrows Fe_2O_3\ (к.) \quad и \quad FeS_2\ (к.) \rightleftarrows Fe_2O_3\ (к.).$$

Свободные энергии реакций:

$$2Fe^{2+}\ (в.) + 3H_2O\ (ж.) = Fe_2O_3\ (к.) + 6H^+\ (в.) + 2\bar{e}$$

и

$$2FeS_2\ (к.) + 19H_2O\ (ж.) = Fe_2O_3\ (к.) + 38H^+\ (в.) + 30\bar{e}$$

увеличиваются по мере понижения температуры в рассматриваемом интервале; соответственно возрастает стандартный по-

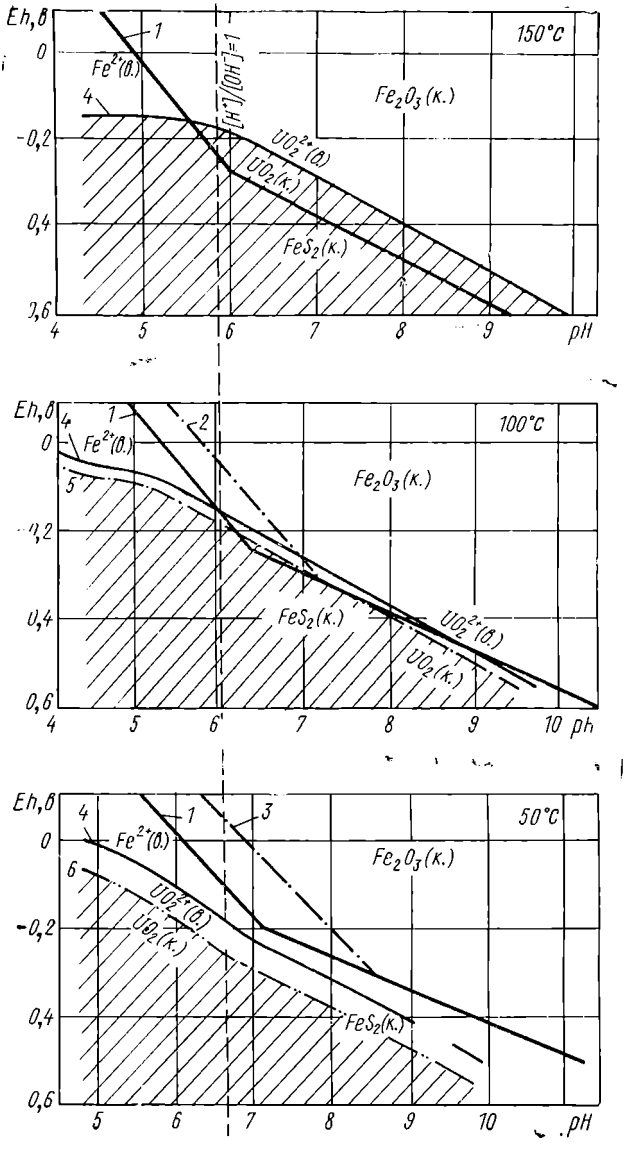


Рис. 84. Изменение окислительно-восстановительного потенциала равновесий Fe^{2+} (в.) $\rightleftarrows Fe_2O_3$ (к.) и FeS_2 (к.) $\rightleftarrows Fe_2O_3$ (к.) при снижении температуры растворов:

1 — $a_{Fe^{2+}_{(в)}} = 10^{-9}$; *2* — $a_{Fe^{2+}_{(в)}} = 10^{-10}$; *3* — $a_{Fe^{2+}_{(в)}} = 10^{-6}$ *M*;

Нанесены также кривые равновесия $UO_{2(в)}^{2+} \rightleftarrows UO_2$ (к.) в растворе «исходного» состава; *4* — при $\Sigma U^{VI}_{(в.)} = 10^{-6}$ *M*; *5* — $\Sigma U^{VI}_{(в.)} = 10^{-7}$ *M* и *6* — при $\Sigma U^{VI}_{(в.)} = 10^{-8}$ *M* (см. гл. 13).

тенциал ($E°$) этих реакций. Для первой он равен +0,500 *в* при 150° С, +0,557 *в* при 100° С и +0,620 *в* при 50° С; для второй он равен +0,360 *в* при 150° С, +0,369 *в* при 100° С и +0,375 *в* при 50° С. На рис. 84 построены линии равновесия этих реакций в координатах *Eh*—pH; как следует из этого рисунка, если в растворе сохраняется неизменным соотношение H^+/OH^-, *Eh* обоих равновесий повышается с уменьшением температуры.

К каким последствиям могли и должны были приводить в условиях изучаемого нами рудного процесса указанные температурные изменения?

Об одном из этих последствий — о возможности пересыщения растворов по отношению к PbS, ZnS и ряду других сульфидов благодаря охлаждению их — мы уже упоминали выше.

Рассмотрим, осуществима ли эта возможность в конкретных условиях изучаемого месторождения, скажем, на примере галенита.

Галенит является одним из самых поздних минералов рудной стадии, и главная масса его отлагается при температурах, характерных для конца этой стадии, т. е. примерно при 100° С.

Можно полагать, что при 150° С произведение растворимости галенита еще не достигалось даже в тех порциях рудоносного раствора, щелочность которых повысилась до значений, свойственных поровым растворам альбитизированных эффузивов, т. е. до $pH \approx 7$.

В этих условиях (150° С, $pH = 7$, ΣH_2S (в.) $= 10^{-5,2}$ *M*) активность иона S^{2-} при нулевой ионной силе должна была составлять $10^{-9,5}$ *M* (см. табл. 26), а активность Pb^{2+} не могла превышать $10^{-13,1}$ *M*, поскольку произведение растворимости галенита при указанной температуре равно $10^{-22,6}$ [31]. Предположим, что рудоносный раствор был в этих условиях близок к равновесию с галенитом * и что активность Pb^{2+} измерялась в нем величиной $10^{-1,32}$ *M*.

Если этот раствор охладится до 100° С без изменения его валового состава и соотношения H^+/OH^--ионов (при 100° С этому соотношению отвечает $pH = 7,29$), то одним из следствий понижения температуры будет некоторое повышение активности S^{-2}, которая (при неизменном валовом содержании суммы всех растворенных форм H_2S) достигнет $10^{-9,4}$ *M*. Допустим, что

---

* По-видимому, отложение небольших количеств галенита начиналось и при 150° С. Экстраполяция измеренных температур гомогенизации и декрепитации включений в разных минералах рудных жил показала (см. гл. 10), что у нижней границы месторождения температура рудоносных растворов оставалась близкой к 150° С в течение всей пастурано-кальцитовой стадии. А выделения галенита есть и на этом уровне, хотя и не в таком количестве, которое позволило бы измерить температуру его образования здесь.

активность Pb^{2+} в растворе при таком охлаждении не изменилась и осталась равной $10^{-13,2}$ *М*.

Тогда произведение активностей $a_{Pb^{2+}} \cdot a_{S^{2-}}$ при 100° С составит $10^{-22,6}$, что на порядок выше произведения растворимости галенита для данной температуры [31].

Другими словами, рудоносный раствор, близкий к равновесию с PbS (к.) при 150° С, становится пересыщенным по отношению к той же твердой фазе, будучи охлажденным до температуры 100° С, и способен отлагать галенит в изменившихся условиях.

Мы видим на месторождении признаки того, что часть галенита выделялась из растворов благодаря именно такому механизму. Выше уже отмечалось, что вкрапленность галенита в породах возникает не только путем метасоматического замещения хлорита и карбоната околорудных ореолов, но и путем выполнения пор и пустот, возникших ранее при дорудной перекристаллизации пород, за пределами активного взаимодействия рудоносных растворов с вмещающей средой; ореолы такого вкрапленного галенита часто имеют большую мощность, чем ореолы околорудного изменения пород. По-видимому, образование твердой фазы (галенита) — без химического взаимодействия растворов, привносивших свинец и сульфидную серу, непосредственно на месте отложения этой фазы — могло быть вызвано охлаждением растворов, по мере их просачивания в стороны от рудных жил.

Охлаждение растворов, просачивавшихся в стороны от трещин, могло способствовать также образованию ореолов покраснения альбитизированных эффузивов — отложению окислов железа не только в зонах аргиллизации, где замещение полевых шпатов глинистыми минералами обусловливало значительное повышение щелочности рудоносного раствора, но и вне этих зон, где полевые шпаты практически не испытывали изменений, но температура растворов несколько понижалась по сравнению с зоной аргиллизации.

Таким образом, охлаждение рудоносных растворов по мере продвижения их от нижней границы месторождения к верхней или по мере просачивания в стороны от трещинных каналов, так же как и химическое взаимодействие растворов с вмещающей средой, вызывало определенные нарушения физико-химических равновесий в них.

Изменение давления

Если наши оценки общего давления у нижней (до 650 *атм*) и у верхней (150—200 *атм*) границ месторождения справедливы, то перепад давлений в растворах при движении их от послойного нарушения в андезитах до кровли Третьей свиты должен был составить 450—500 *атм*.

Локальные горизонтальные перепады давлений, вызывавшие «истечение» растворов из трещинных каналов в поровое пространство пород или, наоборот, «стягивание» растворов из пород в трещины, очевидно, измерялись несравненно меньшими величинами и могут быть исключены из рассмотрения.

Известно, что перепад давлений в несколько сот атмосфер (при абсолютных значениях их от 650 *атм* и ниже и температуре 150—50° С) заметно не отражается на диссоциации воды, угольной кислоты и других растворов электролитов [191], на константах равновесий и величинах произведений растворимости.

Однако падение общего давления, под которыми находился гомогенный рудоносный раствор, содержащий растворенные газы (CO_2 и др.), до величин, меньших величины парциального давления какого-либо из этих газов, приводит к расслоению раствора на две фазы: газовую и жидкую. Резкое различие физических свойств (вязкости, плотности и т. д.) газовой и жидкой фаз обусловливает в конечном итоге разделение их в пространстве. Таким путем принципиально возможно удаление того или иного количества углекислоты из рудоносного раствора, сопровождающееся увеличением его щелочности по схеме

$$HCO_3^- \text{ (в.)} \rightarrow \uparrow CO_2 \text{ (г.)} + OH^- \text{ (в.)}.$$

Существует представление о том, что дегазация рудоносных растворов, содержавших углекислоту, является ведущим фактором, вызывающим нарушение равновесий между этими растворами и вмещающей средой, и первопричиной выделения из растворов урана с сопутствующими ему компонентами на месторождениях сравнительно неглубокого формирования [13, 167 и др.].

Поскольку рассматриваемое нами месторождение, как и большинство других урановых месторождений континентальных вулканических депрессий, по всем классификациям принадлежит к группе именно близповерхностных, сравнительно неглубоко (1200—500 *м*) формировавшихся месторождений, важно проанализировать, насколько отвечает указанное представление реальным условиям рудообразования, обрисованным в данной работе.

Основная исходная информация, необходимая для такого анализа, уже изложена нами — это общее содержание CO_2 в исходных и конечных растворах ($10^{-0,8}$ и 10^{-2} *М*), общая концентрация растворенных солей в них (около 20 *г/л*), температура у нижней и верхней границ месторождения (150 и 100—50° С) и общее давление на этих границах (до 650 и 150—200 *атм*).

Константы Генри для растворов углекислоты в воде при температурах, отвечающих рудной стадии гидротермального

процесса на рассматриваемом месторождении, можно рассчитать по эмпирическому уравнению [192]

$$K_0 = -33\,896 + 177{,}048T - 0{,}193125T^2,$$

где T — температура, °К. Эта константа (*атм*·1000 *г* H_2O/*г*) для 150° С равна 6426, для 100° С — 5293, для 50° С — 3279.

Парциальное давление $\overline{p}_{CO_2}$ находим по уравнению

$$\overline{p}_{CO_2} = K_0^t \cdot N,$$

где K_0^t — константа Генри для соответствующей температуры, а N — мольная доля CO_2 в исследуемых растворах (частное от деления числа молей CO_2 на число молей H_2O в 1 *л* раствора; последнее равно 55,5).

Для исходного рудоносного раствора, состав которого охарактеризован в табл. 26, парциальное давление углекислоты у нижней границы месторождения

$$\overline{p}_{CO_3} = K_0^{150^\circ} N = 6426 \cdot (0{,}002 \div 0{,}004) = 13 - 26 \text{ атм.}$$

Для конечного раствора, покидавшего пределы месторождения через его верхнюю границу и имеющего состав, указанный в табл. 29, парциальное давление углекислоты составляло

$$\overline{p}_{CO_2} = K_0^{100^\circ} \cdot N = 5293 \cdot 0{,}0018 = 9{,}5 \text{ атм}$$

в начале рудной стадии и примерно

$$\overline{p}_{CO_2} = K_0^{50^\circ} \cdot N = 3279 \cdot 0{,}0018 = 5{,}9 \text{ атм}$$

в конце ее.

Парциальное давление паров воды (p_{H_2O}) равно 4,7 *атм* при 150° С, 1 *атм* при 100° С и 0,12 *атм* при 50° С.

Следовательно, минимальная величина общего давления, достаточная для того, чтобы растворы оставались гомогенными (чтобы не происходило их дегазации) у нижней границы месторождения, составляет

$$P_{общ} = \overline{p}_{CO_2} + \overline{p}_{H_2O} \approx 18 \div 31 \text{ атм},$$

а у верхней границы месторождения — всего 10,5—6 *атм*.

Эти величины во много раз ниже гидростатического давления на данных гипсометрических уровнях (160 и 50 *атм* соответственно) и более чем на порядок ниже реального давления растворов у нижней (более 650 *атм*) и верхней (150—200 *атм*) границ месторождения. Другими словами, минимального из всех мыслимых значений давления, под которым мог находиться рудоносный раствор, — давления статического столба жидкости — более чем достаточно для того, чтобы этот раствор оставался гомогенным.

Даже если взять максимальные содержания углекислоты в растворах, только что прореагировавших с базальным горизон-

том осадочных пород и пересыщенных по $CaCO_3$, например не 5—10 *г/л*, как это принято нами для исходного раствора, а 24 *г/л*, как это установлено в пробе № 193 (см. табл. 25), то для сохранения гомогенности этих локально обогатившихся углекислотой растворов достаточно давления около 70 *атм*, что также намного ниже гидростатического давления у нижней границы месторождения.

Следовательно, приведенные здесь расчеты показывают, что дегазация растворов, формировавших исследуемое месторождение, могла начинаться заведомо выше верхней границы оруденения: по приблизительной оценке, где-то на глубине около 100 *м* или менее от палеоповерхности, существовавшей во время рудообразования, как это собственно имеет место и у большинства современных углекислых гидротерм.

Конечно, указанные пределы давлений, достаточных для сохранения гомогенности раствора, могли бы быть уточнены, если учесть еще ряд факторов, влияющих на растворимость углекислоты в гидротермальных растворах, формировавших месторождение.

Мы, например, умышленно не учитываем при оценке этих пределов явлений высаливания —уменьшения растворимости газов в растворах электролитов по сравнению с их растворимостью в чистой воде. Но при той невысокой общей минерализации, какую имеют исходные и конечные растворы, эффект высаливания может изменить полученные нами цифры не более чем на 10—20%, а никак не в несколько раз и тем более не на порядок.

Точно так же мы не учитываем в своих расчетах возможного влияния других растворенных газов; по сравнению с концентрацией углекислоты концентрация растворенного сероводорода ничтожно мала, и ею можно пренебречь; концентрация несвязанного азота или углеводородов в исследуемом рудоносном растворе неизвестна, но нет оснований считать ее значительной *.

