

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ  
им. акад. А.Н. Заварицкого

**А.И. Мальшев**

# **Сера в магматическом рудообразовании**

Екатеринбург  
2004

**Малышев А. И. Сера в магматическом рудообразовании.** Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2004. 189 с.

ISBN 5-94332-039-3

Для эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов определяющее значение имеют фазовые переходы «газ-жидкость». Одним из наиболее интересных компонентов эндогенных флюидов является сера. Так как ее критическая температура попадает в самый центр возможного температурного диапазона магматических расплавов, то в высокотемпературных процессах в зависимости от конкретных *PT*-условий она может находиться как в жидком, так и в газообразном состояниях. Сброс серы во многом определяется «трассой» прохождения флюидов по *PT*-диаграмме устойчивости серы и ее соединений. При пересечении *PT*-условий зон серной отгонки равновесие многих высокотемпературных реакций, протекающих с участием серусодержащих газов, резко смещается в сторону сброса серы в жидкий конденсат. Именно здесь наиболее интенсивно протекают процессы массового сульфидообразования. При изменении *PT*-условий под воздействием высокотемпературных эндогенных флюидов возможны трансформации возникших рудных концентраций из сульфидной формы в оксидную. В работе приведена общая схема молекулярно-химической эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов. Изложены основы концепции серного перехвата в образовании магматических сульфидных и постсульфидных оксидных руд. Рассмотрены молекулярно-химические модели образования соответствующих магматических месторождений. Работа может быть полезна студентам геологических специальностей ВУЗов и широкому кругу специалистов в областях магматической и рудной геологии.

*Отв. редактор*

академик РАН, доктор геол.-мин. наук Коротеев В.А.

*Рецензент*

академик РАН, доктор геол.-мин. наук Юшкин Н.П.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований по Отделению наук о Земле РАН «Генетические особенности и условия формирования крупных и суперкрупных месторождений стратегических видов минерального сырья и проблемы их комплексного освоения».

На задней странице обложки: отложения серы в фумаролах северо-западного склона вулкана Менделеева (фото Рыбина А.В.).

---

# ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемая вниманию читателя работа направлена на решение фундаментальной проблемы рудной геологии, связанной с разработкой физико-химических моделей рудообразования и решением проблем генезиса рудных месторождений. Главная задача, стоящая перед данной работой, – разработка физико-химических моделей образования сульфидных и оксидных магматических рудных месторождений, в основу которых положены представления о физико-химической эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов, и в том числе – особенности поведения флюидной серы в эндогенных процессах. В работе рассматривается лишь те модели рудообразования, которые связаны с наиболее высокотемпературной (магматической) стадией в эволюции эндогенных флюидов. Поэтому данную работу следует рассматривать как начальную стадию исследований, имеющих в качестве конечной цели разработку общей теоретической схемы эндогенного рудообразования на основе представлений о молекулярно-химической эволюции эндогенных флюидов.

На наиболее высокотемпературной стадии эволюции эндогенных флюидов ключевое значение имеют особенности поведения в составе флюида элементарной серы и ее соединений. По своему поведению сера – очень «лукавый» элемент. В высокотемпературных процессах она может никак не проявлять себя, будучи рассредоточенной в незначительных количествах во флюидном потоке, находясь преимущественно в составе серосодержащих газов, но в эволюции эндогенных флюидов обязательно наступает такой момент, когда сера даже при самых незначительных ее концентрациях начинает сбрасываться в высокотемпературный конденсат, образуя зоны серной отгонки. В этих зонах остаточный флюид вынужден фильтроваться сквозь расплав крайне реакционно-способных радикалов серы, отдавая сере все транспортируемые флюидом металлы. Так в зонах серной отгонки осуществляется серный перехват и массовое сульфидообразование. Однако спустя какое-то время условия могут измениться и сера в образовавшихся рудах (или рудных расплавах) начинает интенсивно выноситься и замещаться на кислород из состава высокотемпературных паров воды. При этом существенно может меняться и комплекс металлов, входящих в состав рудных концентраций: халькофильные элементы замещаются и выносятся, сидерофильные – остаются и привносятся. Все это делает возможным высокотемпературный «отжиг» образовавшихся рудных концентраций с переводом последних из сульфидной формы в оксидную. Так кратко можно охарактеризовать суть разрабатываемой автором концепции серного перехвата в эндогенном рудообразовании.

Что касается истории, то первые теоретические представления об образовании руд, как известно, появляются в раннем средневековье в рамках древней арабской философии. В этот период трудами арабских алхимиков возникла ртутно-серная теория состава металлов, согласно которой сера почиталась обязательной составной частью (отцом) всех металлов. В развитии всех предшествующих культур и цивилизаций применительно к минеральному миру господствовали биологические представления – считалось, что руды металлов «рождаются» в земле в прямом смысле этого слова. Ртутно-серная теория была широко распространена среди геологов и горных инженеров средневековой Европы, но, пожалуй, свое предельное развитие получила в трудах М.В. Ломоносова: *«Загоревшись, великое количество серы в земном недре, и расширив тяжкий воздух в пропастях, в лежащую сверху землю оным упират, поднимает и по разным сторонам разным количеством движения разными образы трясения производит; и в тех местах прежде всех прорывается, где найдет меньше сопротивления»* [46, с. 326]. *«Пары, серным и арсеникальным духом противные, ходят и растущую на стенах каменную материю, что из горы выжимается с водою и твердеет, напояют так, что она, получив металлическую светлость, руды имя получает»* [46, с. 336].

С началом бурной научно-технической революции и развитием естествознания ртутно-серная теория была отвергнута как устаревшая и ей на смену пришли сначала школа «нептунистов», положения которой хорошо вписывались в религиозные догматы о всемирном потоке, затем вступившая с ней в противоборство школа «плутонистов». В этом противостоянии внимание исследователей все больше привлекали экспериментальные и теоретические тонкости процесса кристаллизации магм и осаждения минералов из водных растворов, все большее значение придавалось опытным наукам, и в том числе зарождающейся термодинамике. В конечном счете, сера оказалась

---

далеко в стороне от основных направлений развития научной мысли и в современных теориях рудообразования практически не используется.

Во многом благодаря все более широкому использованию термодинамических и статических подходов и методов к концу XX века получило практически безоговорочное признание положение о конвергентности рудных месторождений, согласно которому ни одна из гипотез не сможет полностью и универсально объяснить возникновение всего многообразия руд. Генетические классификации стали все больше соответствовать классификациям ситуационным, в которых основное внимание уделялось составу руд и геологическим обстановкам, с которыми они связаны. При этом нередко суть рудообразующего процесса подменялась формой его проявления. Положение о конвергентности делало возможным предложить для каждой совокупности близких рудообразующих обстановок свой рудообразующий процесс, или даже их группу.

Этот краткий экскурс в историю геологической науки здесь предпринят лишь для того, чтобы показать, что все современные варианты теории рудообразования, в конечном счете, рождены из противостояния «нептунистов» и «плутонистов», от которого и ведут свою историю. Разрабатываемая автором работы концепция серного перехвата, напротив, находится на продолжении вектора развития идей арабских философов, европейских горных инженеров и рудознатцев средневековья и М.В. Ломоносова, вступая в противоречие практически со всеми ныне существующими моделями рудообразования. При этом есть все основания считать, что разрабатываемая схема физико-химической эволюции эндогенных флюидов позволит, вопреки принципу конвергентности, создать единую теорию рудообразования. Разрабатываемые в рамках этой теории физико-химические модели, позволяют четко указать, где, при каких обстоятельствах и, отчасти, даже в каких количественных соотношениях происходит развитие рудообразующих процессов. Тем самым схема эволюции эндогенных флюидов, разработанная на основе молекулярно-химических представлений, приобретает определенное прогнозное значение, что собственно и требуется от теоретических разработок.

Ключевое значение в решении поставленной задачи имеет использование двух оригинальных подходов. Первым из них является молекулярно-химический подход в физико-химическом моделировании. Этот подход в определенной степени противопоставляется общепринятому и широко распространенному термодинамическому подходу в физико-химическом моделировании. Для этого имеются следующие основания. Как известно, существуют два раздела физической науки, изучающие один и тот же круг явлений – термодинамика и молекулярная физика. Термодинамика – аксиоматическая наука, оперирующая макрофункциями и макросостояниями вещества, абстрагируясь от сути протекающих при этом процессов. Поэтому в тех областях, где, во-первых, требуется выявление сути происходящих процессов, и, во-вторых, где непосредственный контроль за условиями протекания каких бы то ни было процессов невозможен, применимость термодинамики резко ограничена. Попытки же вскрыть суть протекающих процессов с использованием термодинамических подходов некорректны исходя из самого определения целей и задач термодинамики как науки. Она для этого не предназначена по определению. В связи с этим широкое, повсеместное и большей частью некорректное использование термодинамики с целью проникнуть в суть эндогенных процессов, по глубокому убеждению автора этих строк, приносит в настоящее время больше вреда, чем пользы. Этим вызван сознательный отказ автора от использования в качестве аргументации каких бы то ни было термодинамических расчетов, равно как и сделанных на их основе теоретических выводов. Молекулярная физика, напротив, исходит из представления об атомно-молекулярном строении вещества и ориентирована именно на отображение сути протекающих процессов. Как показывают наши исследования, возможности молекулярной физики, практически не использующейся в настоящее время в геологических науках, довольно обширны.

Кроме молекулярно-химического подхода в физико-химическом моделировании в работе за основу взят динамический подход в реконструкции рудообразующих процессов. Как правило, при разработке теоретических моделей используется статический подход, в котором приоритет отдается изучению статических геологических объектов в их современном состоянии. При этом возникает следующая последовательность исследований: сбор полевого материала – камеральные и аналитические работы – анализ полученного материала – анализ литературных данных – построение теоретической модели. Статический подход по своей сути является объектно-ориентированным. Однако

---

при всей распространенности статического подхода, он имеет ограничения, т.к. при этом могут теряться определенные сведения о предшествующей эволюции исследуемого объекта.

Здесь уместно напомнить слова забытого классика [93, стр. 16]: *«Разделение природы на ее отдельные части, разделение различных процессов и предметов природы на определенные классы... – все это было основным условием тех исполинских успехов, которые были достигнуты в области познания природы за последние четыреста лет. Но этот же способ изучения оставил нам привычку рассматривать вещи и процессы природы в их обособленности, вне их великой общей связи, и в силу этого – не в движении, а в неподвижном состоянии, не как существенно изменчивые, а как вечно неизменные, не живыми, а мертвыми»*. Автор этой монографии имеет определенный опыт работ по изучению динамики живых природных процессов (изучение процесса извержений вулканов Северной группы Камчатки [49]). Именно этот опыт и стал отправной точкой для проведения данных исследований. Попытку реконструировать и передать восприятие живых рудообразующих процессов можно рассматривать как сверхзадачу работы.

В связи с вышесказанным при построении физико-химической модели эндогенного сульфидного и постсульфидного оксидного рудообразования за основу берется динамический подход, т.е. подход ориентированный на процесс. При использовании динамического подхода предполагается последовательность исследований, прямо противоположная используемой в статическом подходе: построение теоретической модели – контроль и корректировка модели по литературным данным – контроль и корректировка модели в ходе полевого и камерального изучения геологических объектов. В идеале статический и динамический подход должны взаимно дополнять друг друга точно также, как в материалистической диалектике должны друг друга дополнять материалистический и диалектический подходы. Поэтому обширные результаты статического подхода, применявшегося различными исследователями, в данной работе используются на стадии контроля и корректировки моделей по литературным данным.

---

# Часть I. Сера как фактор эндогенного рудообразования

## Глава 1. Физико-химические свойства серы

### Сера в истории человечества

Сера (англ. Sulfur, франц. Sufre, нем. Schwefel) в самородном состоянии, а также в виде сернистых соединений, известна с древнейших времен (за 2000 лет до н. э.). Современное название элемента связано с его цветом – от латинского «sulfur» светло-желтый. Русское название «сера» происходит от санскритского «сира», что также означает светло-желтый; имеется и другое древнерусское название серы «жупель» – сера горячая.

Греческое слово *θειον* означает и «сера» и «божество»; хотя эти два слова не имеют между собой генетической связи. Считают, что слово *θειον* произошло от древнейших слов *dhenes*, *dhuein* – дымить, испускать запах. В древности люди наделяли серу таинственными, сверхъестественными свойствами. Сера считалась произведением сверхчеловеческих существ из мира духов или подземных богов. Ее использовали для религиозно-мистических целей, зажигали при различных церемониях и ритуалах. Как источник тепла при термообработке грешников серу живописуют Новый и Ветхий заветы.

С запахом горящей серы, удушающим действием сернистого газа и отвратительным запахом сероводорода человек познакомился, вероятно, еще в доисторические времена. Сернистый газ – едва ли не первое соединение серы, с которым познакомилась люди. Уже у Гомера (ориентировочно 12-7 вв. до н.э.) описаны «сернистые испарения», смертельное действие выделений горящей серы. *«...Вдруг раздались раскаты грома, и от горного пламени покатались вниз черные серные пары. Все разбежались. Плиний поднялся и, опираясь на двух рабов, думал тоже уйти; но смертоносный пар окружил его со всех сторон, его колени подогнулись, он снова упал и задохнулся»* [69, стр. 27-28]. Так описывается Плинием Младшим гибель одного из величайших ученых древности – Плиния Старшего. Это случилось в 79 году н. э., во время катастрофического извержения Везувия. Тогда подрыхлыми продуктами были полностью погребены Геркуланум, Помпея и некоторые другие города. В Помпее погибло более 2000 человек, останки которых были найдены при раскопках, многие в позах, ясно указывающих на то, что они задохнулись от газов подобно Плинию Старшему.

Одна из причин известности серы – распространенность самородной серы в странах древнейших цивилизаций. Месторождения этого желтого горючего вещества разрабатывались греками и римлянами, особенно в Сицилии, которая вплоть до конца прошлого века славилась в основном серой.

Очень давно сера стала применяться в составе различных горючих смесей для военных целей. Сера, вероятно, входила в состав «греческого огня», наводившего ужас на противников. Около VIII в. китайцы стали использовать ее в пиротехнических смесях, в частности, в смеси типа пороха. Добыча серы значительно увеличилась после того, как был изобретен черный порох. С его введением в Европе началось развитие добычи природной серы, а также разработка способа ее получения из пиритов; последний был распространен в древней Руси. Впервые в литературе он описан у Агриколы. С древнейших времен сера использовалась и для бытовых целей: серой чернили оружие, ее употребляли при изготовлении косметических и лекарственных мазей, ее жгли для отбеливания тканей и для борьбы с насекомыми.

Горючесть серы, легкость, с которой она соединяется с металлами с образованием сульфидов (например, на поверхности кусков металла), объясняют то, что ее считали «принципом горючести» и обязательной составной частью металлических руд. Пресвитер Теофил (X в.) описывает способ окислительного обжига сульфидной медной руды, известный, вероятно, еще в Египте.

---

Большое значение придавал сере М.В. Ломоносов [46, с. 308]: *«Какая горючая материя изобильнее оная из недр земных выходит? Ибо не токмо из челюстей огнедышащих гор отпрыгается и при горячих из земли кипящих ключах и при сухих подземных продушинах в великом множестве собирается, но нет ни единой руды, нет почти ни единого камня, который бы через взаимное с другими трение не дал от себя серного духу и не объявил бы тем ее в себе присутствие... Изобильная сия материя по самой справедливости между минералами первое место имеет, ... и ясными признаками оказывается, что ни один металл без нее не рождается».* Даже из этой краткой цитаты видно, насколько большую роль отводил сере М.В. Ломоносов в образовании рудных месторождений. В следующем разделе этот вопрос будет рассмотрен более подробно.

Элементарную природу серы установил А.Л. Лавуазье (1789) в своих опытах по сжиганию и включил ее в список неметаллических простых тел. В 1822 г. Э. Мичерлих обнаружил аллотропию серы.

В XIX и XX вв. интенсивность практического использования серы стала быстро возрастать, и в настоящее время она является одним из ключевых веществ в химической промышленности. Резко расширилась область ее применения. Произошло увеличение объемов добычи и переработки полезных ископаемых, содержащих серу и ее соединения (природного газа, нефти, угля, руд цветных и черных металлов). Появилась необходимость резкого снижения вредного воздействия серосодержащих промышленных выбросов. Возникли проблемы, связанные с повышением качества промышленной продукции. Все это обусловило повышенный интерес к сере и ее соединениям.

Основной потребитель серы – химическая промышленность: около 50 % добываемой серы идет на производство серной кислоты. Большое количество серы расходуется в резиновой и целлюлозно-бумажной промышленности, вискозном и спичечном производстве, в органическом синтезе (получение сернистых красителей, сероуглерода, искусственных волокон, фармацевтических препаратов, ускорителей вулканизации каучука). Серу применяют при получении различных цементов, замазок, асфальтов, дымного пороха, светящихся составов, бенгальских огней.

В сельском хозяйстве серу широко применяют в виде серного цвета, используя для уничтожения некоторых вредителей растений; серные удобрения повышают морозостойкость растений и злаков.

## **Эволюция представлений о процессах сульфидного рудообразования**

Представления о сульфидном рудообразовании, как составная часть учения о рудных месторождениях, зародилось и развивалось на основе поисково-разведочного дела. Опыт, накапливаемый при поисках и освоении рудных месторождений, и эмпирически устанавливаемые закономерности в строении и пространственном распределении рудных тел с необходимостью приводили к появлению тех или иных представлений о процессах рудообразования. В свою очередь, формирующиеся представления о происхождении руд оказывали мощное воздействие на практику освоения земных недр, повышая эффективность поисковых и разведочно-эксплуатационных работ.

У античных авторов (Аристотеля, Плиния, Страбона) высказывания о рождении минералов встречаются неоднократно. Такие утверждения, по мнению К. Бейли [103], объясняются тем, что при определенных обстоятельствах может происходить медленное образование минерала: например, при доступе воздуха может протекать медленная трансформация сульфидов в сульфаты. Однако Р. Аллэ отмечает [97], что Бейли дает рационалистическое объяснение, тогда как здесь речь идет скорее о суеверии античных рудокопов. В греческом и латинском языках (как и в других, достаточно вспомнить русское «месторождение») часто употребляются слова «рождаться», «рождение» и тому подобные. Даже в середине XVIII в. М.В. Ломоносов в своем «Слове о рождении металлов от трясения земли» задается вопросами о том, *«как металлы в слоях и жилах рождаются»* и *«рождаются ли металлы и ныне беспрестанно, или от создания мира с прочими вещами сотворены»* [46, с. 334].

Аллэ считает, что для древнейших времен употребление слов «рождаться», «рождение» надо понимать буквально и связывать с распространенной не только в Древней Греции и Древнем Риме, но и в других древнейших цивилизациях верой в «рождение» минералов. Минеральные вещества живут, как растения и животные, «растут» и наделяются полом. Деление минералов на «мужские» и «женские» впервые появляется у Теофраста. Но у него эти обозначения традиционные, старые, и, может быть, ассиро-вавилонского происхождения. Некоторые камни даже называются «беременны-

---

ми», имея в виду жеоды в горной породе. Хотя многие авторы употребляли эти слова механически, но, по-видимому, это словоупотребление не было просто метафорическим и восходило к древнейшим временам, когда минеральный мир уподоблялся растительному и животному, когда была биологическая концепция минерального мира.

Ситуация стала меняться в раннем средневековье. В 950 г. китайский ученый Ли Си-цин завершил работу над книгой о минералах, растениях и животных. Большое значение для своего времени и многих последующих поколений имели труды мусульманских ученых Средней Азии и Азербайджана: Ибн-Сины, или Авиценны («Книга исцеления», 1023 г.), Аль-Бируни («Собрание сведений о познании драгоценных металлов», 1048 г.), Мухаммеда Насирэддина (1201-1274), или Туси («Ученье о минералах»). Появление этих работ тесно связано с развитием арабской культуры. В VII-X вв. для всего огромного региона от Индии до Испании языком международного общения стал арабский. Бурный расцвет ремесел сопровождался развитием горных промыслов. Увеличилась добыча золота, серебра, цветных металлов, драгоценных и поделочных камней. Особым спросом пользовалось оружие из знаменитой дамасской стали.

В этот период развития горных промыслов и открытия новых технологий трудами арабских алхимиков возникла ртутно-серная теория состава металлов, согласно которой сера почиталась обязательной составной частью (отцом) всех металлов. Фактическую основу для этой теории дали хорошо известные с древнейших времен наблюдения, что сульфидные руды при прокаливании выделяют серные пары. Впервые эта теория фигурирует в сочинениях арабских алхимиков VIII-IX вв. Одним из ее основателей был крупный арабский ученый Джабир ибн-Хайян (латинизированное имя – Гебер; ок. 721 – ок. 815). Более полное развитие, в приложении к алхимическим операциям, она получила в сочинениях европейских средневековых алхимиков начиная с Бэкона (XIII в.). Во всех этих сочинениях ртути и сере приписывалась родительская роль при образовании металлов. Ртуть (меркурий) считалась матерью всех металлов, сера (сульфур) – их отцом. Нередко ртуть именовали душой (Anima), а серу – духом (Spiritus) металлов. Легендарный алхимик Василий Валентин<sup>1</sup>, живший в XV в., усовершенствовал ртутно-серную теорию, добавив к сере и ртути третье вещество – соль, которую стали называть телом (Corpus) металлов. Таким образом, возникла теория трех начал или трех принципов (tria prima или tria principia) алхимиков, а позднее «принцип горючести» явился основой теории флогистона.

С поздним средневековьем – эпохой Возрождения связано начало бурной научно-технической революции. Большие успехи были достигнуты в горном деле и металлургии. Среди исследователей месторождений полезных ископаемых этой эпохи выдающейся фигурой был Агрикола. Под этим псевдонимом скрывался Георгий Бауэр, филолог и врач по образованию, живший с 1494 по 1555 г. в Центральной Европе, изучавший месторождения, горное дело и металлургию рудных гор и оставивший в начале XVI в. ценное описание условий разработки полезных ископаемых.

У Георгия Агриколы, как и у многих мыслителей разных времен и народов, большой интерес вызывал подземный огонь, который люди наблюдали при извержениях вулканов. Агрикола считал, что столкновение веществ, сжатых внутри Земли, может давать огонь, как столкновение облаков вызывает молнии. От этого под землей воспламеняются такие вещества, как сера. Однако он не соглашался с мнением алхимиков, считавших, что металлы состоят из серы и ртути, т.к. он утверждал, что ртуть есть самостоятельный металл.

Агрикола придерживался взгляда, что образование камней происходит из расплавленных неразстворимых веществ под длительным действием тепла. Жилы могут возникать в процессе формирования гор, когда одни вещества, плавясь, образуют камни, другие же, оставаясь жидкими, образуют в земле щели. Кроме того, трещины и щели в земле могли образовываться под влиянием размывающего действия подземных вод.

По мнению Агриколы, возникновение подземных вод произошло в результате, во-первых, пропитывания земной поверхности атмосферными водами, а во-вторых, благодаря сгущению паров.

---

<sup>1</sup> Есть вероятность, что в действительности под этим псевдонимом скрывались химики, издавшие в Лейпциге в 1599-1604 гг. ряд книг.

---

Пары образуются при проникновении поверхностных вод на большую глубину в недра Земли под влиянием подземного тепла, получаемого от горения там «битума».

С течением времени трещины и щели заполняются землей, отвердевшими растворами, камнями, металлами и различными веществами. Все эти вещества образовались путем оседания из воды и растворов, протекающих по этим щелям (соков земли). Для полного понимания взглядов Агриколы необходимо подчеркнуть, что слово растворы он использует в более широком смысле по сравнению с современным, включая в это понятие расплавы и сплавы [92, с.64].

Если Георгий Бауэр был ученым-практиком, то другой крупнейший мыслитель средневековья Рене Декарт, проживавший в Голландии в XVII в. (1596-1650), затронул проблемы рудообразования, исходя из своих философско-космогонических построений. По его мнению, Земля это не что иное, как остывающая звезда с раскаленным ядром. Часть образовавшейся при остывании воды до сих пор остается под материками и особенно под горами, под которыми также сохранился отчасти и воздух. Кроме паров, поднимающихся из воды, из недр Земли выходит большое количество летучих, принимающих участие в переносе металлов. Остывающее раскаленное ядро Земли покрыто внутренней (первичной) корой, состоящей из очень тяжелых веществ. Она насыщена металлами и дает начало жилам металлических минералов, пронизывающих уже остывшую оболочку Земли. Эти жильные минералы выносятся в виде возгонов под воздействием внутреннего тепла Земли и отлагаются по трещинам в зоне остывания.

Накапливающийся в ходе интенсивного освоения недр фактический материал все больше нуждался в определенном теоретическом осмыслении и обобщении. Поэтому наступивший XVIII век ознаменовал рождение теории образования рудных месторождений. В 1725 г. немецкий ученый И. Генкель в работе «Пиритология» объяснил образование металлоносных жил отложением из паров, образованных брожением в земной коре. Его соотечественник К.Ф. Циммерман в 1746 г. впервые высказал идею, что рудные жилы произошли за счет изменения вмещающих пород, из которых подземные воды выщелачивали металлы и откладывали их в трещинах. В 1753 г. преподаватель минералогии в Берлине И.Г. Леман утверждал, что рудные жилы отложены в трещинах парами, прорывающимися из недр Земли. Леман сравнивал рудные жилы с ветвями дерева, растущего из глубин Земли.

Среди исследователей середины XVIII в., прежде всего, следует отметить выдающегося русского ученого-естествоиспытателя Михаила Васильевича Ломоносова (1711-1765). Наиболее полное представление М.В. Ломоносова о происхождении рудных месторождений изложены в двух его трактатах «Слово о рождении металлов от трясения Земли» (1757 г.) и «О слоях земных» (1763 г.) [46].

Многочисленный ряд известных к тому времени примеров вулканической деятельности наводит Ломоносова на мысль о том, что в недрах Земли продолжается, то затухающий, то вновь возобновляющийся, подземный пожар. И именно с этим пожаром связано образование трещин, а следовательно, и жил, в земной поверхности. Вторая группа наблюдаемых фактов, на которую опирается Ломоносов в своих логических построениях, связана с природными проявлениями серы, ее распространенностью и ее особенностями. Среди этих фактов следующие:

- 1) тесная связь серы с металлами в рудных жилах;
- 2) тесная связь серы с вулканическими явлениями;
- 3) высокая горючесть серы.

Отсюда Ломоносов делает вполне логичный и обоснованный для того уровня знаний вывод о бушующем в недрах Земли гигантском пожаре (см. цитату на стр. 3), основным горючим веществом которого является сера. Вулканизм, по мнению Ломоносова, представляет собой лишь поверхностное проявление этого гигантского пожара: *«Третье сего показание находим в долговременном отрывании дыму и пламени из вершин самых высоких гор, которые обыкновенно напрасно зовутся горящими, ибо суть не что иное, как трубы или отдушины, коими выходит пожара излишество»* [46, с. 582].

Заполнение жил, по мнению М.В. Ломоносова, происходит двумя способами. Во-первых, предусматривается перенос минерального вещества просачивающимися с поверхности водами: *«дождевая вода сквозь внутренности горы процеживается и распущенные в ней минералы несет*

---

с собою, и в оные расселины выжиманием или капанием вступает; каменную материю в них оставляет таким количеством, что в несколько времени наполняет все оные полости» [46, с. 332]. Перенос минерального вещества в растворенном состоянии предусматривается в основном для жильных минералов (кварц, кремень, шпат), но не исключается возможность частичного переотложения таким способом и рудного материала. Подтверждение такому представлению он видит в том, что в старых заброшенных рудниках «горные подпоры» (крепи) и инструменты, «кои из стари в них оставлены, заросли накипью, рудами и другими минералами». Однако первичное «рождение самих металлов» в жилах рассматривается М.В. Ломоносовым как результат взаимодействия паров, «серным и арсеникальным духом противных», с «растущей на стенах каменной материей, что из горы выжимается с водою и твердеет» (см. цитату на стр. 3).

Ломоносов придерживался распространенного в XVIII в. взгляда, что металлы состоят из земли или стекла (окислов) и горючей материи, являющейся составной частью серы: «о тончайшей горючей, также и о кислой материи нет сомнения, что от разрушенной подземным огнем серы разделяются» [46, с. 342]. По этим взглядам М.В. Ломоносова можно судить, насколько сильно было в те времена влияние арабской философии («сера – отец металлов») в Европе, в частности, в Саксонии, где молодой Ломоносов проходил стажировку по горной науке. Однако надо отдать должное – это влияние сохранялось на протяжении многих веков во многом благодаря богатейшему наблюдательному материалу, накопленному многими поколениями естествоиспытателей древности.

В 1770 г. в Германии была издана книга К.Т. Делиуса «Рассуждение о происхождении гор и находящихся в них рудных жил». В ней Делиус, развивая идеи К.Ф. Циммермана о происхождении рудных жил, относил образование трещин за счет «высыхания и последующего смачивания» горных пород. Выполнение образовавшихся трещин минеральным веществом происходило из атмосферных вод, просачивавшихся через горные породы, растворявших минералы и переносивших их в виде раствора. В. Прайс в 1778 г. развил эту идею и утверждал, что минеральное вещество осаждается в трещинах из водных растворов.

Формирующаяся теория водного образования поверхности Земли, получившая впоследствии название непутизма, была в то время очень привлекательна, так как, не нарушая рамок церковной идеологии о Всемирном потопе, позволяла стройно и логично объяснить многие закономерности залегания горных пород и решить ряд накопившихся стратиграфических проблем.

В свете этой концепции рудные жилы рассматривались как трещины, заполненные продуктами химического осаждения из Всемирного океана. Глава школы непутистов А.Г. Вернер (1749-1817) в своей работе «Новая теория образования жил» утверждал: «Суммируя наши современные знания, мы можем с уверенностью заключить, что флэцевые и первозданные горы сложены толщами химических и механических осадков, последовательно выпадавших из воды, покрывавшей Землю. Мы уверены также в том, что ископаемые (т.е. минералы), которые слагают слои и толщи горных массивов, были растворены в этих первичных водах и выделились из них; следовательно, металлы и минералы, встречающиеся как в первичных горных породах, так и в напластованиях флэцевых гор, также содержались в этом универсальном растворе и образовались из него путем химического осаждения. Более того, мы уверены и в том, что в различные эпохи из него выделялись различные ископаемые: в одни эпохи – землистые, в другие – металлические минералы, в третьи – какие-то другие ископаемые. Мы умеем также по расположению этих ископаемых, залегающих друг над другом, с высокой точностью определять, какие из осадков древнее, а какие моложе» (приведено по [91]).

Важно подчеркнуть, что в работах Вернера основной упор делался именно на «современные знания». По сути, это был дерзкий бунт против философии и алхимии средневековья. Однако этот бунт привел Вернера на позиции отрицания не только опыта, наблюдений и выводов предшествующих поколений, но и исследований своих современников – преимущественно итальянских и французских геологов, занимавшихся исследованиями вулканизма и придававших большое значение этому явлению в развитии Земли.

Оппозицию учению Вернера составила школа плутонов, у истоков которой находился Дж. Геттон (1726-1797). Формирование рудных жил он связывал с внутренними процессами Земли, считая, что они образованы различными магматическими расплавами – кремнистыми и

---

---

сернистыми. Среди отдельных ученых этой школы пользовалось большим вниманием предположение Р. Декарта об образовании рудных жил путем выноса материала из подкоровых оболочек Земли и отложении его в трещинах пород. В частности, в 1788 г. Ф. Берольдинген считал, что образование ртутных (киноварь) месторождений объясняется сублимацией (пневматолизом) от расплавленных пород, скрытых в недрах Земли.

Вторая половина XVIII в. и первая половина XIX в. протекали под знаком борьбы нептоунистов и плутонистов. Но постепенно эта борьба сглаживалась. Крайние гипотезы, претендующие на универсальное объяснение генезиса всех месторождений внутренними или внешними геологическими процессами, были оставлены, а дискуссии о происхождении стали локализоваться вокруг отдельных более или менее узких, хотя и важных, групп полезных ископаемых. Развернувшаяся дискуссия была, безусловно, полезна как для геологии в целом, так и для изучения сульфидных месторождений. В поисках аргументов были выполнены детальные исследования, получены новые факты. Все это вместе с достижениями других естественных наук позволило отбросить как устаревшие многие догматы средневековой философии. И вместе с ними были отброшены представления о важнейшей роли серы в формировании сульфидных руд.

К концу 30-х годов XIX в. сформировался широкий спектр точек зрения на генезис рудных жил. Он выглядел следующим образом [31]:

- 1) теория единовременного образования жил с вмещающими породами (Шталь, Циммерман, Шарпантье, Требра);
- 2) латераль-секреционная теория – жилы выполняют трещины за счет выщелачивания материала из боковых пород (Делиус, Герхард, Лазиус);
- 3) теория нисходящих вод – выполнение трещин материалом, пришедшим сверху;
- 4) группа теорий, предполагавших выполнение трещин материалом, поступившим снизу:
  - а) инфильтрационная теория – минерал привносился минерализованными водами (к этим взглядам близок Лазиус);
  - б) сублимационная теория – материал привносится в парообразном состоянии посредством сублимации (Бехер, Лейман);
  - в) инъекционная теория – огненно-жидкая инъекция магмы в трещины, разделяемая многими геологами после Геттона.

Широких взглядов на генезис руд придерживался Б. Котта. Он являлся одним из пропагандистов теории образования рудных жил из восходящих горячих растворов. Вместе с тем он допускал и другие типы процессов в образовании рудных месторождений, считая, что месторождения могут быть весьма многообразны, и было бы неправильно ограничивать объяснение их генезиса какой-либо одной теорией.