Словом, все уточнения рассчитанных выше пределов давления не могут повлиять на порядок приведенных нами цифр и, следовательно, не могут изменить общего вывода о том, что в интервале глубин 1200—500 *м* (где формировалось месторождение) дегазации рудоносных растворов не происходило.

В этом убеждают нас не только расчеты. Ряд геологических признаков также указывает на то, что отнюдь не дегазация рудоносных растворов явилась первопричиной неравновесности их

---

* Известны единичные определения несвязанного азота N_2 в газах, выделяющихся при прокаливании уранинита и настурана [193]. Судя по ним, урановые минералы Катанги и американских месторождений содержат 0,03—0,07% N_2 (или около 2 объемов N_2 на 1 объем настурана). В эту величину входит и N_2, образовавшийся при термическом разложении NH_4^+ (из газово-жидких включений, например).

с кислыми эффузивами, приведшей к изменению состава растворов и рудовмещающих пород и к отложению переносимого растворами груза.

Если бы происходила дегазация растворов, дотоле равновесных с кислыми эффузивами, и начиналась бы она у нижней границы оруденения, то степень дегазации неминуемо возрастала бы по мере уменьшения глубины и общего давления, под которыми находились растворы. В таком случае по мере уменьшения глубины рудоносные растворы должны были бы, благодаря все возрастающей дегазации их, все более резко отклоняться от равновесия со сравнительно однотонной вмещающей средой — кислыми эффузивами Третьей свиты. Как следствие этого, по мере уменьшения глубины должны были бы возрастать масштабы изменения этой вмещающей среды, направленного на преодоление возникающей из-за дегазации неравновесности растворов с эффузивами. Очевидно, мы имели бы в таком случае увеличение снизу вверх и общей мощности ореолов околорудного изменения, и интенсивности (полноты) преобразования минерального и химического состава пород в этих ореолах.

На самом деле мы имеем на месторождении картину, прямо противоположную той, какая должна была возникнуть при дегазации: и общие масштабы и интенсивность околорудных изменений пород резко возрастают сверху вниз по мере приближения к контакту двух различающихся по составу свит (см. рис. 67—69 и гл. 9 и 10).

Если бы происходила дегазация, то удаление углекислоты в газовую фазу вело бы, как уже говорилось, к увеличению щелочности дегазированных растворов по сравнению со щелочностью поровых растворов вмещающей среды (если до дегазации рудоносные растворы были равновесны с этой средой). В таком случае во вмещающей среде неминуемо начались бы минеральные и химические превращения, противодействующие росту щелочности контактирующих (реагирующих) с нею растворов, — превращения, идущие с поглощением из растворов OH^--ионов (или, что то же самое, превращения, генерирующие в раствор H^+-ионы).

На самом деле при образовании ореолов околорудного изменения кислых эффузивов на рассматриваемом нами месторождении резко преобладали реакции обратного знака: наиболее глубокие преобразования первичного состава пород происходили при образовании мощных зон аргиллизации, где замещение полевых шпатов глинистыми минералами с неизбежностью вело к росту щелочности рудоносного раствора; само отложение рудных минералов в контактах жил и в околожильных ореолах происходило с одновременным растворением силикатов (главным образом хлорита), что вело к росту щелочности рудоносных растворов и непосредственно в точках зарождения и роста кристаллов урановых минералов и сульфидов (см. гл. 9).

Если бы дегазация являлась первопричиной нарушения равновесий, существовавших до этого в рудоносном растворе, и приводила бы к осаждению, например, кальцита или галенита *, то распределение того и другого минерала в пространстве было бы не таким, какое имеется на месторождении.

Возьмем хотя бы соотношения между количествами кальцита и галенита, выделившимися в трещинах и в ореолах изменения пород на разных гипсометрических уровнях. В общем случае трещинные каналы лучше связаны с контуром дренирования — дневной поверхностью, чем поры вмещающей их среды, и благодаря этому дегазация растворов должна была бы начинаться в них несколько раньше, несколько ниже, чем в поровом пространстве пород. В соответствии с этим продукты дегазации растворов (кальцит, галенит, если они являлись таковыми) должны были бы на нижних горизонтах месторождения концентрироваться преимущественно в трещинах, а на верхних, при большем снижении общего давления, — и в жилах и в околожильных ореолах.

На самом деле мы имеем на месторождении прямо противоположную картину: на нижних горизонтах подавляющая масса кальцита и галенита (равно как и настурана) отложилась среди вмещающих пород, на том или ином расстоянии от жильных трещин, а по мере уменьшения глубины все большая доля того и другого (равно как и настурана) концентрировалась все ближе к трещинам и в самих трещинах (рис. 85).

Точно так же, если дегазация растворов была бы ответственна за осаждение кальцита и галенита, мы обязаны были бы иметь совершенно определенное распределение этих минералов в горизонтальных сечениях. Известно, что удельный расход растворов ** в трещинах, даже заполненных милонитовым материалом, на много порядков выше, чем в поровом пространстве пород (в условиях рассматриваемого месторождения — выше на 4—5 порядков, поскольку проницаемость внутритрещинного милонитового материала составляет более 300 *мдарси,* а вмещающих пород — от 0,05 до менее чем 0,005 *мдарси).* Известно также, что уменьшение удельного расхода в стороны от трещинных каналов происходит по гиперболическому закону. Количество продуктов дегазации, естественно, должно быть обязательно про-

---

* Принципиально дегазация растворов (удаление в газовую фазу растворенной углекислоты) может стать единственной причиной выделения PbS и $CaCO_3$, если эти растворы переносили совместно кальций и CO_2, свинец и H_2S. Повышение щелочности растворов при дегазации ($HCO \longrightarrow \uparrow CO_2 + OH^-$) сдвигает равновесия между всеми растворимыми формами H_2CO_3 и H_2S в пользу конечных диссоциатов этих слабых кислот (CO_3^{2-} и S^{2-}-ионов) и может привести к образованию галенита и кальцита по достижении произведений растворимости PbS и $CaSO_4$.

** Масса растворов, прошедших через единицу площади поперечного сечения за единицу времени.

порционально массе дегазированных растворов, и поэтому, каковы бы ни были общие соотношения между количествами галенита или кальцита в жилах и в ореолах изменения пород на том или ином гипсометрическом уровне, распределение этих минералов в околожильных ореолах должно было бы также описываться гиперболическими кривыми (если кальцит и галенит действительно являлись продуктами дегазации растворов).

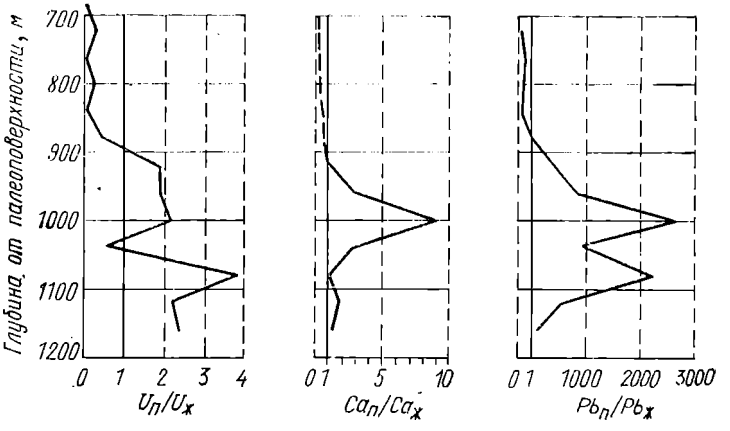


Рис. 85. Изменения с глубиной соотношений между количествами урана, кальция и свинца, отложившихся в ореолах изменения пород в виде вкрапленности и микропрожилков ($U_п$, $Ca_п$, $Pb_п$) и в жилах ($U_ж$, $Ca_ж$, $Pb_ж$).

Между тем на нижних горизонтах месторождения максимумы выделения кальцита и галенита отстоят от трещин на разные расстояния, и распределение того и другого минерала в околожильных ореолах описывается параболическими кривыми (см. рис. 38).

Такое распределение свидетельствует о том, что условия, необходимые для отложения кальцита и галенита, создавались только после взаимодействия рудоносных растворов с вмещающей средой, характер которого нам известен. Тот факт, что из одного и того же объема растворов в породах отлагались на три порядка большие количества кальцита, говорит помимо других признаков (см. гл. 9 и 11) о более высоких значениях pH в ореолах изменения пород по сравнению со значениями в полости трещин, чего не могло быть при дегазации растворов. То, что соотношения между количествами кальцита, выделявшимися из одинаковых порций раствора в ореолах и жилах, действительно измерялись большими величинами, видно из следующего частного примера. По нескольким разрезам вкрест простирания рудных жил на палеоглубине 1000 *м* мы имеем следующие средние характеристики:

1) мощность жил $M_{тр}$, изначально заполненных рыхлым милонитовым материалом (и частично сохранивших его) с пористостью около 50% и проницаемостью $(K_{тр}) > 300$ *мдарси*, равна 1 *см;*

2) мощность зон выделения кальцита $(K_{ор})$ в измененных породах составляет по 10 *см* около каждого из зальбандов жил (в сумме 20 *см*); пористость этих зон 15%, проницаемость $(K_{ор})$ 0,01 *мдарси;*

3) соотношение масс кальцита, отложившихся в ореолах и трещинах ($Кц_{ор}/Кц_{тр}$), равно для этого горизонта 4,2.

Примем, что все поры в трещинах и ореолах были заполнены растворами и что пористость тех и других не изменялась в течение рудной стадии. Тогда объем растворов в трещине $(V_{тр})$ постоянно составлял $5 \cdot 10^3$ *см*^{3}, а в ореолах $(V_{ор})$ 20×10^3 *см*^{3} на каждый 1 *м*^{2} зальбандовой плоскости. Соотношение масс кальцита, выделившихся в трещинах и ореолах из единовременно находившихся в них одинаковых порций растворов, равно

$$\frac{Кц_{ор}}{V_{ор}} : \frac{Кц_{тр}}{V_{тр}} = \frac{4,2}{20} : \frac{1}{5} = 1,05.$$

Из-за разницы в проницаемости внутритрещинного материала и околотрещинных пород через трещину и ореол (мощность которого мы в данном случае принимаем равной мощности зон отложения кальцита) проходили в единицу времени потоки (Q) разной величины. Считая движущее гидродинамическое давление стационарным и одинаковым в трещинах и ореолах, мы можем записать [155]

$$\frac{Q_{тр}}{Q_{ор}} = \frac{M_{тр} \cdot K_{тр}}{M_{ор} \cdot K_{ор}} = \frac{1 \cdot 300}{20 \cdot 0,01} = 1500.$$

Следовательно, одинаковые объемы (массы) растворов отлагали в ореолах в 1500 ($1500 \times 1,05$) раз больше кальцита, чем в трещинах.

Все уточнения этого расчета приведут к увеличению названной цифры, поскольку все ограничения (условия), принятые здесь нами, направлены на получение минимально возможной величины искомого соотношения.

Если бы происходила дегазация растворов и осаждение кальцита являлось бы следствием дегазации, то две последовательные ступени этого процесса можно описать двумя уравнениями:

$$HCO_3^- \text{ (в.)} \rightarrow \uparrow CO_2 \text{ (г.)} + OH^- \text{ (в.)};$$

$$HCO_3^- \text{ (в.)} + OH^- \text{ (в.)} + Ca^{2+} \text{ (в.)} \rightarrow CaCO_3 \text{ (к.)} + H_2O \text{ (ж.)}.$$

Суммируя оба уравнения, получаем

$$2HCO_3^- \text{ (в.)} + Ca^{2+} \text{ (в.)} \rightarrow \uparrow CO_2 \text{ (г.)} + CaCO_3 \text{ (к.)} + H_2O \text{ (ж.)}.$$

Это значит, что удаление из раствора 1 моля кальция при помощи такого механизма обязательно должно сопровождаться потерей раствором минимум * 2 *молей* CO_2.

Обратимся к анализам газово-жидких включений (см. табл. 25 и рис. 80). Сопоставляя друг с другом пробы № 193 и 188, 185 и 198, мы отчетливо видим, что растворы, обогатившиеся кальцием и углекислотой при взаимодействии с туфопесчаниками и туфоконгломератами, по мере удаления вверх от горизонтов этих пород теряют, отлагают эквивалентные количества кальция и углекислоты. Следовательно, повышение щелочности растворов, по мере их продвижения вверх по разрезу Третьей эффузивно-осадочной свиты, обусловлено никак не дегазацией их, не удалением углекислоты в газовую фазу, а иными причинами. И отложение кальцита также вызвано не дегазацией растворов.

В целом, исходя из расчетов парциального давления углекислоты и перечисленных выше признаков, можно констатировать, что изменение (уменьшение) общего давления рудоносных растворов в пределах исследованного месторождения заметно не отразилось на физико-химических равновесиях и не могло послужить причиной минерало- и рудообразования.

Заканчивая рассмотрение факторов, воздействовавших на рудоносный раствор в участке и в интервале глубин, где формировалось месторождение, можно сделать следующие три вывода.

Во-первых, из рассмотренных выше трех факторов два — уменьшение температуры и особенно химическое взаимодействие с вмещающей средой — существенно влияли на физико-химические равновесия в рудоносном растворе, вызывали изменение его состава и выделение из него привносимого раствором минерального груза. Действием третьего фактора — уменьшением общего давления — можно практически пренебречь, поскольку на реальных интервалах глубины, где формировалось месторождение, этот фактор, как показано выше, не отражался на физико-химических равновесиях рудоносного раствора.

Во-вторых, в реальных условиях два фактора — химическое взаимодействие растворов с вмещающей средой и снижение температуры растворов, — рассматривавшиеся нами изолированно друг от друга, воздействовали на рудоносный раствор одновременно, в одних случаях дополняя и усиливая друг друга, в других — противореча один другому.

---

* В приведенных уравнениях предусмотрен расход OH^--ионов только на преобразование бикарбонат-иона в карбонат. В реальных условиях OH^--ионы могут поглощаться и в ходе других реакций, и тогда на осаждение 1 *моля* кальция в виде кальцита будет необходим расход более чем 2 *молей* углекислоты.

Так, например, и рост активности ионов S^{2-} за счет повышения щелочности растворов при их реакциях с альбитизированными эффузивами и уменьшение произведений растворимости многих сульфидов при снижении температуры от 150 до 100° С создавали все более благоприятные условия для образования их в конце рудной стадии.

Примером более сложного взаимодействия этих факторов может быть влияние их на активность свободных катионов Ca^{2+} и Pb^{2+}. С одной стороны, повышение роли карбонатных (и гидросульфидных для свинца) комплексов среди растворимых форм кальция и свинца, обусловленное ростом активности карбонатного и гидросульфидного анионов из-за увеличения pH и охлаждения растворов, должно вести к уменьшению активности свободных ионов этих элементов; в том же направлении, усиливая этот эффект, действует и снижение валовых концентраций кальция и свинца, обусловленное осаждением их в виде кальцита и галенита по мере просачивания растворов от нижней границы месторождения к верхней. Но, с другой стороны, уменьшение прочности самих карбонатных и гидросульфидных комплексов при охлаждении растворов действует в обратном направлении, тормозя или компенсируя снижение активности Ca^{2+} и Pb^{2+}, вызываемое названными выше явлениями.

Практически в любом случае, рассматривая любые явления или любые характеристики рудоносных растворов, мы обнаруживаем то или иное влияние на них обоих факторов одновременно: и химического взаимодействия растворов с породами и понижения температуры растворов (фактически то же за счет взаимодействия с вмещающей средой).