К концу первой половины XIX в. относится окончательное формирование гидротермальной теории формирования рудных жил. К представлению о возникновении руд из горячих водных растворов и эманаций приводили не только данные о тесной связи руд с изверженными породами, но и наблюдения над эксгаляциями вулканов и данные о минералообразовании в горячих источниках. Поэтому, хотя автором гидротермальной гипотезы принято считать Эли де Бомона, у него были многочисленные предшественники. Славу Эли де Бомону, как автору гидротермальной гипотезы формирования рудных месторождений, принесла публикация в 1847 г. работы «Заметки об эманациях вулканических и металлоносных». В этой работе он как бы соединил положительное начало гипотезы Вернера о роли растворов в заполнении жил и идеи Геттона о глубинном источнике рудных месторождений, при этом главную роль в рудообразующих процессах он отводил водным растворам.

Таким образом, к концу 50-х годов XIX в. определились основные направления науки о рудных месторождениях. В дальнейшем происходило их развитие, иногда с частичным или даже полным возвратом к ранее высказанным представлениям. Вторая половина XIX в. ознаменовалась борьбой сторонников латераль-секреционной и гидротермальной гипотез.

В 1859 г. упоминавшийся выше Б. Котта издал капитальный труд «Учение о рудных месторождениях». В нем он отмечал, что еще недостаточно накоплено данных для создания единой теории

---

---

рудных месторождений. Более того, такая теория, по его мнению, вообще невозможна, поскольку сами месторождения могут образовываться различными путями: путем сублимации, путем магматических инъекций и путем замещения пород. Когда возрождает идеи Эли де Бомона о возможно длительном формировании жил, отлагающихся из водных растворов, и подчеркивает, что некоторые месторождения могут быть образованы в результате наложения различных процессов. Когда не был чужд и идее заимствования вещества из боковых пород, и в целом можно сказать, что его теория имела компромиссный характер, пытаясь на основе строго подхода к фактам примирить противоборствующие направления. С аналогичных позиций исходил и А. Гроддек, опубликовавший в 1789 г. в Германии свое «Учение о рудных месторождениях».

На этом фоне резким диссонансом выделяются работы Ф. Зандбергера 1877, 1883 гг. и др. Развивая идеи, ранее высказанные Г. Бишофом, отчасти А. Добре и другими, Зандбергер пришел к полному отрицанию связи жильных месторождений с изверженными породами и к представлениям о заимствовании металлов из вмещающих пород. Это был самый последовательный и крайний сторонник латераль-секреционной гипотезы, с именем которого ее обычно связывают.

С резким опровержением взглядов Зандбергера выступил Ф. Пошепный. Он изучал те же месторождения, что и Зандбергер, но пришел к противоположным выводам. Его возражения в общих чертах сводились к следующему: 1) с позиций латераль-секреционной гипотезы невозможно объяснить проявление рудных жил в известняках, где никакое заимствование металлов невозможно; 2) растворы, скорее всего, имеют восходящее движение, а не стягиваются по направлению к трещинам; 3) как показывают наблюдения в рудниках, сами трещины не бывают зияющими; 4) установленные в слюдах и других силикатных минералах примеси рудных элементов на самом деле привнесены в породу последующими растворами, а не являются первичными. Последнее утверждение представляло собой решающий аргумент против теории Зандбергера. Пошепный широко смотрел на проблему генезиса рудных месторождений и признавал возможность проявления различных рудообразующих процессов. Однако непосредственный источник металлов он видел в глубинных оболочках земной коры – в барисфере.

В России в это время высказывались и оригинальные гипотезы о природе рудоносной среды. Так, горный инженер Б.А. Крат (1892-1893), изучая руды Зырянского полиметаллического месторождения на Алтае и отмечая в них текстуры течения, высказал предположение об образовании руд из вязкой рудной магмы. О непосредственном переходе гранитного расплава в высокотемпературный кремнисто-водный раствор говорил Н.К. Высоцкий (1900) на основании изучения золотокварцевых жил Урала.

Если вопрос о генезисе жильных месторождений разрешался в столь острых дискуссиях, то по вопросу о происхождении собственно магматических месторождений почти не было споров. Магматические месторождения скандинавских руд (титаномагнетитовые, магнетитовые, сульфидные медно-никелевые) в конце XIX в. изучал И. Фогт. Он последовательно разбирал вопрос о происхождении рудных обособлений в основных магмах путем ликвации и магматической дифференциации и описывал разнообразные месторождения, включая сульфидные месторождения медно-никелевых руд, связанные также с основными магмами. Магматическое происхождение он приписывал и некоторым месторождениям, которые сейчас называются медно-колчеданными. Однако он допускал и гидротермальное образование определенной группы сульфидных жил на примере Урала.

XIX в. завершился в основном господством гидротермальной теории генезиса жильных месторождений. Тем не менее, данные, полученные сторонниками латераль-секреционной гипотезы, оставили свой след и наложили отпечаток на дальнейшее развитие науки, привлекая внимание исследователей также и к вмещающим породам, в которых развивался рудный процесс.

Одним из ведущих геологов на рубеже двух веков был уже упоминавшийся француз Делоне. Важную роль в образовании месторождений и выносе металлов из магмы Делоне приписывает минерализаторам (хлор, фосфор, сера, сурьма, мышьяк, теллур) и парам воды. Источниками металлов, по его мнению, служат центральное ядро и внутренняя оболочка Земли. Из этого он делает вывод, что месторождения как собственно магматические, так и гидротермальные, аналогично магматическим породам, имеют глубинное происхождение.

---

В 1904 г. Ч.Р. Ван-Хайз высказывает мнение, что сульфиды тяжелых металлов образуются только из восходящих растворов или в тех месторождениях, где восходящие растворы сочетаются с нисходящими. Последние принимают участие в образовании зоны окисления и вторичного сульфидного обогащения. Подчеркивая роль магматических процессов в оруденении, он указывает, что смена типов минерализации от магматических сегрегаций к газовым эманациям, а затем к водным растворам, происходит по мере понижения температуры в направлении к поверхности. Ван-Хайз также считает, что месторождения могут быть сложными и являться результатом наложения различных процессов.

В 1905 г. В. Линдгрэн выступил со своей теорией образования месторождений. В основу классификации Линдгрена положены физико-химические условия – температура и давление, изменение которых, по его мнению, зависит в основном от глубины образования месторождений. Его взгляды вскоре стал разделять и В. Эммонс. Они считали источником рудного вещества уже не глубинные оболочки Земли, а непосредственно магматические породы в районах месторождения, появление же рудоносных растворов связывали с их дифференциацией.

Одновременно накапливался и фактический материал относительно закономерностей распределения рудных месторождений вокруг массивов изверженных пород, и уже в 1908 г. Спёрром была высказана идея о зональном распределении металлов с последовательной их сменой от более высокотемпературных к низкотемпературным: олово – вольфрам – молибден; золото; медь; пирит – арсенопирит; цинк; свинец; мышьяк. В дальнейшем (1924, 1936 гг. и др.) теорию зональности развил В. Эммонс. По его мнению все металлы располагаются по направлению от интрузива к периферии и вверх от него в следующем порядке: золото, олово, вольфрам, медь, цинк, свинец, серебро, сурьма, ртуть. Сами батолиты Эммонс считает многофазными и связывает с разными их фазами различные месторождения.

О прерывистом поступлении растворов в периоды активизации трещинообразования ранее говорили в 1925 г. Г. Берг и в 1929 г. Хьюлин. Впоследствии с аналогичными взглядами выступил С.С. Смирнов, который вместо зональности околобатолитовой развил идею о зональности пульсационной. Эта зональность им рассматривалась как следствие прерывистого поступления минерализующих растворов от активного их источника. В дальнейшем наметилось сближение двух противоположных концепций. Наряду с существенным значением пульсационной зональности многие авторы принимают и зональность отложения, связанную с постепенным изменением температуры и давления в растворах, удаляющихся от активного источника рудоносных растворов.

В 1923 г. с концепцией рудных магм выступил Дж. Спёрр. Он полагал, что рудные жилы в большинстве своем образуются из концентрированных гелеподобных масс, которые он называет рудными магмами, возникающими за счет вещества глубинных оболочек Земли. Другую крайность составило направление, последователи которого рассматривали вопрос о возможности осадочных концентраций различных металлов. В частности, широкое развитие в середине XX века получила идея заимствования металлов из осадков изверженными породами (А.П. Никольский, М.М. Константинов, И.Я. Некрасов, В.Л. Барсуков). В свете этих идей американец Салливан (1948, 1956) допускает, что металлы, привнесенные вулканической деятельностью, могли концентрироваться в качестве промежуточной стадии в осадках. Различное поведение элементов, по его мнению, зависит в значительной мере от их геохимических особенностей, в основном, от способности изоморфно замещать пороодообразующие элементы.

Во второй половине XX века еще больше усилилась тенденция локализации дискуссий о генезисе руд вокруг отдельных все более узких групп полезных ископаемых. Исследователи рудных месторождений окончательно пришли к мнению, что рудные месторождения могут возникать при разных условиях и путем различных процессов. Суть положения о конвергентности рудных месторождений, получившего к концу XX века безоговорочное признание, сводится к следующей точке зрения: *«Очевидно, что, имея такую сложную и разнородную систему, как рудообразование, следует избегать крайностей и не добиваться монопольного значения той или иной гипотезы, потому что ни одна из них не сможет<sup>1</sup> полностью и универсально объяснить возникновение всего многообразия руд»* [31, с.285].

Однако развитие и все большая детализация генетических классификаций под влиянием представлений о конвергентности рудных месторождений стали приводить к отрицательным последствиям. Гене-

---

<sup>1</sup> Подчеркнуто мною – А. М.

---

тические классификации стали все больше соответствовать классификациям ситуационным, в которых основное внимание уделялось составу руд и геологическим обстановкам, с которыми они связаны. Другими словами, суть рудообразующего процесса подменялась формой его проявления. Положение о конвергентности делало возможным предложить для каждой совокупности близких рудообразующих обстановок свой рудообразующий процесс, или даже их группу. Естественно, что при таком подходе терялись (или попросту отбрасывались) аргументы и факты, способные связать представления о рудообразующих процессах в единое целое и тем самым создать полноценную теорию рудообразования.

В частности, сульфидные месторождения, генетически связанные с высокотемпературными эндогенными процессами, оказались разобщенными как в существующих классификациях, так и в ходе обсуждения процессов, приведших к их формированию. Например, в сводной генетической классификации месторождений полезных ископаемых В.И. Смирнова [80] сульфидные месторождения в пределах эндогенной серии попали в четыре различные группы. Сульфидные медно-никелевые месторождения в основных и ультраосновных магматических породах входят в класс ликвационных месторождений в составе магматической группы. Сульфидные месторождения меди в приконтактовой зоне гранодиоритов, плагиогранитов и плагиосиенитов относятся к группе скарновых месторождений. В гидротермальной группе сульфидные руды составляют сульфидный подкласс плутогенного класса месторождений, а также большей частью представляют вулканогенный и амагматогенный (телетермальный) классы месторождений. Наконец, сульфидные руды в полном объеме составляют колчеданную группу месторождений полезных ископаемых.

В связи с вышесказанным существующие теоретические обобщения и предположения о генезисе сульфидных руд оказались связанными с отдельными группами месторождений. Их анализ будет продолжен во второй части работы при рассмотрении соответствующих месторождений. Здесь же мы попробуем не согласиться с принципом конвергентности в формировании эндогенных сульфидных месторождений, включая вышеприведенную цитату. В данной работе мы постараемся показать, что эти месторождения, формально разобщенные по составу и геологическим обстановкам локализации, в действительности едины по сути рудообразующего процесса. И эта единая суть сульфидного рудообразования определяется особенностями физико-химических свойств элементарной серы. Особенности поведения серы, как составной части высокотемпературных магматических и постмагматических флюидов, определяют возможность появления на пути движения флюидных потоков зон отгонки серы в жидкую фазу. Сжиженная и высокотемпературная сера является чрезвычайно мощным окислителем, поэтому именно в зонах высокотемпературной серной отгонки происходит интенсивный перехват металлов, транспортируемых потоком летучих, и протекают мощные процессы сульфидообразования. Локализация зон серной отгонки и сульфидообразования при различных температурах и в различных геологических обстановках определяет по форме и содержанию весь спектр эндогенных сульфидных месторождений. Другими словами, представлениям о конвергентности сульфидного рудообразования мы постараемся противопоставить концепцию серного перехвата в формировании сульфидных месторождений.

## **Свойства серы**

Обширные сведения о физико-химических свойствах элементарной серы содержатся в справочных изданиях, например [44, 63, 78, 85, 89]. В данном разделе приводятся лишь те ее свойства, которые необходимы при рассмотрении особенностей поведения серы в высокотемпературных эндогенных процессах.

### **Физические свойства**

Сера – элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 16 и атомной массой 32.06. В природе сера встречается в виде четырех изотопов  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  и  $^{36}\text{S}$ . Распространенность каждого из них равна соответственно: 95.018, 0.750, 4.215 и 0.017%. Во внешнем электронном слое серы в невозбужденном состоянии присутствуют два неспаренных электрона (рис. 1), за счет которых могут формироваться две ковалентные связи. Однако сера, как элемент третьего периода, имеет во внешнем электронном слое  $d$ -подуровень, на который при возбуждении могут переходить  $s$ - и  $p$ -электроны. Поэтому атом серы может переходить в возбужденные состояния и

участвовать в образовании не только двух, как у кислорода, но также четырех или шести ковалентных связей. При этом увеличение числа создаваемых ковалентных связей сопровождается выделением большого количества энергии, чем затрачивается на перевод атома в возбужденное состояние.

Геометрия двухвалентной связи —S—S—S—S— определяется отталкиванием между электронными парами на ближайших атомах. При этом ковалентные связи у каждого атома серы образуют угол  $105^\circ$ , а двугранный угол между двумя смежными парами серы составляет  $85.3^\circ$ . Атомы серы могут образовывать циклические молекулы и неразветвленные цепи, число атомов, образующих молекулу, колеблется в зависимости от условий и может достигать  $10^6$ . В табл. 1 приведены обнаруженные формы молекулярной серы.

Экспериментальные данные и теоретические расчеты показывают, что все молекулы  $S_n$  ( $6 \leq n \leq 12$ ) могут существовать в виде колец во всех фазах. Наиболее устойчивыми являются циклооктосера  $S_8$ , циклодекасаера  $S_{12}$ , циклогексасера  $S_6$ . В кристаллическом состоянии, а также в расплаве при температуре ниже  $159^\circ\text{C}$  молекулы серы представлены циклооктасерой и имеют форму замкнутого сморщенного кольца (короны) содержащего 8 атомов серы (рис. 2). Структура циклооктасеры характеризуется поворотным углом вращения, равным  $90^\circ$  (что соответствует минимальной энергии вращения вокруг S—S-связи) и, следовательно, минимальной энергией напряжения кольца. Поэтому циклооктасера является наиболее стабильной из всех известных кольцевых структур серы. В молекуле циклооктасеры расстояния между атомами относительно любого атома, принятого за источник, составляет для двух ближайших атомов  $0.207 \text{ нм}$ , для двух —  $0.330$ , еще для двух —  $0.442$  и для самого дальнего атома —  $0.466 \text{ нм}$ .

В природе сера встречается в виде скоплений хрупких кристаллов желтого цвета или натечных масс с аморфной или скрытокристаллической структурой. Модификации серы имеют различную плотность. При  $20^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении плотность ромбической серы составляет  $2070 \text{ кг/м}^3$ , моноклинной —  $1957 \text{ кг/м}^3$ , полимерной —  $1920 \text{ кг/м}^3$ . Плотность жидкой серы меняется с  $1810$  до  $1600 \text{ кг/м}^3$  при повышении температуры от  $120$  до  $444.6^\circ\text{C}$ . Это связано с перегруппировкой атомов серы в молекулах и образованием молекул с меньшим числом атомов.

Природная кристаллическая сера встречается в виде трех кристаллических модификаций циклооктасеры: ромбической  $\alpha$ -серы и моноклинных  $\beta$ -серы и  $\gamma$ -серы. Все три формы — молекулярные кристаллы, отличающиеся друг от друга числом циклических молекул  $S_8$  в элементарной ячейке.

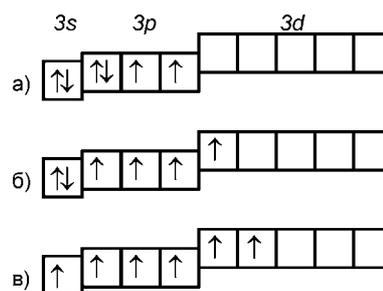


Рис. 1. Структура внешнего электронного слоя серы в невозбужденном (а) и возбужденных (б, в) состояниях.