В-третьих, рудоносные растворы реагируют со средой, просачиваясь вверх и по трещинным каналам и через поровое пространство пород, окружающих (вмещающих) эти каналы. Благодаря несравненно большей скорости просачивания по трещинам, чем по вмещающим их породам, фронт одинаковой интенсивности изменения параметров рудоносного раствора (pH, *Eh*, концентрации компонентов) имел в поперечном разрезе, около каждой трещины или трещинной зоны, вид растянутого по вертикали факела (см. рис. 67 и 88). Вследствие этого условия, наиболее благоприятствующие выделению привнесенного растворами груза, создавались в трещинных каналах значительно выше, чем в зонах гидротермального изменения вмещающих пород. Этим объясняется принципиально одинаковый характер распределения практически всех минералов рудной стадии: на нижних горизонтах месторождения подавляющая часть каждого из них отложилась в ореолах изменения пород, образовав тела вкрапленных и прожилково-вкрапленных руд; на верхних горизонтах месторождения (или в верхней его половине) те же минералы отлагались преимущественно в жильных трещинах. На рис. 85 эта закономерность показана в виде графиков изме-

нения по вертикали соотношений между количествами урана, свинца и кальция (или, что то же самое, настурана, галенита и кальцита), отложившимися в жилах и среди вмещающих пород. Точно такие же графики можно было бы построить для хлорита, глинистых и других минералов рудной стадии.

ГЛАВА 13

МЕХАНИЗМ ОТЛОЖЕНИЯ УРАНА

Рассмотренные в предыдущих главах характеристики исходных рудоносных растворов и их изменения под воздействием различных внешних факторов позволяют анализировать поведение урана в рудном процессе.

Формы переноса урана в исходных растворах

В настоящее время большинство исследователей согласно с тем, что в природных гидротермальных растворах уран мог мигрировать преимущественно в виде соединений U^{VI}.

В пользу этого свидетельствует чрезвычайно сильный гидролиз U^{IV} и относительная малая стойкость его комплексов и, наоборот, сравнительно меньший гидролиз UO_2^{2+} и высокая прочность комплексов уранила, особенно с анионами слабых кислот [194—199].

В кислых растворах, содержащих те или иные количества SO_4^{2-}, F^-, Cl^- и CO_3^{2-}, реально могут существовать свободные ионы уранила (UO_2^{2+}) и продукты его последовательного гидролиза [UO_2OH^+, $UO_2(OH)_2^0$], а также комплексные ионы с кислотными аддендами [$UO_2SO_4^0$, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, UO_2F^+, $UO_2CO_3^0$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$]. Мы не касаемся здесь свойств всех перечисленных ионов: они достаточно полно освещены в литературе [167, 168, 194—199 и т. д.].

Константы нестойкости названных ионов, необходимые для оценки соотношений между ними в растворах, были уточнены для нормальных условий и рассчитаны для разных температур И. Л. Ходаковским и др. [31]. Для интересующей нас температуры 150° С они равны:

$$K^0_{d\,UO_2OH^+} = \frac{[UO_2^{2+}]\,[OH^-]}{[UO_2OH^+]} = 10^{-2,4};$$

$$K^0_{d\,UO_2(OH)_2^0} = \frac{[UO_2OH^+]\,[OH^-]}{[UO_2(OH)_2^0]} = 10^{-3,24};$$

$$K^0_{d\,UO_2SO_4^0} = \frac{[UO_2^{2+}]\,[SO_4^{2-}]}{[UO_2SO_4^0]} = 10^{-6,51};$$

$$K^0_{d\,UO_2(SO_4)^{2-}_2} = \frac{[UO_2^{2+}]\,[SO_4^{2-}]^2}{[UO_2(SO_4)]^{2-}_2} = 10^{-8,27};$$

$$K^0_{d\,UO_2CO^0_3} = \frac{[UO_2^{2+}]\,[CO_3^{2-}]}{[UO_2CO^0_3]} = 10^{-13,11};$$

$$K^0_{d\,UO_2(CO_3)^{2-}_2} = \frac{[UO_2^{2+}]\,[CO_3^{2-}]^2}{[UO_2(CO_3)^{2-}_2]} = 10^{-17,89};$$

$$K^0_{d\,UO_2(CO_3)^{4-}_3} = \frac{[UO_2^{2+}]\,[CO_3^{2-}]^3}{[UO_2(CO_3)^{4-}_3]} = 10^{-20,39}.$$

Поскольку общая концентрация U^{VI} в растворе представляет собой сумму концентраций отдельных его форм, можно записать

$$\Sigma U^{VI}_{(в.)} = [UO_2^{2+}] + [UO_2OH^-] + [UO_2(OH)^0_2] + [UO_2F^+] + [UO_2SO^0_4] + [UO_2(SO_4)^{2-}_2] + [UO_2CO^0_3] + [UO_2(CO_3)^{2-}_2] + [UO_2(CO_3)^{4-}_3].$$

Выразив каждый из комплексов через продукты его диссоциации и константы нестойкости и вынеся за скобку общий для всех слагаемых множитель (UO_2^{2+}), получаем то же равенство в иной форме:

$$\Sigma U^{VI}_{(в.)} = [UO_2^{2+}]\left[1 + \frac{[OH^-]}{10^{-2,4}} + \frac{[OH^-]}{10^{-5,64}} + \frac{[SO_4^{2-}]}{10^{-6,51}} + \frac{[SO_4^{2-}]}{10^{-8,27}} + \frac{CO_3^{2-}}{10^{-13,11}} + \frac{[CO_3^{2-}]^2}{10^{-17,89}} + \frac{[CO_3^{2-}]^3}{10^{-20,39}}\right].$$

Для того чтобы определить соотношения между разными формами переноса U^{VI} в исходном растворе, подставляем в это равенство численные значения концентраций OH^- и анионов, установленные для исходного раствора (см. табл. 26), условно принимая, что ионная сила его равна нулю.

Результаты расчетов (табл. 33) показывают, что из перечисленных выше форм существования урана в исходном растворе резко преобладают уранил-сульфатные комплексы $UO_2(SO_4)^{2-}_2$ и $UO_2SO^0_4$, на долю которых приходится в сумме 99,8% растворенного U^{VI}.

В форме свободных ионов UO_2^{2+} в исходных растворах находилось $n \cdot 10^{-5}$% растворенного урана, а в форме монокарбоната уранила ($UO_2CO^0_3$) — 0,2%. По всей вероятности, какая-то часть растворенного U^{VI} присутствовала в исходном растворе и в виде других комплексов — кремнекислых, фосфатных, молибдатных

Таблица 33

Соотношения между разными формами нахождения урана в исходном растворе (pH=4)

Ионы U^{IV}	UO_2^{2+}	UO_2OH^+	$UO_2(OH)_2^0$	$UO_2SO_4^0$
Соотношения	1	$10^{-5,24}$	$10^{-10,04}$	$10^{+5,65}$

Продолжение табл. 33

Ионы U^{IV}	$UO_2(SO_4)_4^{2-}$	$UO_2CO_3^0$	$UO_2(CO_3)_2^{2-}$	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$
Соотношения	$10^{+7,15}$	$10^{+3,65}$	$10^{-1,03}$	10^{-8}

и пр., — для которых нет термодинамических констант, позволяющих учесть их в наших расчетах. A priori можно полагать, что доля кремнекислых и фосфатных комплексов в переносе урана ничтожно мала из-за низкой активности фосфат- и силикат-ионов в исходных растворах. Что касается молибдатных комплексов уранила типа $UO_2(MoO_4)_{1-2}$ [182], то доля их в переносе урана для рассматриваемых нами условий при известном верхнем пределе активности MoO_4^{2-} (менее 10^{-5} *M*) могла быть сопоставимой с долей сульфат-комплексов только в том случае, если константа нестойкости уранил-мономолибдата имеет величину порядка 10^{-12} и менее (т. е. меньше константы уранил-монокарбоната). Если же константа нестойкости уранил-мономолибдата измеряется величиной, большей 10^{-12}, и близка к константам нестойкости уранил-сульфатов, то на долю молибдатов также придется ничтожная часть растворенного урана.

Изменение соотношений между растворимыми формами U^{VI} при эволюции состава растворов и их охлаждении

Все изменения, происходящие с исходным раствором при его химическом взаимодействии с вмещающими породами и последовательном охлаждении, отражаются на соотношениях между формами переноса урана.

Выше было показано, что и повышение щелочности раствора при его реакции с кислыми эффузивами, и уменьшение температуры раствора усиливают диссоциацию угольной кислоты и повышают концентрацию конечных диссоциатов ее — ионов CO_3^{2-}. Поэтому на соотношения между разными формами нахождения урана в растворе оба эти фактора влияют одинаково (если говорить о качественной стороне этого влияния): повышение pH и снижение температуры сдвигают равновесия между растворимыми соединениями U^{VI} в пользу карбонатных комплексных анионов (рис. 86).

Возрастание роли более устойчивых карбонатных комплексов, обусловливаемое действием обоих названных факторов, приводит к значительному снижению активности свободных уранилионов в растворах с нейтральной и тем более щелочной реакцией

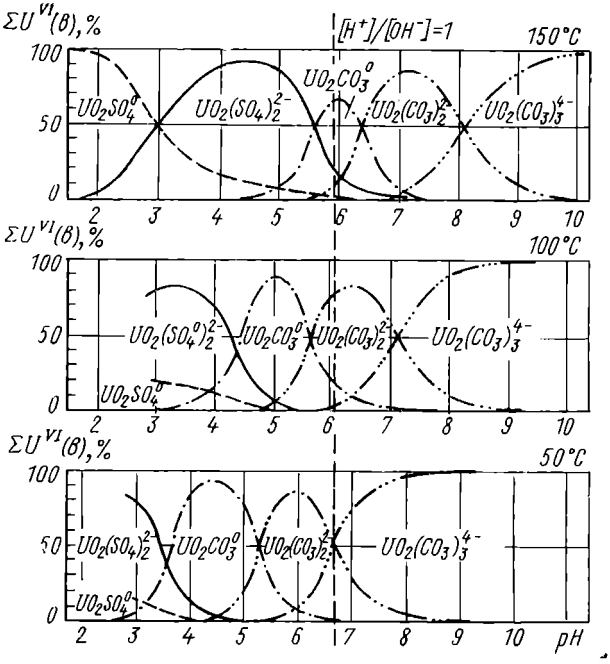


Рис. 86. Изменение соотношений между растворимыми формами урана (U^{VI}) в растворах «исходного» состава при изменении их щелочности и температуры.

(табл. 34). Этот факт существенно отражается на поведении урана и должен приниматься в расчет при дальнейшем анализе рудного процесса.

Таблица 34

Доля $[UO_2^{2+}]$ в растворах исходного состава от общей суммы растворенного U^{VI} (в.), в $-\lg([UO_2^{2+}]/[\Sigma U^{VI}(в.)])$

t, °C	pH					
	4	5	6	7	8	9
150	6,5	6,8	7,8	9,9	12,3	14,9
100	4,6	5,9	8,3	11,4	14,3	17,2
50	4,0	6,0	9,1	12,4	15,5	18,4

Причина отложения урана. Нижняя граница оруденения

Переход урана в осадок в виде труднорастворимого окисла UO_2 — это сложный процесс, существенной частью которого является восстановление U^{VI} до U^{IV}. Это восстановление может быть описано уравнением типа

$$[UO_2(A^{n-1})m]^{mn-2}\ (в.) + 2\bar{e} = UO_2\ (к.) + m(A^{n-1})\ (в.)$$

(анион А различен для каждой из форм нахождения U^{VI} в растворе) или одним уравнением

$$UO_2^{2+}\ (в.) + 2\bar{e} = UO_2\ (к.),$$

поскольку активность UO_2^{2+} в растворах определяется константами нестойкости всех существующих в них комплексных форм U^{VI} и через нее, при любых значениях pH и *t*, фактически выражается соотношение между всеми растворимыми формами U^{VI}.

Нам представляется более целесообразным вести расчет по второму из названных уравнений.

Изменение свободной энергии (ΔG_p^0) реакции * UO_2 (к.) = $= UO_2^{2+}$ (в.) $+ 2e^-$ для 150° С равно 18,07 *ккал/моль*. $\Delta G_p^0 = \Delta G^0_{UO_2^{2+}(в.)} - \Delta G^0_{UO_2(к.)} = [-223{,}51] - [-241{,}58])$; стандартный потенциал

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} = \frac{18{,}07}{2 \cdot 23{,}06} = +0{,}392.$$

Окислительно-восстановительный потенциал равновесия $UO_2^{2+} \rightleftarrows UO_2$ (к.) при 150° С выражается, таким образом, уравнением

$$Eh = 0{,}392 + 0{,}042 \lg [UO_2^{2+}],$$

согласно которому этот потенциал зависит фактически только от активности свободных ионов уранила, являющейся функцией состава растворов и их щелочности.

Предыдущими расчетами уже была определена доля UO_2^{2+} в общей концентрации U^{VI} (в.) в растворах при разных pH и *t*, но сама общая концентрация растворенного урана неизвестна. Поэтому мы рассчитываем окислительно-восстановительное равновесие UO_2^{2+}(в.) $\rightleftarrows UO_2$ (к.) для серии реальных для природных растворов суммарных концентраций U^{VI} (от 10^{-5} до 10^{-8} *M*), определяя активность UO_2^{2+} при разных pH умножением этих общих концентраций на доли $[UO_2^{2+}]$ в них, приведенные в табл. 34. Результаты расчетов показаны на рис. 87.

---

* Значения свободных энергий взяты из Справочника термодинамических величин [31].

Сопоставление графиков равновесия UO_2^{2+} (в.) $\rightleftarrows UO_2$ (к.) с реальным ходом изменения *Eh* рудоносного раствора, определяемым равновесиями его макрокомпонентов $Fe^{II} \rightleftarrows Fe^{III}$ и $SO_4 \rightleftarrows H_2S$ (см. рис. 80 и 87), показывает, что повышение щелочности и связанное с этим уменьшение окислительно-восстанови-

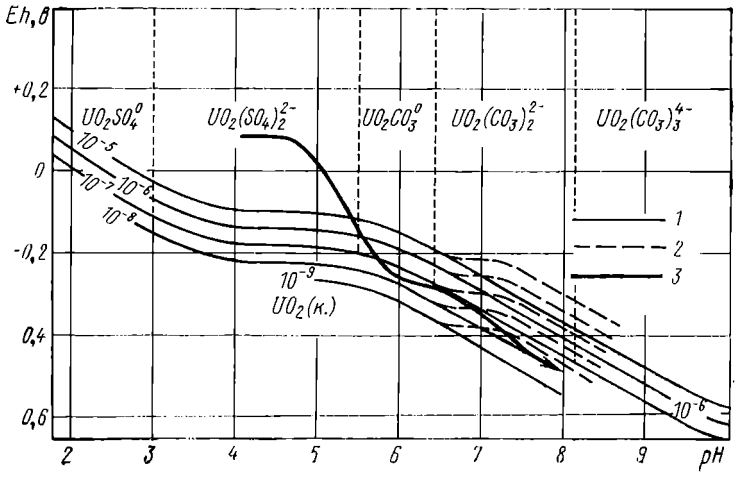


Рис. 87. Равновесие между растворимыми формами U^{VI} и осадком UO_2 (к.) в растворах «исходного» состава для разных суммарных концентраций:

1 — при неизменности общего («исходного») состава растворов; *2* — с учетом уменьшения общего содержания CO_2 за счет отложения кальцита; *3* — вероятный ход изменения *Eh* «исходного» рудоносного раствора.

тельного потенциала приводит раствор из поля устойчивости UO_2^{2+} (в.) в поле устойчивости UO_2 (к.), т. е. приводит к осаждению урана из растворов в виде устойчивой твердой фазы UO_2 (к.).

Исходя из сказанного, весь процесс отложения урана можно схематически представить цепью многократно и последовательно повторяющихся элементарных актов:

1) переход $UO_2^{2+} \rightarrow UO_2$ (к.) (за счет снижения *Eh* рудоносного раствора до значений ниже равновесных для $U^{VI} \rightleftarrows U^{IV}$ при данной общей концентрации U^{VI});

2) уменьшение активности (UO_2^{2+}) в растворах (за счет указанного перехода) и как следствие этого;

3) диссоциация всех растворенных комплексных ионов $[UO_2(A)]_m \rightarrow nA + UO_2^{2+}$ (для восстановления или поддержания равновесия между концентрациями уранил-ионов и других форм U^{VI}).

Другими словами, при помощи описанного механизма происходит отложение урана фактически из всех его растворенных форм и снижение общей концентрации U^{VI} в растворах.

Таким образом, причиной осаждения урана в виде настурана, как и причиной образования других парагенных с ним минералов (кальцита, сульфидов), служит химическое взаимодействие рудоносных растворов с вмещающими породами, приводящее к повышению щелочности растворов и к связанному с этим понижению их окислительно-восстановительного потенциала.

Распределение в пространстве осажденного урана (настурана) имеет много общего с распределением кальцита и свинца (галенита). На нижних и средних горизонтах преобладающая часть урана отлагалась не в трещинных каналах, а в околожильных ореолах (метасоматически замещая хлорит, выполняя поры и микротрещины измененных пород), где происходило наиболее интенсивное подщелачивание рудоносных растворов и связанное с этим изменение их состава и окислительно-восстановительного потенциала. Именно здесь, на нижних и средних горизонтах месторождения, наиболее эффективно проявляется и литологический контроль оруденения — отложение главной массы урана среди наиболее пористых и проницаемых пород, энергичнее других реагировавших с рудными растворами.

В верхних частях месторождения, куда по трещинным каналам поступали растворы, уже прошедшие длинный и долгий путь среди кислых эффузивов, главная часть урана отложилась в самих жильных трещинах (см. рис. 85). Это обусловлено двумя причинами. С одной стороны, реакции рудоносного раствора со стенками жильных трещин приводят по мере просачивания его через кислые эффузивы к тем же качественным эффектам, что и реакции раствора в ореолах околорудного изменения пород, — к увеличению pH, уменьшению *Eh*, изменению концентрации большинства компонентов — это создает возможности для отложения рудного груза (урана, в частности) в верхах месторождения даже без взаимодействия с вмещающей средой на этом уровне. С другой стороны, интенсивное растворение хлорита, концентрировавшегося на верхних горизонтах в основном в пределах жильных трещин (где он интенсивно замещал рыхлый внутритрещинный милонитовый материал), обусловливало, в свою очередь, дополнительное локальное увеличение щелочности рудоносных растворов именно в жильных трещинах и тем самым также способствовало отложению настурана именно в них. Литологический контроль оруденения на верхних горизонтах фактически отсутствует.

Такое распределение урана лишний раз подчеркивает принципиальную общность первопричин осаждения из растворов столь разных компонентов, как уран, свинец, молибден, кальций, железо, CO_2, H_2S и др. Несмотря на то что непосредственным конечным поводом для отложения этих компонентов послу-

жили разные явления (понижение *Eh* для урана, возрастание активности CO_3^{2-} и S^{2-} для $CaCO_3$, FeS_2, MoS_2, PbS и др.), все они являются прежде всего следствием возрастания pH, а увеличение щелочности, в свою очередь, является следствием химического взаимодействия рудоносных растворов с эффузивными породами кислого состава.

Отсюда можно сделать вывод, что нижняя граница оруденения (начало отложения урана из восходящих растворов) должна совпадать в пространстве с началом такого взаимодействия рудоносных растворов с вмещающей средой, которое понижает кислотность и окислительно-восстановительный потенциал исходных растворов. В рассматриваемом примере этой границей является уровень, на котором рудоносные растворы выходят из толщи андезитов в толщу кислых эффузивов, — другими словами, геологический контакт между этими контрастно различающимися по составу эффузивными толщами, по-разному реагирующими с рудоносными растворами.

Исходная концентрация урана в растворах и ее изменение в течение рудного процесса. Две генерации настурана

Настуран I на месторождении выделялся при температурах начала рудного процесса (около 150° C) в интервале pH $\approx$ $\approx 4 \div 6{,}5$. Соответствующие границам этого интервала краевые значения *Eh* равны соответственно —0,15 и —0,3 *в*. При значениях pH и *Eh*, соответствующих началу отложения настурана I, кривая изменения *Eh* рудоносного раствора пересекает (см. рис. 87) линию равновесия UO_2^{2+}(в.)$\rightleftarrows UO_2$(к.), отвечающую исходной суммарной концентрации U^{IV} в растворах, равной 10^{-6} *М*. По-видимому, это означает, что реальная концентрация урана в исходных рудоносных растворах была близка к величинам этого порядка.

Если справедлив наш вывод о том, что к концу рудной стадии значения pH возрастали до 7—8 (для 150° C), то, судя по графикам рис. 87, общая концентрация урана в рудоносных растворах должна была уменьшиться по сравнению с началом рудной стадии не менее чем на два порядка.

Выше было показано, что на исследуемом месторождении имеет место перерыв в отложении урана во время образования главной массы кальцита. Чем вызван этот перерыв? Мы знаем уже, что вскоре после начала массового выделения кальцита (следовательно, вскоре после конца выделения настурана I) окислительно-восстановительный режим рудообразующих растворов начинает регулироваться равновесием FeS_2(к.)$\rightleftarrows$ $\rightleftarrows Fe_2O_3$(к.), благодаря чему резко уменьшается градиент изменений *Eh* на единицу pH. Как видно из рис. 87, в интервале pH, при котором происходило выделение кальцита, линии равновесия UO_2^{2+}(в.)$\rightleftarrows UO_2$(к.) практически параллельны линии изме-

нения *Eh*, и, следовательно, уменьшение *Eh* во время образования кальцита не вызывало снижения концентрации U^{VI} в растворах, равновесных с твердым UO_2. Этим обусловливался перерыв в отложении смолки на время выделения кальцита.

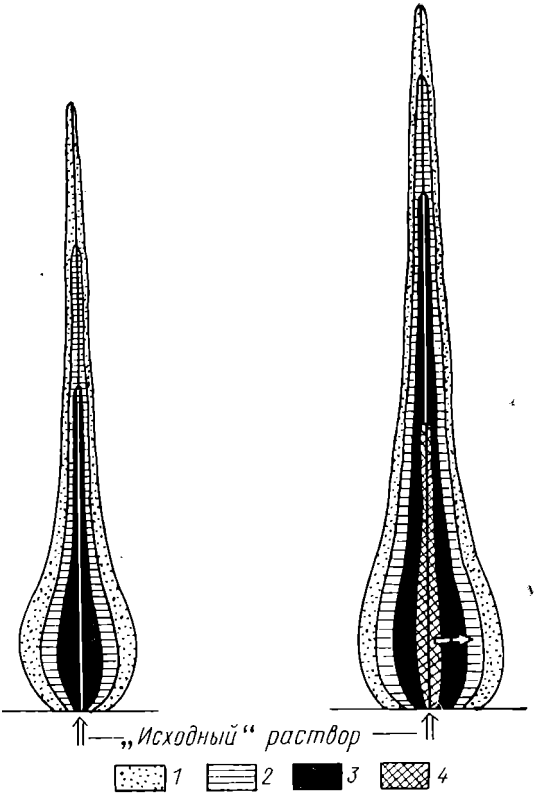


Рис. 88. Последовательное перемещение вверх по трещине и в стороны от нее фронта отложения настурана при непрерывном поступлении в трещину растворов «исходного» состава:

1—3 — зоны последовательного возрастания щелочности растворов и уменьшения их окислительно-восстановительного потенциала, в результате чего в зоне *3* происходит отложение настурана I; *4* — зона, где реакции с вмещающими породами не компенсируют падение pH за счет поступления снизу новых порций «исходного» кислого раствора (в трещинах и в их зальбандах разрушается ранее выделившийся настуран I).

При pH $\approx 7 \div 7{,}5$, т. е. практически в конце массового выделения кальцита, линии равновесия UO_2^{2+} (в.) $\rightleftarrows UO_2$ (к.) и изменения *Eh* расходятся под острым углом, и благодаря этому дальнейшее понижение кислотности и окислительно-восстановительного потенциала растворов приводит к дальнейшему снижению концентрации U^{VI} в растворах, т. е. к новому отложению

настурана. Это новое отложение урана было бы весьма незначительным, если бы валовое содержание CO_2 в растворах оставалось неизменным (сплошные тонкие линии на рис. 87). Но предшествующее по времени связывание CO_2 в кальците и вызванное этим снижение общей концентрации углекислоты в растворах несколько увеличило активность свободных ионов уранила в них и несколько сместило равновесие UO_2^{2+}(в.) $\rightleftarrows UO_2$(к.) вверх. Благодаря этому изменение *Eh* рудоносных растворов в послекальцитовое время могло обусловить новое заметное снижение концентрации U^{VI} в растворах и тем самым отложение настурана II. Судя по рис. 87, масса выделений настурана II (если скорость изменения pH растворов существенно не изменялась во времени) могла составить не более 10% массы настурана I и скорость отложения настурана II не должна была превышать скорости осаждения настурана I (исходная концентрация ΣU^{VI} здесь уже на порядок ниже, чем в начале рудной стадии, и градиент уменьшения $[\Sigma U^{VI}]$ на единицу pH ниже, чем при отложении настурана I).

Таким образом, образование двух генераций настурана, разделенных друг от друга перерывом (временем отложения кальцита), могло явиться следствием постепенного, однонаправленного изменения pH и *Eh* и состава растворов.

Возможна и другая причина отложения настурана II — своего рода инверсия, изменение знака эволюции pH растворов в конце рудной стадии на нижних горизонтах месторождения. Известно, что со временем фронт максимального взаимодействия растворов с вмещающей средой последовательно перемещался в стороны от трещинных зон и вверх по ним. И с какого-то момента непрерывно поступавшие в трещинные зоны нижних горизонтов порции «исходных» кислых растворов, возможно, начинали получать все меньшие количества продуктов взаимодействия с вмещающей средой (в частности, OH^--ионов) и меньше изменяться, чем предшествовавшие им порции (рис. 88). Если это так, то вторая рудная ассоциация могла внизу отлагаться при меньших pH и бóльших *Eh*, чем те, которыми характеризовалось выделение настурана I, коффинита и кальцита II. Возможно, этим и обусловлена неравновесность последних при отложении настурана II и молибденита.

Прекращение выделения урана из растворов. Верхняя граница оруденения

Из сравнения рис. 86 и 87 следует, что в изотермических условиях (при $t = 150°$ C, т. е. в низах месторождения) выделение урана прекращалось тогда, когда в рудоносных растворах преобладающей формой существования U^{VI} становились уранил-трикарбонатные комплексы. Резкое уменьшение активности свободных ионов UO_2^{2+}, обусловленное образованием этих весьма устойчивых (слабо диссоциирующих) комплексов (см.

табл. 43), приводило к заметному снижению окислительно-восстановительного потенциала перехода $U^{VI} \rightarrow U^{IV}$. Линии равновесия $UO_2^{2+} \rightleftarrows UO_2$(к.) снова, как и во время отложения кальцита, становятся параллельными линии изменения *Eh*, поэтому дальнейшее уменьшение кислотности и окислительно-восстановительного потенциала не ведет к понижению концентрации U^{VI} в растворах, т. е. не ведет к отложению урана из них.

Следовательно, причиной полного прекращения осаждения урана из растворов (в низах месторождения при 150° С) является резкое усиление активности CO_3^{2-}-ионов при последовательном повышении pH, из-за чего преобладающими формами нахождения урана в растворах становились все менее и менее диссоциирующие соединения (сульфат→монокарбонат→дикарбонат→трикарбонат). Другими словами, на одном и том же гипсометрическом уровне, при одной и той же температуре и начало отложения урана и затем прекращение отложения его вызывались одной принципиальной причиной — последовательным увеличением щелочности растворов благодаря активному взаимодействию их с альбитизированными эффузивами.

Особый интерес для нас представляет определение причин прекращения выделения урана при восходящем движении рудоносных растворов, т. е. причин существования верхней границы оруденения.

Мы знаем, что эта граница практически совпадает на нашем месторождении (и в регионе) с естественной геологической границей — нижним контактом так называемой перекрывающей (Четвертой) свиты, имеющей в принципе тот же состав, что и вмещающие породы месторождения. Некоторые горизонты этой свиты характеризуются в пределах депрессии относительно низкими значениями эффективной пористости, удельной трещиноватости и проницаемости. По этим свойствам они напоминают игнимбритовые пласты нижних и средних частей месторождения, неблагоприятные для рудоотложения. Другие горизонты (кварцевые порфиры, песчаники) имеют физические свойства, аналогичные свойствам рудовмещающих пород.

В целом можно с уверенностью говорить, что никаких резких изменений физических или химических свойств пород на контакте Третьей и Четвертой свит не происходило.

Кроме того, уже на верхних горизонтах месторождения (в верхних частях разреза Третьей, эффузивной свиты) рудоносные растворы становились фактически равновесными с вмещающей средой и реагировали только лишь с хлоритизированным внутритрещинным милонитом. Мы уже отмечали выше, что в верхних частях месторождения уран и другие привносимые вместе с ним компоненты отлагались преимущественно в жильных трещинах, не обнаруживая существенной зависимости от физических свойств пород, определяющих интенсивность их взаимодействия с растворами.

Поэтому если и были какие-то несущественные изменения свойств вмещающей среды на контакте Третьей и Четвертой свит (такие изменения, какие могли быть не замечены нами), то вряд ли они могли обусловить положение верхней границы оруденения, вряд ли они могли быть той причиной, из-за которой прекращалось выделение урана из рудоносных растворов.

Вопрос можно поставить иначе: что было бы, если бы благоприятные для оруденения высокопористые и высокопроницаемые эффузивы без всякого изменения их физических и химических свойств продолжались вверх по разрезу до самой дневной палеоповерхности? Продолжалось бы и урановое оруденение выше того уровня, на котором оказался контакт Третьей и Четвертой свит? И если продолжалось, то как далеко?

Рассмотрим, что же являлось причиной, из-за которой прекратилось выделение урана из поднимавшихся растворов, и что обусловило верхнюю границу оруденения, исходя из тех особенностей поведения урана в рудном процессе и особенностей развития по вертикали самого рудного процесса, которые уже были обрисованы нами ранее.

Мы показывали выше, что рудоносные растворы при своем движении от нижней границы месторождения к верхней заметно изменяли свой состав, щелочность, окислительно-восстановительный потенциал и температуру.

На поведении урана могли отражаться три особенности этого изменения:

1) относительное возрастание щелочности и охлаждение растворов по мере движения их снизу вверх приводило к резкому повышению в них активности CO_3^{2-}-ионов и тем самым к усилению роли карбонатных комплексов среди форм нахождения урана (U^{VI}) в растворах. Следствием этого являлось относительное снижение активности свободных ионов уранила (UO_2^{2+}) в растворах (см. табл. 34), что требовало все более низких значений *Eh* для перехода $U^{VI} \rightarrow U^{IV}$ (см. рис. 84);

2) охлаждение растворов и потеря ими значительных количеств Fe^{II} и H_2S (см. рис. 84) по мере продвижения их снизу вверх приводили к относительному повышению окислительно-восстановительного потенциала растворов для одинаковых значений щелочности (или точнее, для одинаковых величин соотношения $[H^+]/[OH^-]$);

3) понижение общей концентрации U^{VI} в растворах по мере движения их от нижней границы месторождения к верхней за счет отложения настурана* также приводило к уменьшению

* По аналогии с другими компонентами и исходя из установленных изменений валового состава и щелочности растворов, можно полагать, что на интервале от нижней границы оруденения (от начала отложения урана) до верхней концентрация урана в растворе уменьшалась не менее чем на один-два порядка.