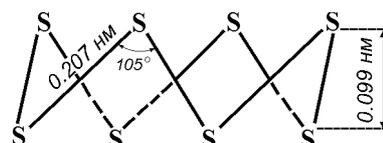


Рис. 2. Строение молекулы серы  $S_8$ .

Табл. 1. Известные молекулярные формы серы в твердом (т), жидком (ж) и газообразном (г) состоянии и их энергия связи [89]

Число атомов в молекуле	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	18	20	Полимерные молекулы
Цепь	г	г	ж, г	ж, (г)	ж, (г)										(т), ж
Цикл			(г)	(г)	(т), (г)	т, (ж), г	т, (ж), г	т, ж, г	т, (ж), г	т, (ж), г	т, (ж), г	т, (ж), г	т	т	(т), (ж)
Энергия связи, эВ		4.37	2.42	2.52	2.60	2.73		2.74				2.74	2.74	2.74	

Примечание. Скобки указывают на то, что структура точно не установлена

---

Наиболее устойчивой при нормальных условиях является ромбическая форма циклооктасеры ( $\alpha$ -сера). Элементарная ячейка ее кристаллов состоит из 16-ти молекул  $S_8$ . Кристаллы  $\alpha$ -серы имеют несовершенную спайность, жирный на изломе и алмазный на гранях блеск. Обычно они небольшие – от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Более крупные кристаллы встречаются редко. В зависимости от наличия примесей цвет их изменяется от желтого до желто-бурого, коричневого, почти черного. Природная сера при нормальных условиях практически полностью состоит из  $\alpha$ -серы.

Элементарная ячейка кристаллов моноклинной  $\beta$ -серы состоит из шести молекул  $S_8$ . Она имеет более бледную желтую окраску, чем ромбическая. Как и все кристаллы моноклинной сингонии кристаллы  $\beta$ -серы легко растут преимущественно в одном направлении, поэтому имеют игольчатую форму. Обычно они мутны, непрозрачны, что связано с переходом  $\beta$ -серы в ее  $\alpha$ -модификацию. Кристаллы моноклинной серы легко увидеть, если расплавленную серу частично закристаллизовать и затем слить жидкую фазу. При комнатной температуре образовавшиеся иглы сохраняют свою форму, но постепенно превращаются в конгломерат микроскопических кристалликов  $\alpha$ -серы.

Третьей, крайне редко встречающейся в природе, кристаллической модификацией циклооктасеры является моноклинная  $\gamma$ -сера. Ее элементарная ячейка состоит из четырех молекул  $S_8$ . Как правило, она представлена светло-желтыми игольчатыми кристаллами.

Расплав серы вблизи тройной точки состоит в основном из восьмиатомных циклических коронообразных молекул. Жидкую серу, состоящую только из таких молекул, изображают как  $S_\lambda$ . В расплаве  $S_\lambda$  всегда содержится некоторое количество молекул серы  $S_\pi$ , природа которой окончательно не установлена. По одним данным,  $S_\pi$  представляет собой смесь циклических молекул с числом атомов от 6 до 12. В то же время существует точка зрения, что  $S_\pi$  является геометрическим комформером молекул  $S_8$ .  $S_\pi$  ведет себя по отношению к  $S_\lambda$  как примесь и вызывает понижение ее точки кристаллизации. В расплаве серы протекает обратимая реакция перехода аллотропов серы  $S_\lambda \leftrightarrow S_\pi$ , а в твердой фазе – необратимая реакция  $S_\pi \rightarrow S_\lambda$ .

При  $120^\circ\text{C}$  вязкость чистой серы составляет  $0.011 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . С увеличением температуры вязкость жидкой серы вначале уменьшается, достигая минимума при  $155^\circ\text{C}$  –  $0.0065 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Начиная с  $158^\circ\text{C}$ , жидкая сера буреет, вязкость ее увеличивается и при  $187^\circ\text{C}$  достигает максимального значения –  $93.3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . В этом состоянии жидкая сера практически полностью теряет текучесть. При дальнейшем повышении температуры вязкость серы снижается и при  $400^\circ\text{C}$  она снова становится легкоподвижной ( $0.16 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ).

Указанные переходы вязкости серы обусловлены изменением строения ее молекул: в интервале  $120$ - $155^\circ\text{C}$  жидкая сера состоит из восьмиатомных кольцевых молекул, которые при  $155$ - $160^\circ\text{C}$  начинают разрываться, переходя в открытые цепи. При температуре  $160^\circ\text{C}$  происходит интенсивное образование полимерных цепочек серы, что и обуславливает повышение вязкости расплава. Дальнейшее нагревание выше  $190^\circ\text{C}$  ведет к уменьшению средней длины таких цепей. Изменение атомной структуры приводит к вышеуказанным изменениям внешнего вида жидкой серы.

Расплавы элементарной серы содержат практически все аллотропные формы. Соотношение этих структур в расплаве определяется в основном его температурой. Так, в расплавах при температуре  $150^\circ\text{C}$  содержится 14-20% колец со средним числом атомов 17.6, а при температуре  $160^\circ\text{C}$  – 23-30%. Содержание полимерной серы в расплаве становится заметным при температуре выше  $159^\circ\text{C}$ , достигая максимального значения при  $230$ - $320^\circ\text{C}$  (30-40%). Это ведет к тому, что свойства того или иного образца элементарной серы (температура плавления, затвердевания и т. д.) в значительной мере определяется предварительным тепловым воздействием на него.

Парообразная сера также состоит из нескольких равновесных форм. Наиболее достоверными являются  $S_8$ ,  $S_6$ ,  $S_4$  и  $S_2$ , хотя отмечают также присутствие  $S$ ,  $S_3$  и  $S_5$ . Состав паров серы очень сложен и зависит от температуры и давления. С повышением температуры (или уменьшением давления) растет содержание  $S_2$  и в интервале температур  $800$ - $1400^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении газообразная сера состоит преимущественно из двухатомных молекул, а при  $1600^\circ\text{C}$  сера одноатомна. В то же время с ростом давления в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна равновесие смещается в сторону повышения числа атомов в молекуле. Рост среднего числа атомов в молекуле при фиксированной массе серы приводит к уменьшению числа молекул, а, следовательно, и к уменьшению занимаемого парами серы объема, что, в свою очередь, частично компенсирует рост давления. Сложный

---

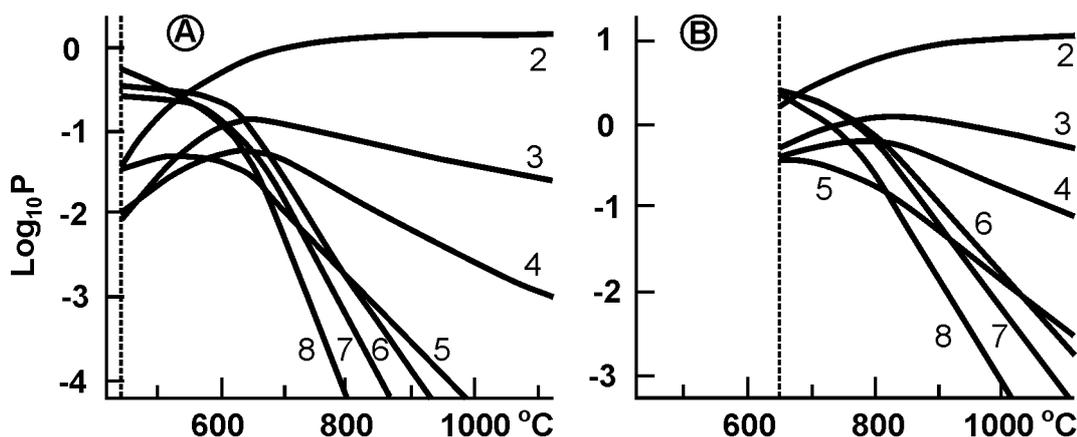


Рис. 3. Парциальное давление (в атмосферах) и молекулярный состав паров серы в зависимости от температуры и давления [89]: А – при атмосферном давлении, В – при давлении 10 атм. Цифры на кривых – число атомов серы в молекуле.

состав паров серы и его изменение в зависимости от температуры и давления иллюстрирует рис. 3. Данные по давлению насыщенных паров серы приведены в табл. 2-4.

Изменение среднего числа атомов в молекуле серы в зависимости от температуры для насыщенных паров иллюстрирует рис. 4. Среднее число атомов в молекуле для пара уменьшается непрерывно с температурой от значений около 7 (и даже выше при более низких температурах) до значения 2.78 в критической точке. Это вызвано увеличивающейся декомпозицией более крупных молекул (колец) в насыщенном паре с увеличением температуры. Уменьшение длины цепи ведет к соответствующей радикализации молекул серы, что, в свою очередь, вносит существенный вклад в рост химической активности серы при повышении температуры.

Впервые критическую температуру серы 1313 K (1040°C) определил Г.З. Рассоу в 1920 г. при помощи прямого визуального наблюдения резкого исчезновения мениска жидкости при нагревании серы в маленькой кварцевой трубке. Другое значение – 1209 K (936°C) было получено Мейснером и Реддингом из сравнения с другими веществами. В 1950 г. Вест, основываясь на определениях Рассоу, рассчитал среднюю величину критического давления серы в 116 атм<sup>1</sup>, взяв в качестве эталонов вещества воду, ртуть, диоксид серы и аммиак. Он

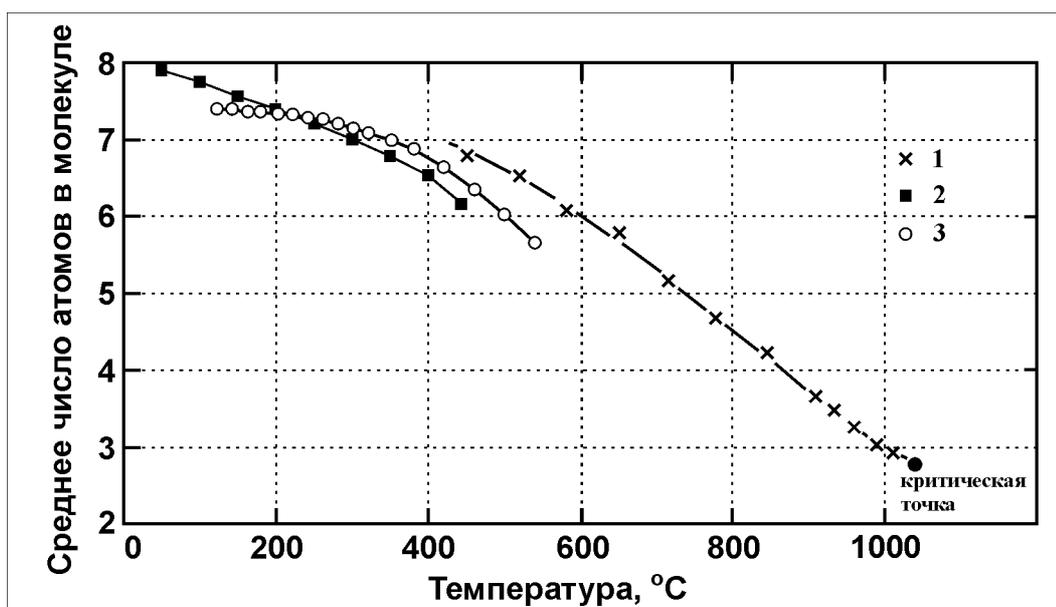


Рис. 4. Зависимость среднего числа атомов в молекуле серы для насыщенных паров (1 – по данным [102], 2 – по данным [63], 3 – по данным Брауна, Питера и Невелинга из [68])

<sup>1</sup> здесь и далее 1 атм = 101325 Па ≈ 0.1 МПа.

Табл. 2. Давление паров серы по результатам исследований Веста и Мензиса из [68]

°C	Давление, Па	°C	Давление, Па	°C	Давление, Па
120	4.053	270	$3.053 \cdot 10^3$	420	$6.991 \cdot 10^4$
130	7.826	280	$4.026 \cdot 10^3$	430	$8.161 \cdot 10^4$
140	$1.453 \cdot 10^1$	290	$5.240 \cdot 10^3$	440	$9.475 \cdot 10^4$
150	$2.586 \cdot 10^1$	300	$6.719 \cdot 10^3$	450	$1.096 \cdot 10^5$
160	$4.426 \cdot 10^1$	310	$8.546 \cdot 10^3$	460	$1.262 \cdot 10^5$
170	$7.359 \cdot 10^1$	320	$1.076 \cdot 10^4$	470	$1.448 \cdot 10^5$
180	$1.184 \cdot 10^2$	330	$1.335 \cdot 10^4$	480	$1.655 \cdot 10^5$
190	$1.853 \cdot 10^2$	340	$1.657 \cdot 10^4$	490	$1.885 \cdot 10^5$
200	$2.826 \cdot 10^2$	350	$2.033 \cdot 10^4$	500	$2.140 \cdot 10^5$
210	$4.213 \cdot 10^2$	360	$2.472 \cdot 10^4$	510	$2.420 \cdot 10^5$
220	$6.133 \cdot 10^2$	370	$2.985 \cdot 10^4$	520	$2.730 \cdot 10^5$
230	$8.746 \cdot 10^2$	380	$3.580 \cdot 10^4$	530	$3.070 \cdot 10^5$
240	$1.225 \cdot 10^3$	390	$4.269 \cdot 10^4$	540	$3.444 \cdot 10^5$
250	$1.693 \cdot 10^3$	400	$5.060 \cdot 10^4$	550	$3.826 \cdot 10^5$
260	$2.293 \cdot 10^3$	410	$5.962 \cdot 10^4$		

Табл. 3. Давление и состав пара серы по данным Брауна, Питера и Невелинга из [68]

°C	Давление, Па				
	Общее	S <sub>2</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>8</sub>
120	4.319	$3.866 \cdot 10^{-4}$	$1.013 \cdot 10^{-3}$	1.066	3.253
140	$1.453 \cdot 10^1$	$2.133 \cdot 10^{-3}$	$5.465 \cdot 10^{-3}$	3.466	$1.106 \cdot 10^1$
160	$4.426 \cdot 10^1$	$1.040 \cdot 10^{-2}$	$2.000 \cdot 10^{-3}$	$1.146 \cdot 10^1$	$3.279 \cdot 10^1$
180	$1.184 \cdot 10^2$	$4.399 \cdot 10^{-2}$	$1.066 \cdot 10^{-1}$	$2.999 \cdot 10^1$	$8.824 \cdot 10^1$
200	$2.826 \cdot 10^2$	$1.600 \cdot 10^{-1}$	$3.732 \cdot 10^{-1}$	$7.332 \cdot 10^1$	$2.093 \cdot 10^2$
220	$6.132 \cdot 10^2$	$5.332 \cdot 10^{-1}$	1.186	$1.640 \cdot 10^2$	$4.479 \cdot 10^2$
240	$1.225 \cdot 10^3$	1.600	3.333	$3.372 \cdot 10^2$	$8.824 \cdot 10^2$
260	$2.293 \cdot 10^3$	4.266	7.332	$6.518 \cdot 10^2$	$1.629 \cdot 10^3$
280	$4.026 \cdot 10^3$	$1.080 \cdot 10^1$	$2.133 \cdot 10^1$	$1.186 \cdot 10^3$	$2.807 \cdot 10^3$
300	$6.718 \cdot 10^3$	$2.533 \cdot 10^1$	$4.666 \cdot 10^1$	$2.039 \cdot 10^3$	$4.612 \cdot 10^3$
320	$1.076 \cdot 10^4$	$5.599 \cdot 10^1$	$9.998 \cdot 10^1$	$3.359 \cdot 10^3$	$7.238 \cdot 10^3$
350	$2.027 \cdot 10^4$	$1.680 \cdot 10^2$	$2.773 \cdot 10^2$	$6.505 \cdot 10^3$	$1.333 \cdot 10^4$
380	$3.579 \cdot 10^4$	$4.532 \cdot 10^2$	$7.198 \cdot 10^2$	$1.164 \cdot 10^4$	$2.378 \cdot 10^4$
420	$6.990 \cdot 10^4$	$1.466 \cdot 10^3$	$2.133 \cdot 10^3$	$2.345 \cdot 10^4$	$4.286 \cdot 10^4$
460	$1.262 \cdot 10^5$	$4.239 \cdot 10^3$	$5.679 \cdot 10^3$	$4.376 \cdot 10^4$	$7.249 \cdot 10^4$
500	$2.139 \cdot 10^5$	$1.058 \cdot 10^4$	$1.300 \cdot 10^4$	$7.593 \cdot 10^4$	$1.156 \cdot 10^5$
540	$3.443 \cdot 10^5$	$2.450 \cdot 10^4$	$2.810 \cdot 10^4$	$1.210 \cdot 10^5$	$1.706 \cdot 10^5$

Табл. 4. Давление насыщенных паров серы по данным [102].