активности UO_2^{2+} (в.) и к снижению (дополнительно к тому, какое вызывает возрастание роли карбонатных комплексов) *Eh* перехода $U^{VI} \rightarrow U^{IV}$.

Таким образом, с одной стороны, изменения, происходящие с растворами по мере его продвижения от нижней границы оруденения вверх, и охлаждение их требует все более и более низких *Eh* для осаждения урана в виде UO_2 (к.) при одних и тех же значениях щелочности (при одинаковых соотношениях $[H^+]/[OH^-]$ и одинаковой концентрации растворенного урана), но, с другой стороны, те же изменения ведут к последовательному увеличению *Eh* рудообразующих растворов и снижению общей концентрации урана в них. Противоречия между этими двумя тенденциями приводят к тому, что по мере продвижения растворов вверх и охлаждения их условия для отложения урана все более и более ухудшаются, начиная с какого-то определенного уровня. Практически при температуре около 100° С, существовавшей в начале рудной стадии примерно на уровне верхней границы оруденения (у подошвы Четвертой свиты), и при тех изменениях состава растворов, какие они претерпели на пути к этой верхней границе, должно было полностью прекратиться выделение урана в условиях рассматриваемого нами месторождения: линии равновесия UO_2 (к.) $\rightleftharpoons UO_2^{2+}$ (в.) для валовых концентраций растворенного U^{VI} 10^{-6} и даже 10^{-8} *M* лежат здесь ниже реальных значений *Eh* конечных растворов (см. рис. 84).

Анализ распределения урана по вертикали показывает, что в верхах месторождения действительно наблюдается уменьшение количеств его еще задолго до нижнего контакта Перекрывающей толщи, не связанное с разрушением урановых руд в современной зоне окисления.

Следовательно, вне зависимости от того, какие породы лежали бы выше, урановое оруденение должно было иметь верхнюю границу на том палеогипсометрическом уровне, где рудоносные растворы, прошедшие значительный путь по кислым породам и ставшие равновесными с ними, охлаждались до температуры около 100° С. Тот факт, что на исследуемом месторождении и в регионе близ этого уровня оказалась подошва перекрывающей (Четвертой) свиты, — геологическая случайность, тем не менее очень удобная для реконструкций положения верхней границы оруденения.

Заканчивая анализ поведения урана в рудном процессе, следует подчеркнуть несколько принципиальных моментов.

1. Привнос урана в пределы месторождения осуществлялся кислыми карбонат-хлорид-сульфатными растворами, в которых преобладающей формой нахождения урана являлись уранилсульфатные комплексы.

2. Причиной отложения урана из растворов послужило снижение *Eh* растворов за счет повышения их щелочности при реак-

циях с вмещающими породами кислого состава. Таким образом, первопричиной осаждения урана (началом цепи событий, приведших к осаждению урана) является именно взаимодействие рудоносных растворов с породами кислого состава.

3. Совпадение нижней границы уранового оруденения с геологическим контактом пород, различающихся по составу друг от друга, не случайно. Эти породы по-разному реагировали с рудоносным раствором, и уран начинал отлагаться только тогда, когда рудоносные растворы поступали из андезитов (где окисление сульфидов поддерживало кислую реакцию растворов) в толщу альбитизированных эффузивов, реакции с которыми обусловливали снижение кислотности и окислительно-восстановительного потенциала растворов.

4. Совпадение верхней границы уранового оруденения с контактом пород, отнесенных к разным свитам (но имеющих одинаковый химический и петрографический состав и близкие друг к другу физические свойства), есть региональная геологическая случайность. Если бы породы перекрывающей (Четвертой) свиты не отличались ни по каким характеристикам от наиболее благоприятных для отложения урана пористых туфов нижних и средних частей месторождения, урановое оруденение все равно «выклинилось» бы вверх примерно на уровне подошвы Перекрывающей толщи из-за падения температуры и закономерного изменения состава растворов на их пути по кислым породам, начиная от нижней границы месторождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученное месторождение является типичным представителем, «моделью» месторождений молибден-урановой формации, образовавшихся в древних вулканических депрессиях. Несомненно, что рудообразующие процессы, обусловившие возникновение этого месторождения, также отражают некоторые более общие явления, свойственные и другим рудоносным вулканическим депрессиям. Поэтому, по мнению авторов, приведенный анализ условий образования рассмотренного месторождения в значительной мере отражает специфику формирования многих гидротермальных урановых месторождений, все чаще и чаще выявляемых в континентальных вулканических поясах в последние годы.

Авторы далеки от мысли механически переносить выводы, полученные при детальном изучении одного объекта, на все другие гидротермальные урановые месторождения вулканических депрессий, пусть и аналогичные ему по геологическому строению и составу руд. Любое урановое месторождение всегда имеет те или иные особенности, которые и обусловливают известную индивидуальность каждого из них. В этой работе представля-

лось нецелесообразным акцентировать внимание на частных различиях между месторождениями одного класса. Авторы хотели привлечь внимание геологов к некоторым общим чертам их структуры и специфике рудообразующих процессов, определяемых характерными особенностями рудовмещающих вулканических депрессий.

В таких депрессиях, по мнению авторов, возникали особо благоприятные условия для образования гидротермальных рудных месторождений, в том числе и урановых.

1. Особая структура вулканических депрессий обеспечивает возможность возникновения и длительного существования в них напорных гидродинамических систем, в полях разгрузки которых и формируются рудные месторождения [200, 201].

В строении депрессий принимают участие вулканогенно- и терригенно-осадочные породы, многие из которых по своим физико-механическим свойствам можно отнести к коллекторам большой и средней емкости, а также средней и высокой проницаемости, если пользоваться терминологией, принятой для осадочных пород.

Как правило, в основании депрессий залегают интрузивные породы массивной кристаллической структуры (граниты, гранодиориты и др.) либо метаморфические сланцы и гнейсы. Пористость и проницаемость пород основания всегда ниже средней пористости и проницаемости пород, заполняющих вулканическую депрессию.

Различия в проницаемости пород вулканического чехла и пород основания приводят к тому, что нижняя граница депрессий приобретает и гидродинамический смысл, поскольку она разделяет области с резко отличными друг от друга условиями циркуляции растворов — области активной циркуляции в пределах депрессий и области в целом относительно затрудненной циркуляции вне депрессий.

В пределах каждой из вулканических депрессий выделяются взаимосвязанные друг с другом зоны особо высокой проницаемости, имеющие различную природу и разную конфигурацию. Из них лучше всего изучены крутопадающие трещинные зоны, концентрировавшие в себе потоки разгрузки гидротермальных систем; известны геологические условия, способствующие возникновению таких трещинных зон, закономерности их развития во времени и пространстве, последовательность заполнения их минеральными агрегатами и т. д.

Значительно меньше внимания до сих пор обращается на проницаемые зоны иного пространственного положения — на высокопроницаемые, пористые или трещиноватые горизонты вулканогенных или осадочных пород и особенно на послойные зоны дробления, чаще всего возникавшие в донных свитах вулканогенно-осадочных пород и по контакту их друг с другом или с породами основания депрессии.

Вулканизм по своей природе представляет собой явление катастрофическое. Перерывы в вулканической деятельности, перемещения центров вулканических извержений, резкие смены во времени и пространстве разных по составу, свойствам и условиям формирования продуктов вулканизма — все это приводит к несогласиям в залегании последовательно отлагавшихся вулканогенно-осадочных пород каждой депрессии. И практически в каждой депрессии (при прогибании основания их и кальдерообразовании, а также при перемещениях по секущим депрессию разломам) вдоль поверхностей несогласия возникают послойные разрывы и зоны дробления, особенно мощные в донных частях депрессий, испытывавших наибольшие деформации.

Такие высокопроницаемые послойные зоны являются важными коллекторами гидротермальных растворов, обеспечивавшими латеральное перемещение последних в пределах вулканических депрессий от областей питания гидротермальных систем к областям их разгрузки.

Особое значение при этом имеет тот факт, что горизонты проницаемых пород и послойные зоны дробления имеют чашеобразную конфигурацию. Они обнажались на поверхности, существовавшей во время рудообразования, в краевых, бывших обычно приподнятыми, частях депрессий* и погружаются на глубину 1—3 *км* в их центральных частях (считая от той же палеоповерхности). В силу этого в горизонтах проницаемых пород и послойных зонах дробления образуются бассейны напорных растворов, гидравлически связанных с поверхностными водами краевых частей депрессии. И если возникают условия для дренажа (разгрузки) этих бассейнов (через вертикальные или крутопадающие трещинные зоны, понижения палеорельефа, в участках локального разогрева и связанного с этим снижения вязкости растворов и т. п.), начинается поступательное движение растворов от областей питания в краевых частях депрессий к областям наибольшего погружения послойных коллекторов и через дренирующие структуры к палеоповерхностным областям разгрузки. Другими словами, начинает осуществляться принципиально та же схема перемещения растворов, какую мы наблюдаем ныне в районах современной гидротермальной деятельности — в депрессиях, выполненных продуктами поздне-третичного и четвертичного вулканизма.

По аналогии с этими районами можно полагать, что и палеогидротермальные системы древних вулканических депрессий получали главную массу растворов не из глубинных внедепрессионных источников, а именно из поверхностных областей краевых зон. Во всяком случае в вулканических депрессиях вероят-

---

* Во многих депрессиях сразу же после окончания вулканической деятельности эти проницаемые зоны оказывались перекрытыми лавовыми излияниями кальдерных вулканов и обнажались на поверхности только после денудации этих малопроницаемых лавовых покровов.

ность активного участия вадозных вод в гидротермальном процессе несравненно более высока, чем в иных геологических постройках. А если так, то запасы гидротермальных растворов, массы их, прошедшие через проницаемые зоны депрессий практически неограничены.

Благодаря этому вулканические депрессии, по сравнению с разделяющими их поднятиями, обеспечивали наиболее благоприятные условия для гидротермального массо- и теплопереноса за счет длительной и интенсивной конвекции в них растворов, рессурсы которых постоянно возобновлялись в областях поверхностного питания и потому являлись практически неисчерпаемыми.

Как рассмотренная особенность вулканических депрессий отражалась на поведении урана в них?

Если в депрессиях создаются благоприятные условия для миграции растворов и вместе с ними растворенных компонентов, то эти условия, конечно, могут благоприятствовать и миграции урана в них.

Есть, однако, два специфических для урана следствия, вытекающие из рассмотренной в работе схемы циркуляции растворов в депрессиях вулканического происхождения, выделяющих последние, как области особенно интенсивной мобилизации и перемещения именно урана.

Первое из них заключается в том, что будучи гидравлически связанными с инфильтрационными водами и питаясь ими в краевых частях депрессий, гидротермальные растворы последних неминуемо отличались высоким окислительно-восстановительным потенциалом и могли в силу этого окислять и выщелачивать уран практически из любых природных сред, с которыми растворы взаимодействовали на своем пути. Зависимость растворяющей способности естественных вод (растворов) по отношению к урану от их *Eh* pH общеизвестна [148—150].

Вторым следствием является то, что благодаря особенностям циркуляции растворов в пределах депрессий эти растворы имели возможность длительное время, на значительных отрезках пути реагировать с породами, наиболее обогащенными ураном.

В краевых частях депрессий в глубинную циркуляцию вовлекались подземные воды, контактировавшие с разрушавшимися породами кальдерных экструзий (или, в иных случаях, гранитов основания), практически всегда отличавшимися повышенными кларками урана. Уже это должно было обеспечить повышенную концентрацию урана в растворах, только начинавших свой путь по послойным коллекторам. Но и при дальнейших послойных перемещениях растворов они обычно имели возможность длительное время (на значительных отрезках пути) реагировать и с эффузивами, обогащенными ураном, а иногда, что особенно важно, с осадочными породами, среди которых нередки разности, отличающиеся особо высокими содержаниями урана.

Благодаря этому растворы депрессий с высоким окислительным потенциалом, запасы которых неограниченны, могли длительное время «собирать» (выщелачивать) уран из больших масс пород, изначально обогащенных этим металлом. По интенсивности или, если говорить осторожнее, по потенциальной возможности такого «сбора» урана с последующей миграцией его к участку разгрузки гидротермальных систем вулканические депрессии явно выделяются среди прочих геологических построек.

2. Вулканические депрессии обеспечивают оптимальный для гидротермального минералообразования температурный режим растворов. Даже после окончательного сформирования и прекращения магматической деятельности в депрессиях долго сохраняется аномально повышенный геотермический «фон», обусловленный высокой плотностью восходящего теплового потока. Поэтому погружение растворов по проницаемым горизонтам и послойным зонам дробления на глубину до 2000 *м* и более от поверхности неминуемо приводило к существенному повышению их температуры.

Важную роль в температурном режиме растворов могли играть и другие факторы: поступление в гидротермальную систему депрессий перегретых ювенильных теплоносителей и особенно экзотермические реакции растворов с теми породами, по которым они циркулировали, в частности реакции окисления органического вещества и сульфидной вкрапленности пород растворенным кислородом, некоторые реакции замещения среди минералов класса силикатов и т. д. [162, 163, 202, 203].

Как и в современных депрессиях вулканического происхождения, существенный разогрев растворов в послойных донных коллекторах происходил лишь в тех случаях, когда большая часть площади древних вулканических депрессий перекрывалась сверху относительным водоупором — лавовыми покровами поздних фаз вулканизма или горизонтами глинистых осадков. Такие водоупоры обеспечивали своего рода принудительную циркуляцию растворов именно по донным послойным коллекторам (выходы их на поверхность открывались в первую очередь при денудации приподнятых краев депрессий) и препятствовали проникновению в эти коллекторы инфильтрационных вод со всей площади депрессий, разбавлению и охлаждению ими растворов донных проницаемых зон.

Ограниченная глубина депрессий и ограниченная (в среднем 1—3 *км*) мощность выполняющих их вулканогенно-осадочных пород определяют верхний предел разогрева циркулировавших в них растворов. В гидротермальных образованиях депрессий, в отличие от разделяющих их поднятий, не встречаются, как правило, минеральные парагенезисы, возникшие при температуре выше 300—350° С. Чаще всего здесь наблюдаются продукты

гидротермальной деятельности, протекавшей в температурном интервале примерно от 200 (250° С) до 100° С.

Повышение температуры до указанных пределов, с одной стороны, резко активизировало химические реакции растворов с горными породами вулканических депрессий (особенно в придонных частях их) и, таким образом, способствовало обогащению растворов главными (породообразующими) и рассеянными компонентами пород, в том числе халькофильными элементами, молибденом, мышьяком, фтором, ураном, радием и другими [202, 204—209].

С другой стороны, температурный интервал от 100 до 200 (250)° С является оптимальным и для отложения многих минералов гидротермальных жил в участках, где происходит нарушение физико-химических условий, обеспечивавших миграцию компонентов данных минералов. В. Б. Наумовым и И. Л. Ходаковским [210] показано, что наиболее часто температура образования флюорита, кальцита, сфалерита, галенита разных месторождений мира наиболее часто находится в пределах от 100 до 200° С. Причина этого недостаточно изучена, но, как отмечено указанными исследователями, часто преимущественная температура отложения гидротермальных минералов совпадает с температурами, при которых произведения растворимости соответствующих соединений имеют минимальные значения.