°C	Давление, Па	°C	Давление, Па	°C	Давление, Па
500	$2.077 \cdot 10^5$	700	$1.672 \cdot 10^6$	900	$7.873 \cdot 10^6$
550	$3.729 \cdot 10^5$	750	$2.574 \cdot 10^6$	950	$1.089 \cdot 10^7$
600	$6.475 \cdot 10^5$	800	$3.850 \cdot 10^6$	1000	$1.464 \cdot 10^7$
650	$1.054 \cdot 10^6$	850	$5.451 \cdot 10^6$		

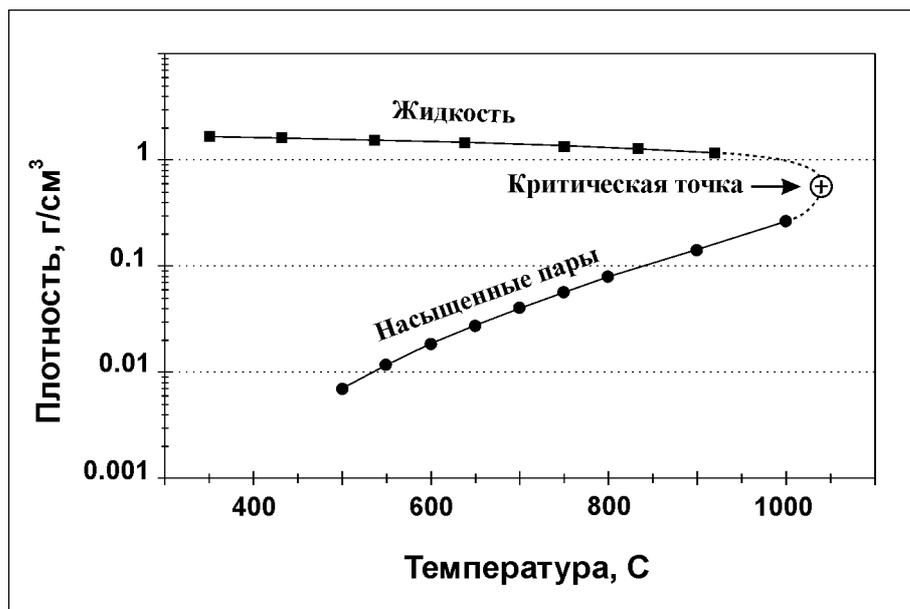


Рис. 5. Значения плотностей жидкой серы и ее насыщенного пара в высокотемпературных условиях (по данным [102]).

также дал оценку критической плотности  $0.413 \text{ г/см}^3$ , предполагая, что молярная масса флюида в критической точке соответствует  $S_2$ .

По имеющимся в настоящее время данным критические параметры серы имеют следующие значения: критическая температура  $T_{кр} = 1313 \text{ K}$  ( $1040^\circ\text{C}$ ), критическое давление  $P_{кр} = 18.2 \text{ МПа}$ , критическая плотность  $\rho_{кр} = 0.563 \text{ г/см}^3$ , среднее число атомов в молекуле в критической точке  $N_{кр} = 2.78$ . Эти данные о критических параметрах серы, приводящиеся в справочных изданиях (например, [90]) базируются на выполненной в 1973 г. работе Рау, Кутти и Гуедез де Карвалхо [102]. В ней исследователи опубликовали результаты экспериментального определения плотностей сосуществующих пара и жидкости до  $1273 \text{ K}$  ( $1000^\circ\text{C}$ ) для пара и  $1193 \text{ K}$  ( $920^\circ\text{C}$ ) – для жидкости. Результаты всех этих измерений были проэкстраполированы согласно принципам обобщенных свойств чистых жидкостей и реальных газов для получения критической температуры и плотности. Основу этих экстраполяций составляет тот известный факт, что в критической точке соответствующие кривые плотностей жидкости и ее насыщенного пара сходятся в одну точку (рис. 5).

Исследователи пришли к выводу, что значение для критической температуры  $T_{кр} = 936^\circ\text{C}$ , полученное Мейснером и Реддингом (см. выше), сразу может быть исключено, потому что даже при  $1000^\circ\text{C}$  плотность насыщенного пара составляет только приблизительно четверть от плотности жидкости. В то же время значение, полученное Рассоу в результате визуальных определений, находится в разумном соответствии с полученными экспериментальными и литературными данными. Поэтому его можно окончательно принять в качестве критической температуры серы. Критическое давление  $P_{кр} = 179.7 \text{ атм}$  ( $18.2 \text{ МПа}$ ) было получено экстраполяцией экспериментальной и расчетных кривых давления насыщенных паров серы к критической температуре (рис. 6). Более высокое давление по сравнению с имевшимися в литературе данными объясняется уменьшением с температурой среднего числа атомов в молекуле насыщенного пара. По данным этих исследований в области температур между  $590$  и  $1273 \text{ K}$  ( $317$ - $1000^\circ\text{C}$ ) давления насыщенного пара серы могут быть представлены формулой, которая может использоваться вплоть до критической точки:

$$(1) \quad \lg(P_{\text{sat}}) = 60.9106 - 24971/T + 1.0817 \cdot 10^7/T^2 - 2.2060 \cdot 10^9/T^3 - 14.4102 \cdot \lg(T).$$

Здесь  $P_{\text{sat}}$  – давление насыщенных паров, выраженное в атмосферах,  $T$  – температура в градусах по шкале Кельвина. Обобщенные данные по давлению насыщенных паров серы и градиенту их изменения по температуре приведены в табл. 5.

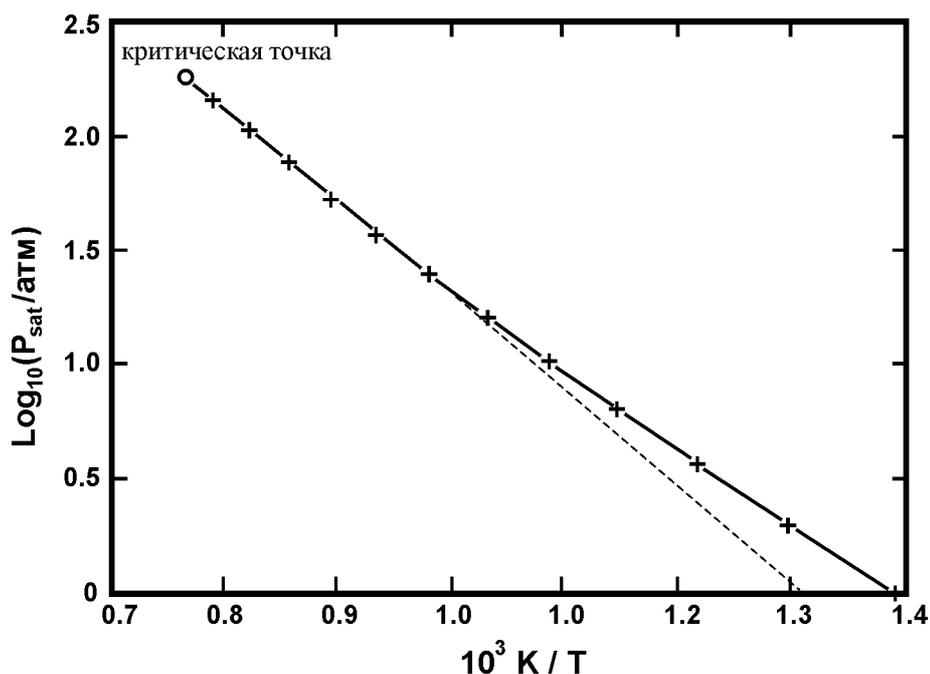


Рис. 6. Значения плотностей жидкой серы и ее насыщенного пара в высокотемпературных условиях (по данным [102]).

Табл. 5. Сводные данные по давлению насыщенных паров серы

T, °C	Обработка данных [68, 102]		Расчет по формуле (1)	
	P, Па	dP/dT, Па/град	P	dP/dT, Па/град
0	4.74E-06	8.96E-07		
50	5.47E-03	6.46E-04		
100	8.37E-01	6.89E-02		
150	2.68E+01	1.39E+00		
200	2.81E+02	1.10E+01		
250	1.65E+03	5.04E+01		
300	6.47E+03	1.56E+02	6.50E+03	1.72E+02
350	1.94E+04	3.96E+02	2.06E+04	4.14E+02
400	4.96E+04	8.54E+02	5.08E+04	8.33E+02
450	1.09E+05	1.56E+03	1.08E+05	1.52E+03
500	2.13E+05	2.63E+03	2.09E+05	2.60E+03
550	3.83E+05	4.30E+03	3.77E+05	4.24E+03
600	6.49E+05	6.62E+03	6.46E+05	6.65E+03
650	1.06E+06	1.01E+04	1.06E+06	1.01E+04
700	1.68E+06	1.49E+04	1.68E+06	1.48E+04
750	2.58E+06	2.12E+04	2.57E+06	2.12E+04
800	3.82E+06	2.92E+04	3.82E+06	2.94E+04
850	5.55E+06	3.97E+04	5.54E+06	3.97E+04
900	7.84E+06	5.28E+04	7.84E+06	5.24E+04
950	1.09E+07	6.77E+04	1.08E+07	6.75E+04
1000	1.46E+07	8.28E+04	1.46E+07	8.51E+04
1040	1.82E+07	9.63E+04	1.83E+07	1.01E+05

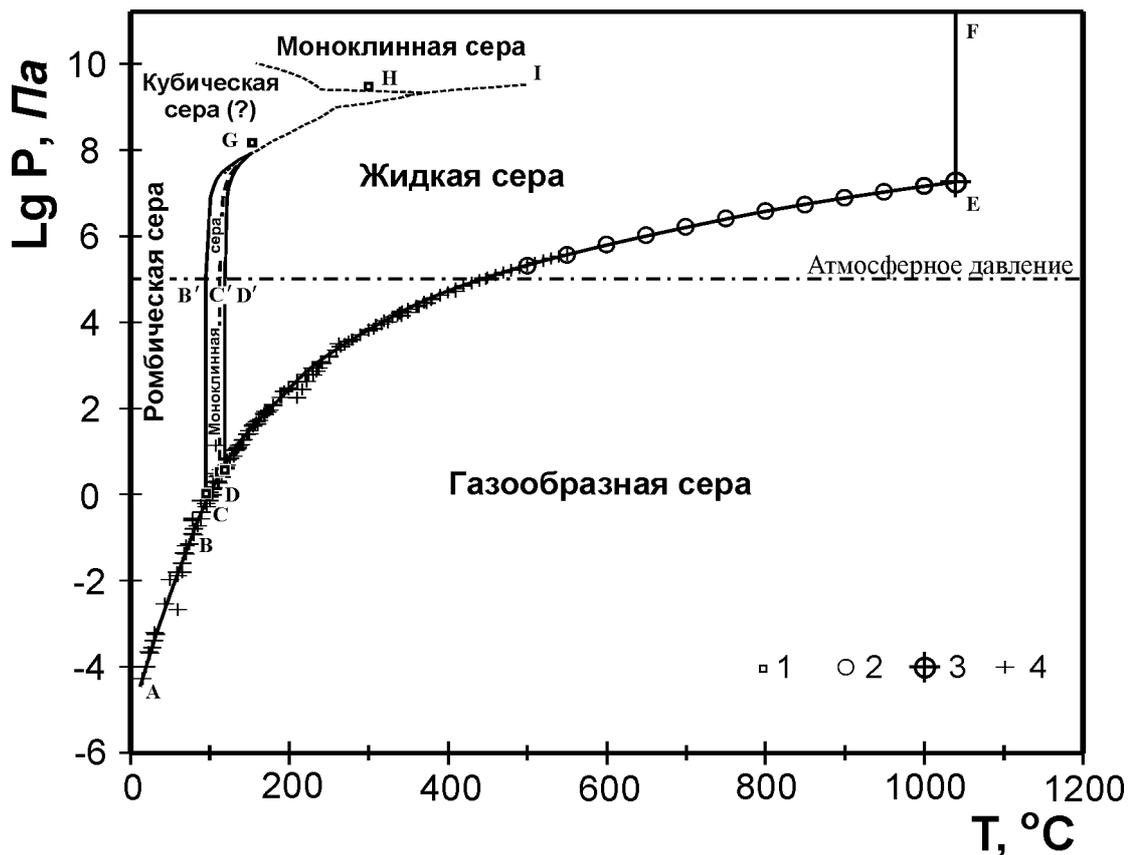


Рис. 7. Диаграмма состояния серы.

1 – тройные точки серы (B, C, D, G, H) по Мейеру [62]; 2-3 – соответственно давление высокотемпературных насыщенных паров серы и ее критическая точка (E) по данным Рау, Кутти и Гuedez де Карвалхо [102]; 4 – давление насыщенных паров серы по данным экспериментальных исследований из обзора Несмеянова [68].

Особенности диаграммы состояния серы (рис. 7) обусловлены наличием у серы нескольких кристаллических модификаций и сложным составом серы в расплавленном состоянии. Благодаря кристаллографическим превращениям сера имеет по данным Мейера [62] пять тройных точек (B, C, D, G и H). В тройной точке B пересекаются кривые сублимации ромбической и моноклинной серы. В метастабильной тройной точке C пересекаются продленная кривая сублимации для ромбической модификации и кривая испарения переохлажденного расплава. Метастабильная тройная точка появляется вследствие низкой скорости превращения моноклинной и ромбической модификаций друг в друга. В тройной точке D сосуществуют моноклидная сера, ее расплав и пары. В области высоких давлений сера имеет еще одну тройную точку H, в которой в равновесии находится кубическая и ромбическая модификации и жидкая сера.

В области расплава равновесные соотношения усложняются, так как в расплаве образуются и сосуществуют различные виды молекул. На этом фоне при температуре  $159.4^{\circ}\text{C}$  выделяется так называемый  $\lambda$ -переход, при котором претерпевают изменения практически все свойства жидкой серы – вязкость, плотность, скорость прохождения звука, поляризуемость, сжимаемость, электропроводность, поверхностное натяжение и многие другие. На упомянутой выше диаграмме состояния серы этот переход не показан.

Детальное исследование кривой плавления серы и обсуждение ее полиморфизма в области высоких давлений и температур содержится в работе Г.Ц. Веззоли и П.Дж. Валша [104]. При помощи многочисленных экспериментов они смогли проследить кривую плавления серы до температуры  $500^{\circ}\text{C}$  (кривая GI на фазовой диаграмме рис. 7). По их данным сера в твердом состоянии имеет 12 полиморфных модификаций, а жидкая сера в зависимости от давления и температуры может находиться в шести различных состояниях. Однако с изучением выявленных полиморфных модифи-

---

каций серы возникли большие трудности: 9 из 12 модификаций серы в твердом состоянии оказалось невозможным закалить до низких температур и получить данные по их структуре. Кроме уже описанных низкobarических модификаций серы удалось установить лишь структуру наиболее высокотемпературной и высокобарической XII модификации серы. По данным исследователей она представлена моноклинной серой, кристаллическая решетка которой построена на базе лево- и правосторонних спиралей. По мнению исследователей, столь высокая сложность фазовой диаграммы серы, равно как и трудности, возникающие при ее изучении, определяются большим числом молекулярных изомеров серы.

Граница ABCDEF на диаграмме рис. 7 определяет условия равновесия между конденсированными и газообразными состояниями серы. Эта граница распадается на ряд участков: участок AB определяет условия равновесия ромбической серы и пара, участок BD – моноклинной серы и пара, участок DE – жидкой серы и ее пара при температурах ниже критических и, наконец, участок EF определяет сосуществование расплава серы и ее насыщенного пара при критической температуре.

Последний участок для нас представляет особый интерес. Для чистого вещества граница EF не определена, так как при давлениях выше критического изобарическое охлаждение или нагревание ни к каким превращениям жидкости в пар или обратно не приводят [79]. Вещество остается гомогенным, так как различие в плотностях жидкости и насыщенного пара в критической точке исчезает.

Качественно иная ситуация возникает, когда речь идет о смеси веществ, резко различающихся по критическим параметрам. В частности, для высокотемпературной газовой смеси, в состав которой входят пары элементарной серы, при критической температуре ( $1040^{\circ}\text{C}$ ) на границе EF энергия теплового движения молекул серы становится сопоставимой с энергией межмолекулярного взаимодействия. При дальнейшем, даже незначительном, повышении температуры энергия теплового движения молекул превышает энергию межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего агрегаты конденсированного вещества становятся неустойчивыми и распадаются на отдельные молекулы, стремящиеся равномерно распределиться по всему доступному пространству.

При понижении температуры ниже критической возникает обратная картина. Энергия теплового движения вновь становится соизмерима с энергией межмолекулярного взаимодействия. Конденсированное состояние вещества становится энергетически более выгодным, что ведет к автоконцентрации подавляющего большинства молекул. В парообразном состоянии остается лишь та часть молекул, которая определяет давление насыщенных паров по границе ABDE. Изменение баланса между энергией теплового движения и энергией межмолекулярного взаимодействия на границе EF проявляется в появлении или исчезновении сил поверхностного натяжения<sup>1</sup>. Поэтому при охлаждении высокотемпературной газовой смеси и достижении критической температуры одного из веществ, составляющих смесь, происходит дегомогенизация смеси с образованием границ раздела газ–жидкость.

## **Химические свойства<sup>2</sup>**

Элементарная сера относится к химически активным элементам. Известные ее соединения почти со всеми элементами (за исключением йода и инертных газов), с органическими и неорганическими соединениями. Однако для нас наибольший интерес представляют ее возможные реакции с неорганическими веществами, а из последних – лишь те, которые наиболее вероятны для высокотемпературных эндогенных процессов.

Сера имеет шесть валентных электронов ( $3s^23p^4$ ). Максимальная валентность серы равна шести, а наиболее устойчиво  $sp^3$ -гибридное состояние. Сера является типичным неметаллом. По электроотрицательности она уступает только галогенам, кислороду и азоту. Степени окисления серы равны  $-2, 0, +2, +4, +6$ . Наиболее характерными являются низшая и высшая формы окисления, так как в данном случае электронная оболочка серы приводится к наиболее устойчивому состоянию по типу электронных оболочек идеальных газов – неона и аргона соответственно.

---

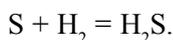
<sup>1</sup> Напомним, что именно исчезновение сил поверхностного натяжения послужило основанием для введения Д.И. Менделеевым в 1861 г. самого понятия «критическая температура».

<sup>2</sup> При написании раздела использованы данные работ [44, 63, 78].

---

В обычных условиях сера с кислородом не взаимодействует. Лишь во влажной атмосфере она медленно окисляется кислородом с образованием следовых количеств  $\text{SO}_2$ . Температура воспламенения чистой серы в воздухе находится в пределах  $280\text{--}360^\circ\text{C}$ . Примеси в сере значительно повышают температуру ее воспламенения. Пары серы, а также серная пыль в смеси с достаточным количеством воздуха, взрывоопасны. Сера горит голубоватым пламенем с образованием диоксида серы. Горение развивается по свободной поверхности при достижении температуры воспламенения.

С водородом сера заметно взаимодействует уже при  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ :

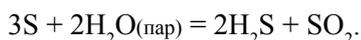


Равновесие этой реакции практически полностью сдвинуто вправо, но при атмосферном давлении и температурах выше  $400^\circ\text{C}$  начинается разложение сероводорода. В свою очередь рост давления, при котором протекает реакция, повышает температуру распада сероводорода и вновь смещает равновесие к его образованию.

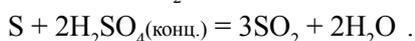
Сера взаимодействует почти со всеми металлами, образуя сульфиды. При комнатной температуре сера соединяется со щелочными и щелочноземельными металлами, а также с  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ; при нагревании – с  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ . Тугоплавкие металлы и некоторые металлы платиновой группы взаимодействуют с серой при высокой температуре в мелкораздробленном состоянии; некоторые – с парами серы под давлением.

Расплавленная сера реагирует с оксидами щелочных металлов с образованием сульфидов, сульфитов и сульфатов. С оксидами тяжелых металлов сера заметно взаимодействует при  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  с выделением сернистого газа.

С жидкой водой сера не взаимодействует, однако при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  она вступает в реакцию с перегретым водяным паром:



С разбавленными кислотами сера не взаимодействует. Соляная кислота не действует на серу, но в присутствии окислителей переводит серу в серную кислоту. Концентрированная серная кислота при низких температурах на серу не действует, но с расплавленной серой реагирует с образованием сернистого газа  $\text{SO}_2$  и воды:



Со щелочами сера взаимодействует с образованием сульфидов и сульфитов:



или сульфидов и тиосульфатов



Следует отметить, что с ростом температуры активность серы резко возрастает. И дело не только в том, что с ростом температуры возрастает количество молекул, способных преодолеть энергетический барьер реакции – энергию активации. Существенный вклад в рост химической активности серы при повышении температуры вносит радикализация ее молекул – разрыв кольцевых молекул серы с образованиями цепочечных структур, заканчивающихся высокоактивными атомами с неспаренными электронами. Поэтому **высокотемпературный расплав серы представляет собой сконцентрированную смесь высоко реакционноспособных радикалов**. Чем меньше средняя длина цепочки в высокотемпературном расплаве серы, тем больше его реакционная способность. Концентрация свободных радикалов, а следовательно, и реакционная способность максимальны вблизи критической температуры, так как цепочки молекул серы состоят в этом случае всего лишь из двух-трех атомов (среднее количество атомов в молекуле серы в критической точке – 2.78), поэтому чуть ли не каждый атом серы обладает неспаренными электронами и является высокорекционноспособным.

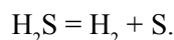
Кроме самой элементарной серы в составе высокотемпературных флюидов, если судить по эруптивным газам и высокотемпературным фумаролам, вполне обычны сероводород, диоксид и триоксид серы, а также серная кислота. Помимо этого сера входит в состав сульфатов, сульфитов и сульфидов. Сульфаты и сульфиды являются обычными продуктами высокотемпературных эндогенных процессов, тогда как сульфиты в геологических обстановках, связанных с высокотемпературными

---

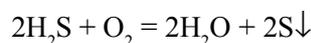
ми эндогенными процессами, практически не встречаются. Скорее всего, это обусловлено тем, что сульфиты являются сильными восстановителями, при первой возможности окисляясь в сульфаты. Кроме того, в высокотемпературных условиях протекает реакция разложения сульфитов с одновременным образованием сульфидов и сульфатов. Сульфиды, в связи с важностью этого класса соединений как руд многих металлов, рассматриваются в специальном разделе. Остальные соединения серы, характерные для высокотемпературных эндогенных процессов, будут рассмотрены ниже.

**H<sub>2</sub>S – сероводород.** Бесцветный газ с характерным запахом гниющего белка. Он немного тяжелее воздуха (плотность газообразного H<sub>2</sub>S при нормальных условиях составляет 1.539 кг/м<sup>3</sup>, плотность воздуха – 1.30 кг/м<sup>3</sup>), сжижается в бесцветную жидкость при –60.35°С и затвердевает при –85.54°С. Критические параметры сероводорода: температура T<sub>кр</sub> = 100.40°С; давление P<sub>кр</sub> = 9.010 МПа, что соответствует литостатическому давлению на глубине 363 м при условии плотности пород 2500 кг/м<sup>3</sup>; плотность в критической точке ρ<sub>кр</sub> = 349 кг/м<sup>3</sup>.

При обычных температурах сероводород устойчив. Его термическая диссоциация начинается лишь при 400°С, а при 1700°С он полностью разлагается на водород и серу:

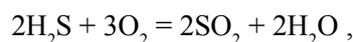


Так как степень окисления серы в H<sub>2</sub>S равна –2, то в химических реакциях он проявляет лишь восстановительные свойства. На воздухе сероводород постепенно окисляется до элементарной серы:

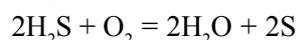


То же самое происходит и с водным раствором сероводорода: при стоянии на воздухе раствор мутнеет вследствие образования серы.

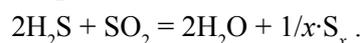
При 250°С сероводород воспламеняется и горит (при избытке кислорода) с образованием диоксида серы и воды



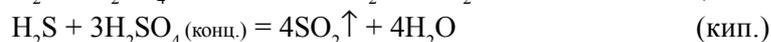
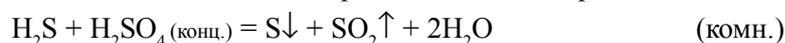
а при недостатке кислорода – серы и воды:



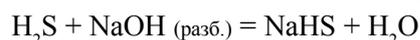
Реакция окисления сероводорода составляет основу так называемого Клаус-процесса промышленного получения серы [1, 14] из сероводорода. В ходе процесса смесь сероводорода с воздухом при температурах 200-350°С пропускается через реактор с жаропрочной футеровкой, заполненной катализатором (бокситом). На катализаторе происходит окисление сероводорода с образованием серы и ее двуокиси. На последующих стадиях процесса остаточные количества сероводорода вместе с образовавшейся двуокисью серы при температуре около 300°С вновь поступают в реактор с использованием того же катализатора, где происходит реакция их взаимодействия с образованием расплава серы и паров воды:



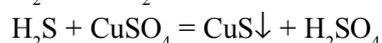
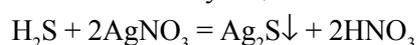
Концентрированная серная кислота при комнатной температуре окисляет сероводород до серы, при кипячении – до диоксида серы; сама кислота при этом восстанавливается до диоксида:



Со щелочами сероводород реагирует с образованием гидросульфидов и сульфидов:



Сульфиды многих металлов можно получить, действуя сероводородом на растворимые в воде соли соответствующих металлов:



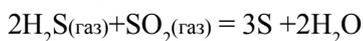
Протекание вышеприведенных реакций определяется крайне малой растворимостью образующихся сульфидов в воде и разбавленных кислотах. Однако если действовать сероводородом

на какую-либо соль железа (II) осадка не получается – сульфид железа (II) FeS нерастворим в воде, но растворяется в кислотах.

Может протекать также высокотемпературная сульфидизация окислов металлов сероводородом:



Для данной работы представляет интерес реакция взаимодействия сероводорода с диоксидом серы. При комнатной температуре сероводород и двуокись серы взаимодействуют с образованием свободной серы и воды, причем вода является катализатором данной реакции



При высоких температурах (порядка  $300^\circ\text{C}$ ) эта реакция используется как составная часть Клаус-процесса (см. выше) для промышленного получения серы. Однако катализатором в данном случае является боксит – природная смесь гидроокислов алюминия.

Растворимость газообразного сероводорода в воде невелика и при различной температуре составляет [63]:

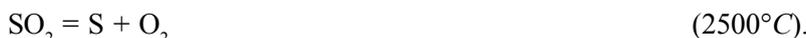
$T, ^\circ\text{C}$	0	20	40	80
$C_{\text{H}_2\text{S}}, \text{ мас. \%}$	0.694	0.378	0.232	0.076

При растворении сероводорода в воде образуется слабая сероводородная кислота с константой диссоциации по первой ступени  $K_{\text{д1}} = 9.5 \cdot 10^{-8}$  и  $K_{\text{д2}} = 1.0 \cdot 10^{-14}$  – по второй.

Сероводород растворяется в жидкой сере. С повышением температуры растворимость в сере сначала растет, достигая максимума при  $285-370^\circ\text{C}$ , а затем снижается до нуля при температуре кипения серы.

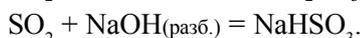
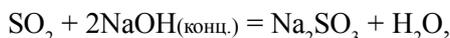
**SO<sub>2</sub> – диоксид серы** (сернистый газ). При нормальных условиях – бесцветный газ с характерным резким запахом, имеющий плотность –  $2.9269 \text{ кг/м}^3$ . При  $-10.01^\circ\text{C}$  сжижается в бесцветную, легкоподвижную жидкость, при  $-75.46^\circ\text{C}$  затвердевает в белую кристаллическую массу. Критические параметры сернистого газа: температура  $T_{\text{кр}} = 157.50^\circ\text{C}$ ; давление  $P_{\text{кр}} = 7.880 \text{ МПа}$ , что соответствует литостатическому давлению на глубине  $317 \text{ м}$  при условии плотности пород  $2500 \text{ кг/м}^3$ ; плотность в критической точке  $\rho_{\text{кр}} = 524 \text{ кг/м}^3$ .

Диоксид серы термически устойчив и разлагается на свободную серу и кислород лишь при очень высоких температурах:

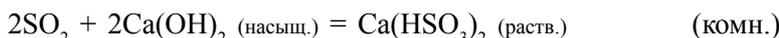


В молекуле SO<sub>2</sub> сера находится в промежуточной степени окисления (+4), поэтому он может как восстанавливаться до низших степеней окисления, так и окисляться с образованием соединений серы в степени окисления +6. Типичный восстановитель, слабый окислитель.

Реакция взаимодействия диоксида серы с сероводородом с образованием серы и воды была подробно рассмотрена выше. В реакциях с концентрированными щелочами образует сульфиты, а с разбавленными – гидросульфиты:



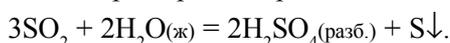
Гидроокислы щелочноземельных металлов с диоксидом серы реагируют менее активно – насыщенные растворы образуют с ним лишь гидросульфиты, а сульфиты образуются лишь при кипячении:



Кислород окисляет SO<sub>2</sub> лишь в присутствии катализаторов и при высоких температурах:



При нагревании диоксида серы с водой под давлением (в запаянной трубке) протекает реакция диспропорционирования:



Для нас эта реакция представляет интерес, как возможный источник серы и серной кислоты в условиях высокотемпературных эндогенных процессов.

SO<sub>2</sub> хорошо растворяется в воде. В зависимости от температуры его растворимость характеризуется следующими значениями [44]:

T, °C	0	20	90
C <sub>SO<sub>2</sub></sub> , мас. %	22.8	11.3	2.1

В водном растворе медленно создает слабокислотную среду, но не образует определенного соединения:

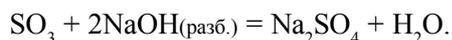


**SO<sub>3</sub> – триоксид серы** (серный ангидрид). При нормальных условиях – белое, весьма гигроскопичное вещество в виде аморфного летучего тримера S<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, цепочечного, слоистого и сетчатого полимера. При атмосферном давлении плавится при температуре 16.8°C и кипит при 44.7°C. В твердом состоянии серный ангидрид имеет плотность – 1970 кг/м<sup>3</sup>, в жидком – 1923 кг/м<sup>3</sup> при 17°C. Критические параметры триоксида серы: температура T<sub>кр</sub> = 218.5°C; давление P<sub>кр</sub> = 8.210 МПа, что соответствует литостатическому давлению на глубине 331 м при условии плотности пород 2500 кг/м<sup>3</sup>; плотность в критической точке ρ<sub>кр</sub> = 633 кг/м<sup>3</sup>.

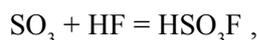
При высокой температуре триоксид серы разлагается:



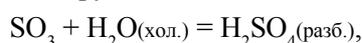
Реагирует со щелочами:



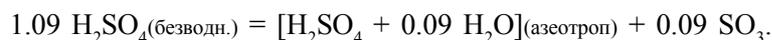
Взаимодействует с галогеноводородами и их солями:



Реагирует с водой:

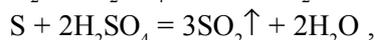


**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – серная кислота.** Безводная серная кислота при нормальных условиях – бесцветная, очень вязкая, весьма гигроскопичная жидкость, имеющая плотность при 20°C 1834 кг/м<sup>3</sup>. Замерзает при 10.4°C. Легко переохлаждается до 0°C. При нагревании безводная серная кислота (так называемый «моногидрат») отщепляет SO<sub>3</sub>, который улетучивается. Отщепление идет до тех пор, пока не получится азеотропный раствор. Он содержит 98.3 мас.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1.7 мас.% воды. Этот раствор кипит и перегоняется без изменения состава при 338.8°C:



Азеотропный раствор получается, в конечном счете, и при перегонке разбавленной серной кислоты. В этом случае отгоняется преимущественно вода до тех пор, пока концентрация кислоты не достигнет 98.3 мас.%.

Неограниченно смешивается с водой, в разбавленном растворе – сильная кислота. Вступает в реакции обмена, нейтрализуется щелочами. Сильный окислитель в концентрированном растворе, слабый – в разбавленном растворе. Концентрированная серная кислота окисляет сероводород – до S, при кипячении серу – до SO<sub>2</sub>:



В этих примерах концентрированная серная кислота окисляет за счет серы (VI). Таким же образом она взаимодействует с металлами. Напротив, разбавленная серная кислота окисляет металлы за счет иона водорода.

**Сульфаты.** Соединения этого класса представляют собой соли серной кислоты. В состав природных сульфатов входят щелочные (Na, K) и щелочноземельные (Mg, Ca, Sr, Ba) металлы, а также Pb, Cu, Fe, Al. Значительная часть сульфатов – основные и водные соли. В тетраэдрическом

---

анионе  $[\text{SO}_4]^{2-}$  сера находится в высшей степени окисления. Для сульфатов характерен ионный тип связи. В основных и водных сульфатах велика роль водородных связей. Изовалентные и гетеровалентные замещения носят ограниченный характер. Совершенный изоморфизм установлен только между баритом  $\text{BaSO}_4$  и целестином  $\text{SrSO}_4$ . В барите, кроме того,  $\text{Ba}^{2+}$  нередко замещается ионами  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Ra}^{2+}$ . Широкие замещения между катионами развиты в водных сульфатах Fe, Cu, Zn.

Большинство сульфатов бесцветно. Яркая окраска некоторых из них связана в основном с хромофорными ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; с радиационными центрами, например в ангидрите, целестине и барите, или является аллохроматической (например, красная окраска барита связана с тонкими чешуйками гематита). Сульфаты щелочных металлов и водные сульфаты легко растворимы в воде и имеют специфический солоноватый, горько-соленый или вязущий вкус.