Что же касается урана, то повышение температуры растворов до 100—200° С также бесспорно активизирует выщелачивание его из пород [194—199, 202—209]. При этих температурах остаются устойчивыми уранил-фторидные, уранил-сульфатные, уранил-карбонатные и другие реальные для природных сред комплексы U^{VI} (если в растворах достаточна концентрация соответствующих аддендов), способные обеспечить миграцию значительных масс этого элемента.

Наконец, известно, что практически во всех месторождениях мира настуран отлагается именно в интервале температур от 120 до 180—200° С.

Следовательно, и, с этой точки зрения, условия, существовавшие в вулканических депрессиях, благоприятствуют и переходу урана в раствор, и миграции его, и отложению в форме настурана при изменении физико-химических параметров термального раствора.

3. Общие черты в строении разреза эффузивно-осадочных пород вулканических депрессий и в принципиальной схеме движения гидротермальных растворов предопределили некоторые общие важные особенности химизма этих растворов. Состав растворов, приобретенный ими перед началом восходящего движения в области разгрузки (в нашем примере этот состав условно назван исходным), конечно не был совершенно одинаковым в разных вулканических депрессиях. На этот состав влияли и специфические для каждой депрессии особенности ее

строения (глубина, состав донных вулканогенных толщ, наличие или отсутствие в них сульфидов, осадочного материала — карбонатов, органического вещества и пр.), и различия в составе и свойствах (температуре, давлении, фазовом состоянии) поступавших в депрессии глубинных и вадозных растворов.

Однако есть некоторые особенности этого исходного состава рудообразующих растворов, характерные для большинства вулканических депрессий.

Первая из них состоит в том, что гидротермальные растворы исходного состава обычно бывают насыщены породообразующими компонентами донных вулканогенно-осадочных свит и рассеянными компонентами этих свит и пород, обрамляющих вулканические депрессии.

Во многих случаях разрез вулканогенно-осадочных толщ, заполняющих древние депрессии, начинается эффузивами основного и среднего состава — базальтами, андезито-базальтами, андезитами и т. д., — сменяющимися выше по разрезу породами кислого, обычно липарит-гранитного состава. При этом донные вулканогенно-осадочные толщи, испытывавшие наиболее интенсивные по сравнению с вышележащими породами деформации при прогибании основания депрессии, часто отличаются высокой трещиноватостью и осложняются послойными нарушениями, т. е. служат вмещающей средой главнейших послойных коллекторов.

Поэтому во многих депрессиях реальна принципиальная схема последовательности взаимодействия растворов с разными типами пород, которая подробно рассмотрена в работе. Просачиваясь по проницаемым послойным зонам разрывов в течение длительного времени, на наиболее длинном отрезке своего пути растворы взаимодействовали именно с породами основного и среднего состава, насыщались кальцием, магнием, железом и рассеянными компонентами, свойственными вулканогенным и осадочным отложениям вулканических депрессий, — ураном, молибденом, свинцом, мышьяком, медью, фосфором и др.

Перемещаясь вверх, в области разгрузки гидротермальной системы, растворы попадали в породы липаритового состава и, реагируя с этой новой для них средой, отлагали в ней привнесенный груз. Относительное однообразие минерального и химического состава руд урановых месторождений, формировавшихся в липаритах (и их аналогах) континентальных вулканических депрессий, по мнению авторов, является закономерным следствием указанных выше общих для всех вулканических депрессий особенностей движения растворов и последовательности их взаимодействия с вмещающей средой разного состава.

Второй особенностью состава гидротермальных растворов вулканических депрессий надо считать более высокую, чем для других геологических построек, вероятность кислой реакции растворов, по крайней мере на отдельных отрезках их пути.

Гидротермальные растворы в силу их связи с поверхностными водами областей питания (краевых частей депрессий), как уже отмечалось, должны были чаще, чем в иных условиях, отличаться высоким окислительно-восстановительным потенциалом (за счет растворенного кислорода атмосферы) и вызывать окисление органического вещества и сульфидов, если таковые имелись в донных свитах, а также рассеянных элементов переменной валентности. В таких случаях процессы окисления сульфидов и органического вещества должны были приводить и к повышению кислотности растворов* благодаря появлению в них сульфата и органических кислот, если при этом не происходило эквивалентных по интенсивности (по кинетике) реакций с поглощением H^+-ионов, например растворения карбоната, если он есть в донных толщах, определенных преобразований среди силикатов и т. д.

Если же растворение карбоната приводило к нейтрализации образующихся при окислении сульфидов и «органики» кислот, то этот процесс сопровождался существенным обогащением раствора углекислотой.

В разных депрессиях мы наблюдаем различное соотношение подкисляющих и нейтрализующих «механизмов»: в одних рудоносные растворы сохраняют кислую реакцию вплоть до начала восходящего движения их в участке разгрузки (т. е. вплоть до начала формирования месторождения), в других нейтрализация возникавших при окислении кислот происходила еще при движении растворов по послойным коллекторам.

Признаки того и другого состава растворов, той и другой их реакции мы видим в разных депрессиях: в одних широко распространены алунитовые месторождения, участки и зоны интенсивной аргиллизации или гидрослюдизации полевошпато-кварцевых пород липаритового состава, в других наблюдается серицитизация аргиллитов, карбонатизация кальцийсодержащих пород.

Все это заставляет нас считать, что в вулканических депрессиях миграция основных рудообразующих элементов может осуществляться в растворах разного состава, отличающихся неодинаковой реакцией. В нейтральной или слабощелочной среде при наличии в растворах углекислоты последняя является важнейшим агентом переноса многих металлов, образующих с карбонат-ионами относительно устойчивые комплексы. В кислых средах, где активность карбонат-ионов становится исчезающе малой при любой общей концентрации углекислоты в растворах, реальными формами переноса металлов могут быть комп-

---

* Повышению кислотности растворов депрессий могло способствовать и растворение в них кислых вулканических газов (фтора, хлора, сернистого газа и других), вероятность которого здесь выше, чем в иных геологических сооружениях.

лексные ионы, аддендами которых служат анионы сильных кислот (фтористоводородной, серной и др.).

В целом можно констатировать, что относительная насыщенность растворов углекислотой, фтором, хлором и сульфатом — компонентами, образующими с металлами растворимые комплексные соединения, создает в пределах вулканических депрессий благоприятные возможности для извлечения из пород и перемещения металлов этими гидротермальными растворами, какую бы реакцию они ни имели.

Что касается урана, то отмеченные общие особенности состава гидротермальных растворов вулканических депрессий благоприятствуют образованию растворимых соединений его и миграции в этих растворах. Возможностям переноса урана в виде уранилкарбонатных комплексов в нейтральных и слабощелочных растворах, содержащих углекислоту, посвящено очень много исследований [13, 167, 168, 194—199 и др.]. Это не удивительно, ибо константы уранил-карбонатных комплексов весьма низки [31] и в указанных условиях (при нейтральных — слабощелочных значениях pH и наличии углекислоты в растворах) эти комплексы несомненно играют главнейшую роль в переносе урана.

При кислой же реакции рудоносных растворов, реальной для многих вулканических депрессий, на первую роль в переносе урана выступают уранил-сульфатные, уранил-фторидные комплексы, изученные пока слабее [13, 167, 168, 194—199], чем карбонатные. В форме этих комплексов кислые гидротермальные растворы также способны переместить значительные количества урана.

4. Вулканические депрессии обеспечивают лучшие, чем другие геологические постройки, возможности резкого нарушения физико-химических равновесий гидротермальных растворов на участках разгрузки последних.

В разрезе вулканогенно-осадочных пород, выполняющих любую из депрессий, чередуются толщи, контрастные по химическому и минеральному (литологическому) составу. С вулканогенными толщами здесь диссонируют по составу породы осадочного происхождения: часто встречающиеся в разрезе известняки и мергели, гравелиты с карбонатным цементом и глинистые отложения, породы, обогащенные органическим веществом, и т. д.

Когда гидротермальные растворы вулканических депрессий движутся по одному и тому же горизонту проницаемых пород или по одной и той же послойной зоне дробления по направлению к области разгрузки гидротермальной системы, они постоянно реагируют с твердыми фазами одного и того же состава и постепенно приходят в относительное равновесие с ними. «Катастрофические» изменения состава растворов и резкие нарушения равновесий между растворенными компонентами (как и между

раствором и вмещающей средой) на этом отрезке пути мало реальны, так как все внешние факторы, воздействующие на раствор, здесь изменяются постепенно (температура, давление, фациальные изменения состава одних и тех же толщ).

В противоположность этому на участках разгрузки гидротермальные растворы, начав восходящее движение к поверхности, чаще всего многократно пересекали резкие контакты между породами разного состава. Такая многократная смена состава вмещающей среды на пути движения гидротермальных растворов реже встречается в других геологических условиях.

Перемещение рудообразующих растворов из среды одного состава в среду другого состава являлось важнейшей предпосылкой для быстрого нарушения равновесий, сложившихся на предшествующих отрезках их пути. Очевидно, что такое нарушение равновесий в общем случае было тем большим, чем контрастнее отличались друг от друга по составу породы, с которыми взаимодействовали гидротермальные растворы на смежных отрезках своего пути, и чем больший путь они прошли по породам одного состава перед тем, как пересечь контакт их с породами иного состава.

В изученной авторами депрессии наиболее глубокие изменения состава растворов (и наиболее резкие нарушения существовавших в них равновесий) происходили в участке разгрузки непосредственно над послойной зоной дробления (в кровле нижней андезитовой свиты), сразу же после вступления растворов в новую для них среду — в кислые альбитизированные эффузивы Третьей свиты.

Условия для подобного изменения состава растворов могут складываться, разумеется, не только при выходе их из донных свит депрессий в контрастно отличающиеся от них по составу вышележащие породы. Они могут возникать, например, в случаях, когда растворы перемещаются из проницаемых пластов или послойных нарушений в экструзивы, прорывающие послойные коллекторы и отличающиеся от них по составу. Аналогичная ситуация может возникнуть в случаях, когда проницаемые пласты и толщи вулканогенно-осадочных пород «утыкаются» в выступы основания, сложенные отличными от них по составу породами.

Еще одной причиной, интенсифицирующей обменные реакции рудоносного раствора с вмещающей средой и способствующей резкому нарушению равновесий, сложившихся ранее в растворе при движении его к этим участкам, является частое переслаивание в разрезе депрессий пород резко различной проницаемости.

В иных геологических условиях, когда разгрузка гидротермальных систем происходит через трещинные зоны, заключенные в однородных по проницаемости массивах пород, поток фильтрации растворов около каждого из трещинных каналов

имеет плоскопараллельную структуру. В этом случае растворы, находящиеся в трещинном канале, и растворы, находящиеся в поровом пространстве пород, поднимаются (под действием питающего напора) практически изолированными потоками. Обмен компонентами между раствором трещинного канала и вмещающими породами может здесь осуществляться (после образования на стенках трещины первого «слоя» продуктов реакции) только при помощи относительно маломощного диффузионного механизма, что существенно ограничивает скорость (интенсивность) взаимодействия в системе раствор — вмещающая среда.

Фильтрационная неоднородность пород, выполняющих вулканических депрессии, приводит к искажению плоскопараллельной структуры восходящего потока растворов, к чередованию в нем участков «растекания» растворов из трещинных каналов во вмещающую среду и участков «стягивания» растворов из порового пространства пород в трещинные каналы. Другими словами, особенности структуры вулканических депрессий обеспечивают условия для фильтрационного обмена растворами между трещинными каналами и вмещающей средой, что существенно повышает интенсивность взаимодействия растворов с породами на участках разгрузки гидротермальных систем.

Наконец, на вертикальных отрезках пути происходит падение температуры и давления гидротермальных растворов, что также может быть одной из причин нарушения сложившихся в них физико-химических равновесий.

Таким образом, на участках разгрузки гидротермальных систем в вулканических депрессиях создается комплекс благоприятных условий, способствующих наиболее резкому нарушению равновесия между раствором и контактирующими с ним породами. На этих участках происходит интенсивное гидротермальное изменение пород и наиболее полное осаждение переносившегося в растворе минерального груза.

Какие же из этих нарушений больше всего отражались на судьбе растворенного урана?

Очевидно, главнейшую роль в поведении урана играли изменения режима щелочности — кислотности ураноносных растворов, обусловленные реакциями их с соответствующей вмещающей средой.

Если уран переносился кислыми растворами в виде уранил-сульфатных комплексов, то, как показано в работе, повышение щелочности, нейтрализация этих растворов, приводит к осаждению из них урана; точно так же повышение pH является одним из важнейших условий для отложения урана и в случае переноса его в виде уранил-фторидных комплексов [13, 167]. В этих случаях благоприятными для рудоотложения могли являться породы, изменения которых под воздействием кислых растворов способны генерировать в раствор OH^--ионы, способны повы-

шать щелочность реагирующих с ними растворов. Среди силикатных пород такими свойствами в максимальной степени обладают существенно полевошпатовые породы, в частности альбититы и ортоклазиты, существенно хлоритовые породы и некоторые другие.

Если уран переносился в нейтральных или слабощелочных углекислых растворах, понижение щелочности этих растворов может явиться основной причиной выпадения урана в осадок [211]. Благоприятной для отложения урана средой в этом случае явятся породы, способные генерировать при взаимодействии с раствором H^+-ионы, как это происходит, например, при серицитизации аргиллитов, при хлоритизации серицитолитов и аргиллитов и т. д.

В обоих случаях изменения щелочности растворов могут произойти катастрофически при пересечении растворами резкой границы разных по составу сред и привести к массовому выделению урана из растворов.

Точно так же могут действовать на уран и резкие понижения *Eh*. Естественно, что особенно благоприятными для отложения урана является сочетание обоих названных факторов — соответствующего изменения pH и понижения *Eh* растворов. Сравнение относительной эффективности этих двух факторов показало, что в общем случае на растворимости урана значительно сильнее отражается изменение щелочности, чем *Eh* [211].

Резкие падения (как и подъемы) температуры растворов в депрессиях маловероятны; постепенное охлаждение растворов при восходящем движении их к земной поверхности, отражающееся на некоторых равновесиях ураноносных растворов, не может являться причиной концентрации урана.

Падение давления существенно влияет на растворимость газов и, в частности, углекислоты в рудоносных растворах. Поэтому при восходящем движении растворов на каком-то расстоянии от поверхности могла (или должна была) начинаться их дегазация. В рассмотренном примере дегазация рудоносных растворов могла происходить на глубине менее 400—500 *м* от палеоповерхности; в других депрессиях глубина начала дегазации могла быть иной. Но в любом случае дегазация растворов, содержавших углекислоту, вызывает последовательную цепь явлений. За счет потери CO_2 происходит увеличение щелочности растворов ($HCO_3^{2-} \rightarrow \uparrow CO_2 + OH^-$). В свою очередь рост pH ведет к повышению активности CO_3^{2-}-ионов (благодаря смещению вправо равновесия $H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-}$), несмотря на уменьшение валовой концентрации углекислоты, и тем самым к заметному повышению растворимости U^{VI}. Другими словами, в общем случае дегазация растворов является фактором, ведущим скорее не к концентрации, а к рассеянию (к растворению) урана. В частности, возможно, что уро-

вень (глубина) начала дегазации и связанного с нею повышения растворимости урана в ряде депрессий определял положение верхней границы уранового оруденения.