В гидротермальных условиях образуется барит, часто вместе с сульфидными жилами, реже целестин и ангидрит, а также алунит. В зонах окисления сульфидных месторождений образуются водные сульфаты Pb, Cu, Fe и других металлов, а также гипс.

### **Сера в природе**

Общее содержание серы в земной коре сравнительно небольшое (около 0.026%), однако как элемент – анионообразователь она занимает второе место после кислорода, связывая в виде сульфидов всю массу 15 халькофильных элементов земной коры и некоторую часть железа в виде пирротина или пирита. Около 20% серы земной коры находится в виде сульфатов литофильных элементов. В воде океанов и морей при среднем содержании 0.087% находится около 15 % серы от общего ее содержания в земной оболочке.

Характерной геохимической особенностью серы является то, что в земной коре она распределена крайне неравномерно. На долю самородной серы приходится сравнительно небольшая часть из общего ее содержания в земной коре. Основное ее количество находится в природе в виде соединений сульфидного (серный колчедан, медный колчедан, цинковая обманка, свинцовый блеск и др.) и сульфатного (гипсоангидрит, гипс, мирабилит и т.д.), а также в различном виде в каменном угле, нефти, природном газе, битуминозных песчаниках и т.п.

### **Сульфиды**

Сульфиды – бинарные соединения серы с металлами и неметаллами с меньшей, чем у серы (2.6) (табл. 6), электроотрицательностью – представляют собой один из важнейших в практическом и теоретическом отношении классов неорганических соединений. Сульфиды широко используются в металлургии цветных и редких металлов, технике полупроводников и люминофоров, аналитической химии, химической технологии, машиностроении. Сульфиды широко распространены в природе, составляя основу многих минералов черных, цветных и редких металлов. Поэтому наибольшим по масштабу использования сульфидов была и остается металлургия тяжелых черных и цветных металлов.

Подробная характеристика сульфидов содержится в работе [77]. По превалирующему типу химической связи и физико-химическим свойствам сульфиды могут быть подразделены на три основные группы, соответствующие подразделению элементов периодической системы на группы элементов-аналогов по электронному строению:

1. Сульфиды элементов, имеющие внешние *s*-электроны при полностью свободных или полностью застроенных более глубоко лежащих электронных оболочках (сульфиды *s*-элементов).
2. Сульфиды переходных металлов с достраивающимися *d*- и *f*-электронными оболочками (сульфиды *d*- и *f*-элементов).
3. Сульфиды неметаллов и полуметаллов с достраивающимися *p*-электронными оболочками (сульфиды *p*-элементов).

### **Сульфиды *s*-элементов**

К этой группе сульфидов относятся сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов. При образовании сульфидов щелочных металлов валентные электроны этих металлов переходят к атому серы с достройкой его электронной конфигурации до  $s^2p^6$ . С понижением ионизационного потенциала

---

Табл. 6. Электроотрицательность сульфидообразующих элементов [8]

			Элемент	Электроотрицательность				Элемент	Электроотрицательность	
			<b>S</b>	<b>2.6</b>						
<b>s-элементы</b>	<b>Подгруппа I A</b>	Li	1.0	<b>Подгруппа VI B</b>	Cr (II)	1.6	<b>d-элементы</b>	<b>Подгруппа VIII B</b>	Ir (II)	2.1
		Na	0.9		Cr (III)	1.7			Ir (IV)	2.2
		K	0.8		Cr (VI)	2.2			Ir (VI)	2.3
		Rb	0.8		Mo (IV)	1.8			Pt (II)	2.1
		Cs	0.7		Mo (VI)	2.1			Pt (IV)	2.2
		Fr	0.7		W (IV)	1.8			Pt (VI)	2.4
					W (VI)	2.1				
<b>Подгруппа II A</b>	Be	1.6	<b>Подгруппа VII B</b>	Mn (II)	1.6	<b>p-элементы</b>	<b>Подгруппа I B</b>	Cu (I)	1.8	
	Mg	1.2		Mn (III)	1.7			Cu (II)	2.0	
	Ca	1.0		Mn (IV)	1.9			Ag	1.9	
	Sr	1.0		Mn (VII)	2.3			Au (I)	2.0	
	Ba	0.9		Tc (V)	1.9			Au (III)	2.3	
	Ra	0.9		Tc (VII)	2.2					
				Re (V)	1.9			<b>II B</b>	Zn	1.6
		Re (VII)	2.2		Cd	1.7				
<b>d-элементы</b>	<b>Подгруппа III B</b>	Sc	1.3	<b>Подгруппа VIII B</b>	Fe (II)	1.8	<b>Подгруппа III A</b>	B	2.0	
		Y	1.2		Fe (III)	1.9		Al	1.6	
		La	1.2		Co (II)	1.9		Ga	1.7	
		Ac	1.1		Co (III)	2.0		In	1.8	
		U (IV)	1.4		Ni (II)	1.9		Tl (I)	1.4	
		U (V)	1.6		Ni (III)	2.0		Tl (III)	1.9	
	U (VI)	1.8	Ru (II)		2.0					
	<b>Подгруппа IV B</b>	Ti (II)	1.5		Ru (IV)	2.1	<b>Подгруппа IV A</b>	Si	1.9	
		Ti (IV)	1.6		Ru (VI)	2.2		Ge	2.0	
		Zr (II)	1.4		Rh (II)	2.0		Sn (II)	1.8	
		Zr (IV)	1.5		Rh (IV)	2.1		Sn (IV)	2.0	
		Hf (II)	1.3		Rh (VI)	2.2		Pb (II)	1.9	
		Hf (IV)	1.5		Pd (II)	2.1		Pb (IV)	2.1	
	<b>Подгруппа V B</b>	V (III)	1.6		Pd (IV)	2.3	<b>Подгруппа V A</b>	P	2.2	
V (IV)		1.7	Os (II)	2.0	As	2.1				
V (V)		1.9	Os (IV)	2.1	Sb (III)	1.9				
Nb (III)		1.6	Os (VI)	2.3	Sb (V)	2.2				
Nb (V)		1.8			Bi (III)	2.0				
Ta (III)		1.5			Bi (V)	2.2				
Ta (V)		1.7								

щелочных металлов увеличивается возможность образования атомами серы ковалентно связанных группировок и, соответственно, способность металлов к образованию большого числа полисульфидных фаз. Сульфиды щелочных металлов образуются с выделением большого количества тепла.

Щелочноземельные металлы, а также бериллий и магний, образуют главным образом сульфиды состава MS. Образование сульфидов такого состава связано с передачей пары  $s$ -электронов атомами металла атомам серы с образованием  $s^2p^6$ -конфигурации обоими партнерами (кроме бериллия у которого образуется конфигурация  $s^2$ ). Более четко передача валентных электронов выражена в сульфидах собственно щелочноземельных металлов (кальция, стронция, бария, радия) с образованием ионного типа связи, который преобладает в этой группе сульфидов. Увеличение ионности связи при переходе от сульфида бериллия к сульфидам других металлов этой группы хорошо видно по тепловым эффектам образования, которые возрастают от 56.1 ккал/моль для BeS до 111 ккал/моль для BaS.

### Сульфиды переходных металлов

К этой группе относятся сульфиды с достраиваемой  $d$ -оболочкой (сульфиды редких тугоплавких металлов, хрома, марганца, триады железа, платиноидов, металлы подгрупп меди и цинка) и  $f$ -оболочкой (сульфиды лантаноидов и актиноидов).

Переходные металлы с достраиваемой  $d$ -электронной оболочкой образуют сульфиды составов  $M_2S$ , MS,  $M_3S_4$ ,  $M_2S_3$ ,  $MS_2$ ,  $MS_3$ , многие из которых обладают областями гомогенности,

---

т.е. являются соединениями переменного состава. При малых отношениях S/M связь между атомами металла и серы носит смешанный ионно-металлический характер и осуществляется преимущественно коллективизированными электронами. С увеличением отношения S/M появляется и возрастает ковалентная связь в тем большей степени, чем выше электроотрицательность сульфидообразующего металла. Соответственно происходит переход от металлической проводимости при малых отношениях S/M к полупроводниковой при больших отношениях.

Металлы подгруппы меди (медь, серебро, золото) образуют, как правило, сульфиды составов  $M_2S$  и  $MS$ , являющиеся ковалентно-ионными соединениями с некоторой долей металлической связи, возрастающей от меди к золоту. Металлы подгруппы цинка образуют сульфиды типа  $MS$ . При этом происходит передача двух  $s$ -электронов атомам серы.

Лантаноиды и актиноиды образуют сульфиды составов  $MS$ ,  $M_3S_7$ ,  $M_3S_4$ ,  $M_2S_3$ ,  $MS_2$ . Физические свойства сульфидов лантаноидов и актиноидов, а также структура и типы химической связи в них существенно определяются характером заполнения глубоколежащей  $f$ -оболочки. В моносульфидах  $MS$  преобладает ионная связь, но со значительным вкладом металлической связи, что обуславливает их высокую электропроводность и некоторые другие металлические свойства. Секвисульфиды  $M_2S_3$  являются нормальными валентными соединениями с кубической структурой, в которой каждый атом металла окружен тетраэдром из атомов серы, причем эти тетраэдры связаны между собой общими для них атомами серы. Сульфиды  $M_3S_4$  представляют фазы, изоструктурные  $M_2S_3$ , образовавшиеся в результате замещения атомами металла вакантных мест в решетке. С увеличением отношения S/M в сульфидных фазах лантаноидов и актиноидов доля ковалентной связи возрастает.

### **Сульфиды $p$ -элементов**

Сульфиды этой группы обладают существенной долей ковалентной связи в сочетании с ионной, что определяется при их образовании различными типами  $s^x p^y$ -конфигураций валентных электронов атомов компонентов и различных вариантов их перекрытий. При этом образуются энергетически наиболее устойчивые конфигурации, которым отвечает минимум потенциальной энергии. Возбуждение атомов при образовании соединения приводит к реализации принципиально возможных  $s \rightarrow p$ -переходов с возникновением все более устойчивых конфигураций. С ростом температуры устойчивость конфигураций изменяется: из высших конфигураций (типа  $sp^3$ ,  $s^2 p^6$ ) образуются низшие (типа  $s^2 p$ ,  $sp^2$ ). Из-за многовариантности возможностей образования устойчивых электронных состояний  $p$ -элементов возникают многочисленные фазы с разной степенью устойчивости в различных условиях. Этим же обуславливается полиморфизм подобных соединений, являющийся их характерным признаком.

### **Цвет**

Окраска сульфидов весьма разнообразна. По цвету среди них доминируют желтые оттенки. Желто-бурую окраску имеют полисульфиды щелочных металлов, желтый или темно желтый цвет имеют их растворы. Желто-зеленую окраску имеет трисульфид тетрафосфора, темно-желтую – декасульфид тетрафосфора, трисульфид димышьяка, ярко-желтую – пентасульфид димышьяка. Желтый цвет имеет сульфид олова (IV), дисульфид железа (II), сульфиды кадмия (II), скандия (III) и иттрия (III), в мелкокристаллическом виде сульфид индия (III), красно-желтый цвет – сульфид лантана (III). Второе место в палитре окраски сульфидов принадлежит белому цвету. Этот цвет имеют сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов, сульфид алюминия, дисульфид кремния, сульфид германия (IV), аморфный сульфид цинка (II). Коричневые оттенки присутствуют в окраске сульфида олова (II), сульфида цинка (II). Красно-коричневый цвет имеет тетрасульфид тетрамышьяка, коричнево-черный – сульфид висмута (III). Черный с синим цвет имеет сульфид таллия (I), серо-черный с красным – сульфид германия (II), черно-коричневый и черно-серый – сульфид свинца (II), серо-черный – сульфид серебра (I). Черный цвет преобладает в окраске сульфидов меди (I и II). Черный цвет имеет  $\beta$ -модификация сульфида ртути (II), сульфид хрома (III), порошкообразный сульфид молибдена (IV), почти черный – сульфид железа (II). В красный цвет окрашена  $\alpha$ -модификация сульфида ртути (II), в оттенки оранжевого – аморфные тетрасульфид тетрамышьяка и сульфиды сурьмы (III и V), оранжево-красным иногда бывает и сульфид кадмия (II). Серо-голубой цвет имеет кристаллический сульфид молибдена (IV), серый – сульфид кобальта (II). В зеленый цвет окрашена  $\alpha$ -модификация сульфида марганца (II), тогда как его  $\beta$ -модификация окрашена в красновато-бурые тона.

---

## Физические свойства

При нормальных условиях сульфиды представляют собой кристаллические или аморфные вещества. Их плотности и температуры плавления приведены в табл. 7. Плотности сульфидов варьируют в широких пределах: от  $1\,660\text{ кг/м}^3$  у сульфида лития до  $8\,100\text{ кг/м}^3$  у  $\alpha$ -модификации сульфида ртути и более ( $US - 10\,870\text{ кг/м}^3$ ). Столь же большой изменчивостью обладают и температуры плавления. Наиболее легкоплавкими ( $T_{\text{пл}} = 160\text{--}600^\circ\text{C}$ ) являются полисульфиды щелочных металлов, сульфиды фосфора, мышьяка и сурьмы, тогда как температура плавления сульфидов щелочноземельных и некоторых других металлов превышает  $2000^\circ\text{C}$ . Некоторые сульфиды имеют весьма высокую твердость: полисульфиды щелочных металлов, трисульфид тетрафосфора. Другие, напротив, очень мягкие и жирные на ощупь: сульфиды олова, таллия, молибдена и вольфрама. Благодаря последнему обстоятельству дисульфиды молибдена и вольфрама находят все большее применение для создания на их основе сухих смазок с гораздо более высокими показателями, чем у смазок на базе графита.

Многие физические свойства сульфидов уникальны с практической точки зрения. Свойствами люминофоров обладают сульфиды цинка и кадмия. На основе люминесценции цинка, в частности, основаны многие сцинтилляционные приборы, необходимые в ядерной технике. Установлены люминесцентные свойства многих сульфидных фаз редкоземельных металлов.

Широко используются в науке и технике полупроводниковые свойства сульфидов. Так, сульфид кадмия находит широкое применение в фотоэлектрических, регистрационных и регулировочных устройствах. Фотосопротивления из сульфида кадмия обладают наибольшей чувствительностью в видимой области света. Сульфид свинца обладает высокой чувствительностью к инфракрасному излучению и используется в качестве его приемника. Сернисто-свинцовые сопротивления – одни из самых распространенных для инфракрасной области спектра. Высокая фоточувствительность, термоэлектрические, люминесцентные свойства сульфидов галлия и индия позволяют использовать эти соединения в технике полупроводников, а особенно – в тонкопленочном исполнении – в микроэлектронике.

Ряд сульфидных фаз, в частности полупроводниковые сульфиды редкоземельных металлов, обладают высокой термо-э.д.с. с практически линейной ее температурной зависимостью, а также четко выраженной температурной зависимостью электросопротивления. Все это делает весьма перспективным их использование в полупроводниковой технике высоких температур в качестве материалов для изготовления термочувствительных сопротивлений и термопар, в частности в качестве датчиков дистанционного управления тепловыми процессами. Большой интерес представляют термоэлектрические свойства ряда сульфидов как материалов для преобразователей тепловой энергии в электрическую.

## Полиморфные модификации

Для ряда сульфидов известны полиморфные модификации. У сульфида цинка (II) природная  $\alpha$ -модификация представлена кубическим сфалеритом,  $\beta$ -модификация – гексагональным вюрцитом. Температура перехода между ними более  $980^\circ\text{C}$  [44] ( $1020^\circ\text{C}$  [77]). Аналогичные модификации имеет и сульфид кадмия. Температура фазового перехода CdS структуры типа сфалерита (низкотемпературная модификация) в структуру типа вюрцита лежит в интервале  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  [77]. Гексагональная киноварь представляет собой природную  $\alpha$ -модификацию сульфида ртути (II), а кубический метациннабарит – ее природную  $\beta$ -модификацию. Переход между этими модификациями осуществляется при температуре  $344^\circ\text{C}$ . Две полиморфные модификации – ромбический марказит ( $\alpha$ ) и кубический пирит ( $\beta$ ) – известны для дисульфида железа (II). Температура перехода между ними –  $365^\circ\text{C}$ . Известны зеленая  $\alpha$ -модификация и красно-бурая  $\beta$ -модификация сульфида марганца (II) с температурой перехода  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ .

Две полиморфных модификации (ромбическая и гексагональная) известны в обычных условиях для халькозина  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Однако в условиях высоких давлений (до  $80\text{ кбар}$ ) для этого же сульфида рентгенографически установлены 4 фазы, обозначенные  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . Сульфид серебра известен в природе в двух модификациях. Кубическая модификация  $\text{Ag}_2\text{S}$  называется аргентитом и устойчива только при температурах выше  $179^\circ\text{C}$ . Поэтому кубические кристаллы часто представляют собой параморфозу; они имеют моноклинную структуру. Эта модификация называется акантитом. Три полиморфных модификации имеются у полупроводникового сульфида лантана: ромбический  $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$  и ку-

Табл. 7. Плотности и температуры плавления сульфидов.