Только в особых условиях при дегазации растворов (и, по сути дела, вопреки ей) могло бы происходить отложение урана — в условиях, когда одновременно с дегазацией начинал бы действовать иной механизм, способный поглощать гидроксил-ионы с той же (или большей) интенсивностью, с какой они возникают в растворе при удалении CO_2 в газовую фазу. В частности, таким механизмом могли бы стать минералогические (и химические) преобразования вмещающих силикатных пород, если эти преобразования ведут к понижению щелочности реагирующих с породами растворов. Однако в большинстве известных ныне случаев кристаллизация настурана в месторождениях вулканических депрессий сопровождается синхронными с нею преобразованиями вмещающей среды, генерирующими в раствор (а не поглощающими) гидроксил-ионы: растворением хлорита и полевых шпатов, замещением их гидрослюдами, замещением полевых шпатов и слюд глинистыми минералами и т. д. Неясно вообще, способны ли преобразования алюмосиликатных твердых фаз с должной скоростью и в должной мере противодействовать подъему щелочности растворов при их дегазации. Во всяком случае вскипание (дегазация) современных углекислых гидротерм практически всегда сопровождается увеличением их щелочности, и, следовательно, буферные реакции среды в современных условиях не успевают этому помешать; нет причин считать, что в прошлом кинетика дегазации и кинетика вызываемых ею буферных реакций во вмещающих породах принципиально отличались от современных.

Буферный (тормозящий подъем pH растворов) механизм какой-либо иной природы еще менее реален для условий, существовавших и существующих в вулканических депрессиях.

Все это заставляет авторов считать, что дегазация рудоносных растворов не может быть причиной образования урановых месторождений, известных в континентальных депрессиях вулканического происхождения.

На основании сказанного можно сделать вывод, что в вулканических депрессиях действительно наблюдается удачное сочетание многих условий, благоприятствовавших образованию гидротермальных урановых месторождений, и среди них в первую очередь:

условия, способствовавшие обогащению ураном практически неограниченных масс растворов, которые циркулировали в пределах этих депрессий;

условия, обеспечившие перенос урана и кислыми, и слабощелочными растворами в форме различных комплексных соединений;

условия для концентрирования урана в твердой фазе при резких нарушениях физико-химических равновесий, обеспечивавших до этого его миграцию.

Вопрос о том, почему урану сопутствует в вулканических депрессиях ограниченный набор других рудных элементов — молибден, свинец, мышьяк, цинк, иногда медь — может быть решен при дальнейшем изучении распределения и перераспределения этих металлов во всех породах, слагающих вулканические депрессии. Одной из важнейших причин указанного парагенезиса урана может быть значительное исходное (по отношению к рудному гидротермальному процессу) обогащение вулканогенно-осадочных пород депрессий, обрамления последних и фундамента не только ураном, но и молибденом, свинцом, мышьяком и другими элементами, характерными для месторождений рассматриваемого типа.

Авторы надеются, что проанализированные в данной работе особенности процессов уранового рудообразования, происходивших в вулканических депрессиях, а также предложенная модель формирования промышленных руд в этих условиях будут использованы геологами при поисках и разведке новых урановых и сопутствующих им месторождений в палеовулканических областях. Представляется, что выводы о локализации наиболее богатых рудных тел на границе пород, контрастных по составу и физико-механическим свойствам, окажут помощь в организации работ, направленных на выявление скрытых концентраций урана в уже известных рудных районах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тананаева Г. А. «Геология рудных месторождений», 1963, **5**, № 5, 55.
2. Тишкин А. И., Тананаева Г. А., Гладышев Г. Д., Мельников И. В., Поликарпова В. А., Цибульская М. С. В кн. «Ядерное горючее и реакторные материалы». М., Атомиздат, т. 3, стр. 101 (1959).
3. Ермаков Н. П. Исследование минералобразующих растворов. Изд. Харьковского ун-та, 1950.
4. Ермаков Н. П. В сб. «Минералогическая термометрия и барометрия». М., «Наука», 1965, с. 7.
5. Ильичева Л. Ф. «Геология рудных месторождений», 1966, **8**, № 5, с. 106.
6. Ильичева Л. Ф. «Геология рудных месторождений», 1963, **3**, № 3, с. 117.
7. Петровская Н. В. «Геология рудных месторождений», 1967, **9**, № 2, с. 69.
8. Григорьев Д. П. Онтогения минералов. Изд. Львовского ун-та, 1961.
9. Дымков Ю. М. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1960, ч. 89, вып. 6, с. 652.
10. Дымков Ю. М. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1962, ч. 91, вып. 3, с. 299.
11. Дымков Ю. М. «Атомная энергия», 1966, **20**, вып. 3, с. 256.

12. Frondel. U.S. Geol. Surv. Bull., 1956, 1036—g, p. 91.
13. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. В сб. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 139.
14. Янишевский Е. М., Григорян С. В. и др. Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1963.
15. Баранов Э. Н., Вертепов Г. И., Гладышев Г. Д. «Геология рудных месторождений», 1962, № 6, с. 33.
16. Власов Б. П., Воловикова И. М., Гладышев Г. Д. и др. Геология месторождений уран-молибденовой рудной формации. М., Атомиздат, 1966.
17. Григорьев Д. П. В сб. «Методы петрографических исследований и геологическая интерпретация их результатов». Тр. ВСЕГЕИ, 1966, **65**, с. 23.
18. Маслова И. Н. В сб. «Минералогическая термометрия и барометрия», М., «Наука», 1965, с. 204.
19. Маслова И. Н., Морозов С. А. В сб. «Минералогическая термометрия и барометрия». М., «Наука», 1968, **1**, с. 302.
20. Хитаров Д. Н. В сб. «Минералогическая термометрия и барометрия». М., «Наука», 1965, с. 212.
21. Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963.
22. Боголепов Г. В., Плотникова Г. Н., Титова М. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. М., «Наука», 1967.
23. Пирютко М. М., Шмидт Ю. А., «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1953, № 4, с. 607.
24. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Изд-во лит. по строит., архитект. и строит. материалам, 1959.
25. Мархасев Б. И., Седлицкий И. Д. «Докл. АН СССР», 1964, **154**, № 3, с. 604.
26. Рыженко Б. И. «Геохимия», 1967, № 2, с. 161.
27. Синицина Г. С., Ильшенкова П. И., Раевский Б. Н., Тарпаков Ю. П. «Радиохимия», 1967, 9, вып. 4, с. 397.
28. Щербань И. П. «Докл. АН СССР», 1967, 177, № 5, с. 1200.
29. Горбунов Л. В., Самойлович Л. А. В сб. «Геохимия, минералогия, петрография». М., «Наука», 1968, с. 172.
30. Alexander G. B. J. Phys. Chem., 1957, **61**, No. 11, p. 1563.
31. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971.
32. Reesman A. L., Keller W. D. Amer. mineral., 1965, **50**, No. 10, p. 1729.
33. Wollast R. Geochim. et Cosmochim Acta, 1967, **31**, No. 4, p. 635.
34. Morey G. W., Chen W. T. Amer. mineral., 1955, **40**, No. 11/12, p. 996.
35. Morey W., Fournier R. O. Amer. mineral., 1961, **46**, No. 5/6, p. 688.
36. Бартон Б. П. (мл.) В сб. «Проблемы эндогенных месторождений». М., Изд-во иностр. лит., 1960, вып. 1, с. 45.
37. Заварицкий А. Н. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1943, ч. 72, вып. 1, с. 29.
38. Иваницкий Т. В. «Минерал. сб.», 1955, № 9, с. 286.
39. Малышев Б. И. В сб. «Геохимия гидротермального рудообразования». М., «Наука», 1971, с. 106.
40. Laves F., Vismanahau K. Schweiz. Mineral und Petrogr. Mitteilungen Thema Feldspate, 1967, **47**, No. 1, p. 147.
41. Gubser R., Laves F. Ibid, p. 177.
42. Barth T. E. W. Ibid, p. 121.
43. Saenz Y. M. Ibid, p. 87.
44. Коржинский Д. С. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1944, № 5, с. 87.
45. Карпов И. К. «Геология и геофизика», 1965, № 10, с. 97.
46. Фридландер И. Н. В сб. «Рост кристаллов». М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 178.
47. Бакли Г. В сб. «Рост кристаллов». М., Изд-во иностр. лит., 1954.

48. Коржинский Д. С. В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенном рудообразовании». М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 335.
49. Боголепов В. Г. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1965, ч. 94, вып. 2, с. 149.
50. Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. М., «Недра», 1967.
51. Заварицкий А. Н. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1947, ч. 76, № 1, сер. 2, с. 37.
52. Никитин В. Д. «Зап. Ленингр. Горного ин-та», 1952, 27, вып. 2, с. 107.
53. Соколов Ю. М. Тр. Лаборатории геологии докембрия, 1960, вып. 9, с. 298.
54. Шадлун Т. Н. «Геология рудных месторождений», 1959, № 5, с. 39.
55. Генкин А. Д. «Геология рудных месторождений», 1959, № 4, с. 134.
56. Солодовникова Л. Л. «Уч. зап. Ленингр. ун-та. Сер. геол.», 1957, № 215, вып. 8, с. 3.
57. Schwartz G. M. Econom. geologie, 1947, **42**, 4, p. 319.
58. Newman A. C. D., Brown G. Clay miner., 1966, **6**, 4, p. 297.
59. Gregor C. B. Proc. Koniukl. Nederl. Acad. Wet., 1966, **69**, No. 2, p. 255.
60. Gastuche M. C., Fripia W. Y., De Kimple C. La genese des mineraux argileux de la familie du kaolin. 1 Aspect colloidal. 2. Aspect crystallin. Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1962.
61. Hemley J. J. Amer. Journ. Science, 1959, **254**, No. 4, p. 241.
62. Hemley J. J., Jones W. R. Economic Geologie, 1964, **59**, No. 4, p. 538.
63. Morey G. W., Ingerson E. Econom. geologie, **1937**, 32, No. 5, p. 607.
64. Gruner J. W. Econom. geologie, **1944**, 39, No. 8, p. 578.
65. Hemley J. J., Meyer C., Richter D. H. U. S. Geol. Survey Prof. Paper 424-D, art. 408, 1961, p. 338.
66. Meyer C., Hemley J. J. Geochemistry of hydrotermal ore deposits, 1967, p. 166.
67. Попов А. А. «Геохимия», 1961, № 4, с. 298.
68. Попов А. А. В сб. «Химия земной коры». М., Изд-во АН СССР, 1963, **1**, с. 195.
69. Marschall C. E. Econom. geologie, 1962, **57**, No. 8, p. 1219.
70. Казицын Ю. В., Чернорук С. Г., Нечипоренко Г. О., Дубик О. Ю. «Докл. АН СССР», 1967, **173**, № 1, с. 181.
71. Казицын Ю. В., Чернорук С. Г., Нечипоренко Г. О. В сб. «Минералогическая термометрия и барометрия». Т. 1. М., «Наука», 1968, с. 166.
72. Алешин С. Н., Кузнецова А. В. «Докл. Моск. с.-х. академии им. К. А. Тимирязева», 1967, вып. 124, с. 67.
73. Поваренных А. С. «Минерал. сб.», 1950, № 4, с. 87.
74. Иванов И. П. «Докл. АН СССР», 1967, **176**, № 6, с. 1403.
75. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., «Наука», 1969.
76. Lovering T. S. Quart. Color. Schol of Mines, 1950, **45**, No. 18, p. 258.
77. Garrels R. M., Dreyer R. M., Howland A. L. Bull. Geol. Soc. Amer., 1949, **60**, No. 12, pt. 1, p. 1809.
78. Григорьев Д. П., Капитонов М. Д. «Докл. АН СССР», 1953, **89**, № 3, с. 543.
79. Волостных Г. Т. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1967, ч. 96, вып. 4, с. 389.
80. Трейвус Е. Б., Рожкова Г. А. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1962, ч. 91, вып. 2, с. 219.
81. Пупин Ю. О. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1964, ч. 93, вып. 3, с. 364.
82. Пупин Ю. О. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1965, ч. 94, вып. 4, с. 459.
83. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
84. Павлюченко М. М., Гилевич М. П., Продан Е. А. В сб. «Гетерогенные химические реакции». Минск, 1965, с. 7.
85. Ewers W. E. Mineral Deposit, 1967, **2**, No. 3, p. 221.
86. Лапухов А. С. «Геология и геофизика», 1966, № 12, с. 56.

87. Laves F. Journ. Geologie, 1952, **60**, 6, p. 549.
88. Белов Н. В. В сб. «Проблемы геохимии». М., «Наука», 1965, с. 309.
89. Брегг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967, с. 390.
90. Deju R. A., Bhappu R. B. Trans. Soc. Mining Engrs AJME, 1966, **235**, No. 1, p. 117.
91. Marfunin A. S., Bershov L. V., Meilman M. L., Michoulecr J. Schweiz. Mineral Petrogr. Mitteilungen, 1967, **47**, No. 1, p. 13.
92. Christophe-Mishel-Levy M. Bull Soc. Franc. Min. Cryst., 1967, **90**, No. 3, p. 411.
93. Браун У. Л. Кристаллографические аспекты поведения полевых шпатов при метаморфизме. М., «Мир», 1967.
94. Цухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
95. Waldraun D. R. Contr. Mineral and petrol., 1968, **17**, No. 1, p. 71.
96. Уайт Д. В сб. «Проблемы рудных месторождений». М., Изд-во иностр. лит., 1958, с. 91.
97. Corlett M., Ribbe R. H. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen, 1967, **47**, No. 1, p. 317.
98. Orville P. M. Amer. Journ. Sci., 1963, **261**, No. 3, p. 201.
99. Everhard E. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen, 1967, **47**, No. 1, p. 385.
100. Русинов В. Л. В сб. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». М., «Наука», 1968, с. 218.
101. Pieri R. D., Callegari E. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen, 1967, **47**, No. 1, p. 99.
102. Wyart J., Sabatier G. C. r. Acad. sci., 1962, 255, No. 14, p. 1551.
103. Jiyama J. Bull. Soc. Franc. mineral et crystallogr., 1965, **88**, No. 4, p. 618.
104. Омельяненко Б. И. В сб. «Метаморфизм и другие вопросы физико-химической петрологии». М., «Наука», 1968, с. 378.
105. Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР, 1951.
106. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.
107. Сердюченко Д. П. «Тр. ГИН АН СССР. Мин.-геохим. серия», 1953, № 14, вып. 140.
108. Hey M. N. i Mineral. Magaz., 1953—1955, **30**, No. 224, p. 277.
109. Рундквист Д. В., Денисенко В. К., Павлова И. Г. «Грейзеновые месторождения». М., «Недра», 1971.
110. Омельяненко Б. И. В сб. «Геология гидротермальных урановых месторождений». М., «Наука», 1966, стр. 275.
111. Цинзерлинг Е. В. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1964, ч. 93, вып. 3, с. 342.
112. Егоров А. П. «Геохимия», 1962, № 9, с. 778.
113. Набоко С. И. В сб. «Материалы по геохимии, минералогии и использованию глин в СССР». М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 65.
114. Власов Г. М. В сб. «Вопросы геологии и рудоносности Дальнего Востока». Владивосток, 1965, с. 151.
115. Щербань И. П. «Геология и геофизика», 1962, № 9, с. 48.
116. Peterson N. P., Gilbert C. M., Quick G. L. Economic geologie, 1946, **41**, No. 8, p. 820.
117. Magrue G. H., Kerr P. F. Bull. Geol. Soc. Amer., 1965, **76**, No. 12, p. 1347.
118. Schwartz G. M. Economic geologie, 1956, **51**, No. 5, p. 407.
119. Sales R. W., Meyer C. Quart. Color. School Mines, 1950, **45**, No. 18, p. 261.
120. Burnham C. W. Economic Geologie, 1962, **57**, No. 5, p. 768.
121. Hemley J. J., Hostetler P. B. Economic Geologie, 1963, **58**, No. 5, p. 808.
122. Sand L. B., Roy R., Osborn E. F. Economic Geologie, 1957, **52**, No. 2, p. 169.

123. Власов В. В., Ремизникова В. И. В сб. «Рентгенография минерального сырья». М., «Недра», 1967, № 6, с. 122.
124. Tomita K., Sub o T. Nature, 1968, 217, No. 5133, p. 1043.
125. Poucelet G. M., Brindley D. W. Amer. mineral., 1967, **52**, No. 7—8, p. 1161.
126. Алешин С. Н. «Докл. АН СССР», 1948, **61**, № 4, с. 689.
127. Levinson A. A., Vian R. W. Amer. mineral., 1966, **51**, No. 3/4, p. 495.
128. Levinson A. A. Earth a. Planet. Science letters, 1968, **5**, No. 1, p. 52.
129. Казицын Ю. В. Тезисы III совещания по термобарометрии и геохимии глубинных растворов. М., 1968.
130. Caillere S., Henin S. Mineral Magaz., 1949, **28**, No. 205, p. 612.
131. Нестерчук Н. И., Макарова Т. Т., Федосеева А. Д. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1966, серия II, ч. 95, вып. 1, с. 75.
132. Julie Chi-Sun Yang. Amer. Mineral., 1961, **46**, No. 5/6, p. 748.
133. Hostetler P. B., Christ C. L. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1968, **32**, No. 5, p. 485.
134. Литвин Б. Н., Демьянец Л. Н. «Кристаллография», 1961, **6**, № 5, с. 799.
135. Белицкий И. А., Букин Г. В., Зюзин Н. И. В сб. «Материалы по генет. и эксперимент. минералогии». Т. 4. Новосибирск, 1966, с. 82.
136. Barrer R. M., White E. A. D. J. Chem. Soc., May 1952, p. 1561.
137. Карюкина В. Н. Определение pH суспензий минералов. М., Госгеолтехиздат, 1953.
138. Соколова Е. И. В сб. «Вопросы седиментологии». М., Госгеолтехиздат, 1960, с. 52.
139. Щербина В. В. В сб. «Вопросы геохимии и минералогии». М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 72.
140. Рыженко Б. Н. В сб. «Геохимич. исследования в области повышенных давлений и температур». М., «Наука», 1965, с. 96.
141. Минский Н. А. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 9, с. 70.
142. Пэк А. А., Пересунько Д. И., Крашин Н. И. «Геология рудных месторождений», 1970, **12**, № 5, с. 52.
143. Гулин С. А. В сб. «Проблемы метасоматизма» (Материалы к симпозиуму 15—20 декабря 1969 г.). ВСЕГЕИ Мин. геол. СССР, Научно-техн. горн. об-во. Л., 1969, с. 17.
144. Поляк Б. Г. Геотермические особенности области современного вулканизма (на примере Камчатки). М., «Наука», 1966.
145. Сугробов В. М. В кн. «Гидротермические условия верхних частей земной коры». М., «Наука», 1964, с. 72.
146. Германов А. И. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1955, № 6, с. 70.
147. Германов А. И. «Научные доклады высш. школы, геолого-геогр. науки», 1958, № 4, с. 26.
148. Германов А. И., Батулин С. Г. и др. «Тр. Второй междунар. конференции по мирному использ. атомной энергии. Женева, 1958». Женева, Объединенные Нации, т. 3, 1958, с. 134.
149. Германов А. И. В кн. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 290.
150. Германов А. И., Волков Г. А. и др. «Геохимия», 1959, № 3, с. 259.
151. Keep C. E., Ward H. L. Drilling against high rock pressures with particulare referances to operation conducted in the Khaur field, Punjab. Jnst. Petrol. Geol., London, 1934, p. 20.
152. Cooke P. W. Some aspects of high weight muds used in drilling abnormally hight pressure formation. 4-th World Petroleum Congl. Pros., Rome, sect. 2, 1955.
153. Денисевич В. В. «Новости нефт. и газ. техн. Сер. геол.», 1961, вып. 10, с. 29.
154. Мухин Ю. В. Процессы уплотнения глинистых осадков. М., «Недра», 1965.

155. Пэк А. А. О динамике ювенильных растворов. М., «Наука», 1968.
156. Тугаринов А. И., Наумов В. Б. «Геохимия», 1969, № 2, с. 131.
157. Рехарский В. И. «Геохимия», 1957, № 3, с. 257.
158. Рехарский В. И. «Геология рудных месторождений», 1960, № 1, с. 92.
159. Кропоткин П. Н. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1948, № 5, с. 89.
160. Огильви Н. А. В кн. «Тезисы докладов на I Всесоюзном совещании по геотермическим исследованиям в СССР». М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 19.
161. Поляк Б. Г. В сб. «Минералогическая термометрия и барометрия». М., «Наука», 1965, с. 81.
162. Летников Ф. А. В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». М., «Наука», 1968, с. 161.
163. Летников Ф. А. В кн. «Проблемы метасоматизма». Л., Изд. ВСЕГЕИ Мин. геол. СССР, 1969, с. 30.
164. Рундквист Д. В. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1965, **94**, вып. 1, с. 10.
165. Котляр В. Н. Основы теории рудообразования. М., «Недра», 1970.
166. Барсуков В. Л., Сущевская Т. Ж., Малышев Б. И. «Атомная энергия», 1971, **31**, вып. 1, с. 29.
167. Наумов Г. Б. «Геохимия», 1961, № 2, с. 115.
168. Мак-Келви В., Эверхард Д., Гаррелс Р. В сб. «Проблемы рудных месторождений». М., Изд-во иностр. лит., 1958, с. 426.
169. Латимер В. Н. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
170. Мезон Б. В сб. «Вопросы. физ.-химии в минерал. и петрогр.». М., Изд-во иностр. лит., 1950, с. 133.
171. Щербина В. В. «Докл. АН СССР», 1939, **22**, № 8, с. 508.
172. Дьячкова И. Б., Ходаковский И. Л. «Геохимия», 1968, № 11, с. 1358.
173. Стырикович М. А., Мартынова О. И. и др. «Докл. АН СССР», 1968, **182**, № 5, с. 1138.
174. Jenkins J. L., Monk C. B. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, p. 2695.
175. Truesdell A. H., Hostetler P. B. Geochim. et cosmochim. Acta, 1968, **32**, No. 9, p. 1019.
176. Малинин С. Д. «Геохимия», 1970, № 5, с. 540.
177. Hopkins H., Wulff C. J. Phys. Chem., 1965, **69**, p. 1980.
178. Izatt R. J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, No. 1, p. 45.
179. Garrels R., Thompson M. Amer. J. Sci., 1962, **260**, p. 57.
180. Иванова Г. Ф. Геохимические условия образования вольфрамовых месторождений. М., «Наука», 1971 (в печати).
181. Баранова Н. Н. В сб. «Геохимия гидротермального рудообразования». М., «Наука», 1971, с. 173.
182. Рехарский В. И., Плятт Н. Д. «Геология рудных месторождений», 1967, **9**, № 3, с. 16.
183. Демьянец Л. Н. В сб. «Гидротермальный синтез кристаллов». М., АН СССР, Ин-т кристаллографии. М., «Наука», 1968, с. 93.
184. Ходаковский И. Л., Мишин И. В. «Геология рудных месторождений», 1968, **10**, № 5, с. 51.
185. Тугаринов А. И., Ходаковский И. Л., Жидикова А. П. «Геохимия», 1972 (в печати).
186. Корякин Ю. В., Крячко Э. Н. «Ж. неорг. химии», 1967, **12**, № 10, с. 2567.
187. Корякин Ю. В., Крячко Э. Н. «Тр. Воронежск. технол. ин-та», 1968, **17**, № 1, с. 110.
188. Бабко А. К., Набиванец В. Н. «Ж. неорг. химии», 1969, **16**, № 3, с. 550.
189. Neumann H. M., Cook N. C. J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, p. 3026.
190. Prevost H. Contribution a l'etude des uranilmolibdates en solution aquese. These, Lille, 1968.

191. Рыженко Б. Н. В кн. «Геохимич. исследов. в области повыш. давлений и температур». М., «Наука», 1965, с. 96.
192. Малинин С. Д. В кн. «Геохимич. исслед. в области повыш. давлений и температур». М., «Наука», 1965, с. 10.
193. Уайт В., Ягода Г. В сб. «Изотопы в геологии». М., Изд-во иностр. лит., 1954, с. 635.
194. Щербина В. В., Наумов Г. Б. В кн. «Основные черты геохимии урана». М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 5.
195. Вдовенко В. М. Химия урана и трансурановых элементов. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1960.
196. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. Ч. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
197. Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных соединений. М., Атомиздат, 1960.
198. Евсеева Л. С., Перельман А. И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Госатомиздат, 1962.
199. Рафальский Р. П. Физико-химическое исследование условий образования урановых руд. М., Госатомиздат, 1963.
200. Смирнов В. И. Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968.
201. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. Изд. 2. М., «Недра», 1969.
202. Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968.
203. Германов А. И. «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1953, № 6, с. 26.
204. Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М., «Наука», 1965.
205. Смирнов Я. Б. В кн. «Геохимические исследования и использование тепла Земли». М., «Наука», 1966.
206. Токарев А. Н., Щербаков А. В. Радиогеология. М., Госгеолтехиздат, 1956.
207. Красинцева В. В. В кн. «Проблемы гидрогеологии». М., Госгеолтехиздат, 1960, с. 287.
208. Щербаков А. В. Гидрогеохимические исследования при поисках и разведке подземных бороносных вод. М., Госгеолтехиздат, 1961.
209. Виноградов В. И. В кн. «Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии». М., «Наука», 1959, с. 191.
210. Наумов В. Б., Ходаковский И. Л. В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». М., «Наука», 1968, 2, с. 136.
211. Мельников И. В. В кн. «Геология гидротермальных урановых месторождений». М., «Наука», 1966, с. 368.

Список замеченных опечаток

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
48	подпись к рис. 14	настуран I — кальцит I — настуран II — кальцит II	настуран I — кальцит II — настуран I — кальцит II
94	5-я и 3-я снизу	$H_3SiO_4^{4-}$	$H_3SiO_4^{-}$
178	подпись к рис. 66	*1* — максимальная; *3* — слабая;	*1* — слабая; *3* — максимальная;
183	подпись к рис. 70	альбитизации (*2*) содержания	альбитизации (*2*); штриховкой показано уменьшение содержания
247	20-я сверху	$Eh = -279$,	$Eh = -0{,}279$ *в*,
249	подпись к рис. 81	$a_{SO_4^{2-}} = 10^{-7}$ *M*	$a_{SO_4^{2-}} = 10^{-0,7}$ *M*
282	6-я сверху	$[UO_2(A^{n-1})m]^{mn-2}$ (в.) + $+ 2\bar{e} = UO_2$ (к.) + $+ m(A^{n-1})$ (в.)	$[UO_2(A^{n-})_m]^{(mn-2)-}$ (в.) + $+ 2\bar{e} = UO_2$ (к.) + $+ m(A^{n-})$ (в.)

Зак. 4969/1070

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора . 3
Введение 5

РАЗДЕЛ I. ГЕОЛОГИЯ РАЙОНА И МЕСТОРОЖДЕНИЯ 7

Глава 1. **Геология депрессии** 7
Стратиграфия осадочно-вулканогенных пород . 7
Тектоника депрессии 13
Месторождения и рудопроявления . 16

Глава 2. **Геология месторождения** 17
Вмещающие породы 17
Тектонические разрывы 24
Морфология рудных тел и их распределение в пространстве 27

Глава 3. **Геологические условия рудообразования** 30
Время образования месторождения 30
Физико-географические условия периода рудообразования . . . 31
Глубина рудообразования 31
Палеогидродинамическая обстановка в районе во время рудообразования 33

РАЗДЕЛ II. МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ . . 36

Глава 4. **Общие сведения о гидротермальной минерализации** . . 36

Глава 5. **Минералогия урановорудных жил** 44
1. Первая (кальцито-коффинито-настурановая) ассоциация . . 46
Главные минералы первой ассоциации 47
Взаимоотношения между главными минералами 60
Другие минералы первой ассоциации 66
2. Вторая (сульфидно-настурановая) ассоциация 73
3. Взаимоотношения между двумя ассоциациями и общая последовательность минералообразования 79
4. Минералогическая зональность 82

РАЗДЕЛ III. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД . . . 86

Глава 6. **Общие сведения о гидротермальных изменениях вмещающих пород** 86
Стадийность околожильных изменений пород 86
Возрастные взаимоотношения между минералами в ореолах изменения пород 89
Различия между одинаковыми минералами разных стадий изменения пород 91
Формы нахождения породообразующих элементов в гидротермальных растворах 94
Типы метасоматических замещений при гидротермальных изменениях силикатных пород 99

Глава 7. **Изменения пород, связанные с кварцево-полевошпато-гематитовой стадией минерализации** 106
Строение и состав минеральных новообразований 108
Связь перекристаллизации пород с жилами кварцево-полевошпато-гематитовой стадии 114
Физико-химические особенности перекристаллизации пород, связанной с кварцево-полевошпато-гематитовой стадией минерализации 115

Глава 8. **Гидротермальные изменения пород, связанные с альбитовой стадией минерализации** 121

Изменения андезитов и дацитов Первой свиты и гранитов основания депрессии 122
Изменения пород Третьей эффузивно-осадочной свиты . . . 127
Физико-химические особенности гидротермального изменения пород, связанного с альбитовой стадией минерализации 140

Глава 9. **Гидротермальные изменения вмещающих пород, связанные с настурановой стадией минерализации** 150

Метасоматические зоны и характерные для них вторичные минералы 155
Зональность ореолов гидротермального изменения пород, связанного с настурановой стадией 175
Изменения химического состава пород в околожильных ореолах 181
Возрастные соотношения между ореолами изменения пород и жилами настурановой стадии 185
Физико-химические особенности гидротермальных изменений пород, связанных с настурановой стадией 189

РАЗДЕЛ IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ 210

Глава 10. **Некоторые особенности гидротермального процесса в вулканической депрессии** 210

Глава 11. **Состав растворов, переносивших и отлагавших уран** . . 227

Состав газово-жидких включений в минералах 227
Соотношение между некоторыми компонентами рудоносного раствора, определяемые минеральными равновесиями 233
Состав исходного рудоносного раствора 236
Щелочность — кислотность исходного рудоносного раствора . . 239
Окислительно-восстановительный потенциал. Сульфат-сульфидное отношение в рудоносных растворах 243
Формы нахождения главнейших элементов в исходном рудоносном растворе 249

Глава 12. **Факторы, вызывавшие нарушение физико-химических равновесий исходного раствора** 255

Химическое взаимодействие с вмещающей средой 256
Изменение температуры 263
Изменение давления 268

Глава 13. **Механизм отложения урана** 278

Формы переноса урана в исходных растворах 278
Изменение соотношений между растворимыми формами U^{VI} при эволюции состава растворов и их охлаждении 280
Причина отложения урана. Нижняя граница оруденения . . . 282
Исходная концентрация урана в растворах и ее изменение в течение рудного процесса. Две генерации настурана 285
Прекращение выделения урана из растворов. Верхняя граница оруденения 287

Заключение 291
Литература 304