Сульфид	Плотность, $10^3 \text{ кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Сульфид	Плотность, $10^3 \text{ кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
$\text{Li}_2\text{S}$	1.66 [44, 90] 1.63 [77]	950 [44] 975 [77] 1370 [90]	$\text{Na}_2\text{S}$	1.86 [44, 77, 90]	919 [77] 1168 [90] 1180 [44]
$\text{K}_2\text{S}$	1.74 [44] 1.805 [77] 1.81 [90]	835 [77] 912 [44] 948 [90]	$\text{Rb}_2\text{S}$	2.79 [77] 2.912 [44] 2.91 [90]	450 [77] 530 [44]
$\text{Na}_2(\text{S}_2)$	1.97 [77]	440 [77] 490 [44]	$\text{Na}_2(\text{S}_4)$	1.93 [77] 2.08 [44]	255 [77] 286 [44]
$\text{Na}_2(\text{S}_5)$	2.08 [44]	253 [44]	$\text{K}_2(\text{S}_2)$	1.973 [44]	470 [77] 520 [44]
$\text{K}_2(\text{S}_3)$	2.102 [44]	252 [77] 292 [44]	$\text{K}_2(\text{S}_4)$		145 [77] 159 [44]
$\text{K}_2(\text{S}_5)$	2.128 [44]	211 [44]	$\text{K}_2(\text{S}_6)$	2.020 [44]	196 [44]
$\text{Rb}_2(\text{S}_5)$	2.62 [90]		$\text{Cs}_2(\text{S}_2)$		460 [44, 77]
$\text{Cs}_2(\text{S}_3)$		217 [44, 77]	$\text{Cs}_2(\text{S}_5)$		212 [77] 210 [44]
$\text{Cs}_2(\text{S}_6)$		186 [77] 185 [44]	$\text{BeS}$	2.36–2.47 [77]	>1400 (исп.) [77]
$\text{MgS}$	2.84 [90]	>2000 [77]	$\text{CaS}$	2.18 [90] 2.59 [44] 2.80 [77]	2400 [77] 2450 [44] 2525 [90]
$\text{SrS}$	3.65 [44] 3.70 [77, 90]	2000 (разл.) [44] >2000 [90]	$\text{BaS}$	4.25 [77] 4.36 [44]	2000 (разл.) [44] >2200 [77, 90]
$\text{Al}_2\text{S}_3$	2.02 [44, 90]	1120 (p <sup>1</sup> ) [44] 1100 [90]	$\text{GaS}$	4.2 [90]	
$\text{Ga}_2\text{S}_3$	3.65 [90]	1110 [90]	$\text{In}_2\text{S}$	5.87 [90]	
$\text{InS}$		692 [90]	$\text{In}_2\text{S}_3$	4.64 [44] 4.90 [90]	1072 [44]
$\text{Tl}_2\text{S}$	8.39 [44] 8.46 [90]	448.9 [44] 448 [90]	$\text{SiS}_2$	2.02 [44, 90]	1130 [44] 1090 [90]
$\text{GeS}$	4.01 [44, 90]	655 [44] 665 [90]	$\text{GeS}_2$	2.94 [44, 90]	825 [44]
$\text{SnS}$	5.1 [44] 5.08 [90]	880 [44] 881 [90]	$\text{SnS}_2$	4.5 [44] 4.51 [90]	500–600 (разл.) [44]
$\text{PbS}$	7.1 (ам.), 7.58 [44] 7.59 [90]	1077 [44, 90]	$\text{P}_4\text{S}_3$	2.03 [44, 90]	172.5 [44] 172 [90]
$\text{P}_4\text{S}_7$	2.19 [90]		$\text{P}_4\text{S}_{10}$	2.09 [44] 2.03 [90]	288 [44]
$\text{As}_2\text{S}_3$	3.43 [44, 90]	310 [44] 307 [90]	$\text{As}_4\text{S}_4$	3.25–3.56 [44] 3.20 [90]	321 [44]
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	4.15 (ам.) 4.63 [44] 4.64 [90]	550.5 [44] 560 [90]	$\text{Sb}_2\text{S}_5$	4.12 [44, 90]	
$\text{BiS}$	~7.7 [90]		$\text{Bi}_2\text{S}_3$	6.38 [44] 7.6 [90]	685 (разл.) [44, 90]
$\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ $\text{Cu}_2\text{S}$	5.8 [44] 5.5–5.8 [90] 5.6 [77]	1130 [44, 77] 1129 [90]	$\text{CuS}$	4.68 [44, 77, 90]	200 (разл.) [44] 220 (разл.) [77] 1100 [90]
$\text{CuS}_2$	4.24–4.44 [77]	200–300 (разл.) [77]	$\text{Ag}_2\text{S}$	7.2 [77] 7.23 [44] 7.32 [90]	842 [77] 845 [44] 838 [90]
$\text{Au}_2\text{S}$	11.2 [77]	240 (разл.) [77]	$\text{AuS}$		140 (разл.) [77]
$\text{Au}_2\text{S}_3$		200 (разл.) [77]	$\alpha\text{-ZnS}$	4.09 [90] 4.102 [77] 4.14 [44]	1020 [77] 1650–1775 (p) [44]
$\beta\text{-ZnS}$	3.98 [44] 3.98–4.08 [90] 4.087 [77]	1650–1775 (p) [44] 1900 (p) [77]	$\text{CdS}$	4.82 [44, 77, 90]	1475 [77] 1480 (p) [44]

<sup>1</sup> p — под давлением.

Табл. 7. (продолжение)

Сульфид	Плотность, $10^3 \text{ кг/м}^3$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Сульфид	Плотность, $10^3 \text{ кг/м}^3$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
HgS	( $\alpha$ ) 8.1 [44, 90] ( $\beta$ ) 7.65 [44] ( $\beta$ ) 7.73 [90]	820 ( $p$ ) [44] 825 [90] 1450 [77]	Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.8 [44]	1700 [44]
Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3.87 [44]	1925 [44]	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.91 [44, 90] 4.93 [77]	2150 [44, 77] 2080 [90]
US	10.87 [77]	>2000 [77]	Ti <sub>2</sub> S	4.12 [90]	
TiS	4.05 [77]	1780 [90] ~2000 [77]	Ti <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3.52 [77] 3.58 [90]	
TiS <sub>2</sub>	3.22 [77, 90]		TiS <sub>3</sub>	3.22 [77]	
ZrS <sub>2</sub>	3.87 [90]	1550 [77]	ZrS <sub>3</sub>	3.71 [77]	
HfS <sub>2</sub>	6.0 [90]		VS	4.2 [90]	
V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.72 [90]		V <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	3.0 [90]	
Nb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5.14 [77]		CrS	4.85 [90]	1565 [90]
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	3.77 [44]	1000 ( $p$ ) [44]	MoS <sub>2</sub>	4.68-5.06 [44] 4.80 [77, 90]	1185 [77] 2100 [44]
Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5.91 [90]		WS <sub>2</sub>	7.5 [90]	
MnS	3.99 [44, 90]	1615 [44] 1530 [90]	ReS <sub>2</sub>	7.51 [90]	
Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	4.87 [90]		FeS	4.62 [44] 4.76 [90] 4.79 [77]	1190 [77] 1195 [44] 1193 [90]
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.3 [90]		Fe (S <sub>2</sub> )	4.9 ( $\alpha$ ), 5.02 ( $\beta$ ) [44] 5.03 [90]	697 (разл.) [77] 743 [44] 1700 [90]
CoS	5.45 [44, 90]	1180 [44] 1100 [90]	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4.8 [90]	
CoS <sub>2</sub>	4.27 [90]		Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	4.86 [90]	
NiS	5.3-5.65 [44, 90]	797 [44] 996 [90]			

бические  $\beta$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и  $\gamma$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Тетрагональная ( $\alpha$ ), ромбическая ( $\beta$ ) и гексагональная ( $\gamma$ ) формы известны для дисульфида урана. Несколько полиморфных модификаций установлено для полуторных сульфидов галлия и индия.

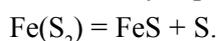
### Термическая устойчивость

Многие сульфиды являются термически устойчивыми. В частности, подобным свойством обладают сульфиды щелочных металлов, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>S, Si<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, GeS, GeS<sub>2</sub>, SnS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>S, HgS, Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MnS, NiS и др. Ряд сульфидов в условиях высоких температур полностью разлагаются на составляющие их метал и серу. Это сульфиды щелочноземельных металлов, температура разложения которых довольно высока – более 2450°C для CaS и более 2000°C для сульфидов бария и стронция. При температуре более 700°C разлагается трисульфид тетрафосфора, при температуре более 1160°C – CoS. В условиях вакуума при температуре 1100°C разлагается MoS<sub>2</sub>, при температуре более 700°C – FeS.

Еще одна группа сульфидов в условиях высоких температур разлагается с частичным выделением серы. Прежде всего, это полисульфиды щелочных металлов, которые при температуре более 600°C переходят в сульфиды с выделением избыточной серы:



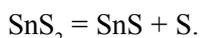
При температуре более 1170°C в вакууме протекает реакция разложения дисульфида железа (II) с образованием сульфида железа (II) и выделением серы:



Аналогичным образом при 514°C протекает реакция разложения декасульфида тетрафосфора с образованием трисульфида тетрафосфора.

Реакция термического разложения с выделением серы характерна также для ее соединений с химическими элементами, способными входить в сульфиды в разных состояниях валентности. В этом

случае одновременно с выделением серы происходит восстановление сульфидообразующего элемента с уменьшением степени его валентности. Подобная реакция при температуре 500-600°C характерна, например, для сульфида олова (IV), разлагающегося на сульфид олова (II) с выделением серы:



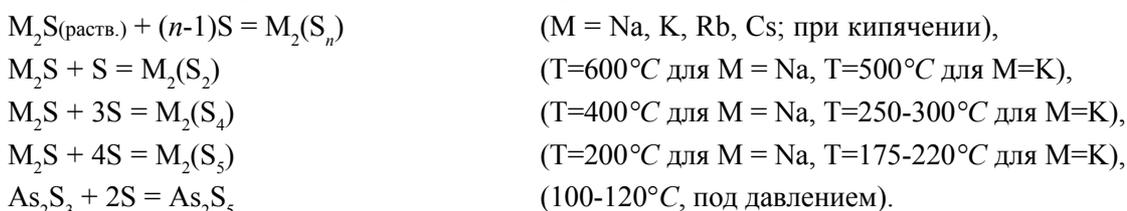
Аналогичным образом при температуре 1350°C в вакууме протекает реакция разложения сульфида хрома (III) с образованием сульфида хрома (II) и выделением серы. При температуре более 686°C разлагается сульфид висмута (III), при 200-450°C – сульфид меди (II), при 120-170°C – сульфид сурьмы (V), при температурах 90-500°C – сульфид мышьяка (V).

Вышеперечисленные реакции термического разложения протекают с образованием элементарной серы. Однако в некоторых случаях высокотемпературное разложение сульфидов приводит к выделению элемента в самородном виде без выделения серы. В частности, при температуре 1000-1130°C происходит частичное разложение сульфида меди (I) с переходом последнего в нестехиометрическое соединение и выделением самородной меди:



### Полисульфиды и реакции присоединения

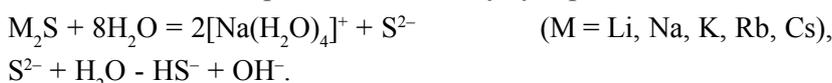
Для некоторых сульфидов, прежде всего сульфидов щелочных металлов, в условиях высоких температур и избытка серы характерны реакции присоединения и окисления элементов серой:



Число полисульфидов лития ограничено. Известны лишь  $\text{Li}_2(\text{S}_2)$  и  $\text{Li}_2(\text{S}_4)$ . Для остальных щелочных металлов спектр полисульфидов более широк. В общем случае эти соединения имеют состав, описываемый формулой  $\text{M}_2\text{S}_x$ , где  $x = 2-6$ . Среди щелочноземельных металлов известны полисульфиды кальция  $\text{CaS}_x$  ( $x = 2-4$ ), стронция  $\text{SrS}_x$  ( $x = 2-5$ ), бария  $\text{Ba}(\text{S}_2)$  и  $\text{Ba}(\text{S}_3)$ . Реакция присоединения в условиях высокой температуры и избытка серы используется при искусственном получении высших сульфидов и полисульфидов многих переходных металлов и  $p$ -элементов [77].

### Растворимость

Весьма различны свойства сульфидов по характеру взаимодействия с водой. Хорошо растворяются в воде с сильным гидролизом по аниону сульфиды щелочных металлов:



Полисульфиды щелочных металлов также хорошо растворяются, однако гидролиз по аниону у них протекает в меньшей степени по сравнению с сульфидами (табл. 8).

Из сульфидов щелочноземельных металлов хорошо растворяется в воде с сильным гидролизом по аниону лишь сульфид бария (табл. 9). Сульфиды кальция и стронция растворяются плохо. Столь же слабо растворим сульфид таллия (I). Остальные сульфиды в воде практически не растворяются (табл. 10).

Табл. 8. Показатели основности растворов сульфидов и некоторых полисульфидов щелочных металлов [44].

Сульфид	$pK_o^1$	Сульфид	$pK_o$
$\text{Li}_2\text{S}$	1.09	$\text{Na}_2(\text{S}_4)$	7.7
$\text{Na}_2\text{S}$	1.09	$\text{Na}_2(\text{S}_5)$	8.3
$\text{K}_2\text{S}$	1.09	$\text{K}_2(\text{S}_4)$	7.7
$\text{Rb}_2\text{S}$	1.09	$\text{K}_2(\text{S}_5)$	8.3
$\text{Cs}_2\text{S}$	1.09	$\text{Cs}_2(\text{S}_5)$	8.3

<sup>1</sup>  $K_o$  – константа основности (при 25°C),  $pK_o = -\lg(K_o)$ .

Табл. 9. Массовый коэффициент растворимости некоторых сульфидов [44]

Сульфид	$k_s, \text{г}/100 \text{ г воды}$	
	20 °C	80 °C
CaS	0.02	
BaS	7.86	49.91
Tl <sub>2</sub> S	0.02	

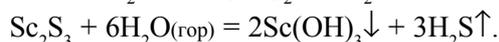
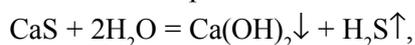
Табл. 10. Показатель растворимости рПР<sup>1</sup> некоторых сульфидов [44].

Сульфид	рПР	Сульфид	рПР
α-MnS	12.96 (25)	PbS	28.06 (25)
FeS	16.47 (25)	GeS	34.52 (18)
CoS	19.75 (25)	CuS	35.85 (25)
NiS	21.03 (25)	HgS	44.85 (25)
β-ZnS	23.10 (25)	Cu <sub>2</sub> S	47.64 (25)
α-ZnS	24.92 (25)	Ag <sub>2</sub> S	49.14 (25)
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	25.0–29.0 (18–25)	SnS <sub>2</sub>	57.64 (25)
Fe (S <sub>2</sub> )	26.27 (b) (25)	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	83.04 (25)
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	26.28 (25)	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	89.66 (25)
CdS	27.19 (25)	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	104.05 (25)
SnS	27.52 (25)		

### Взаимодействие с водой

По отношению к воде большая группа сульфидов является химически инертной. Практически не реагируют с водой Ag<sub>2</sub>S, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS, Cu<sub>2</sub>S, CuS, Fe(S<sub>2</sub>), FeS, GeS, HgS, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, NiS, PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, SnS, SnS<sub>2</sub>, ZnS.

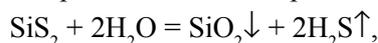
Сульфиды щелочных металлов, а также сульфиды скандия (III), иттрия (III) и лантана (III) разлагаются водой при кипячении с образованием гидроокислов:



Сульфид алюминия разлагается водой с образованием гидроокисла даже при комнатной температуре:



С образованием окислов разлагаются водой при кипячении дисульфид кремния и сульфид германия (IV):

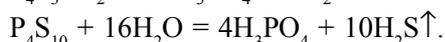


причем реакция разложения сульфида германия (IV) протекает довольно медленно. Под воздействием горячих водяных паров с образованием окислов разлагаются при температуре 200–250 °C сульфид мышьяка (III), при 400–500 °C – сульфид хрома (III), при 500 °C – сульфид молибдена (IV).

Более сложным путем идет разложение водой при кипячении сульфида мышьяка (V) – он переводится в более устойчивый сульфид мышьяка (III) с одновременным образованием оксида мышьяка (III), элементарной серы и сероводорода:

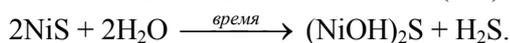


Сульфиды фосфора разлагаются с образованием фосфорной кислоты:

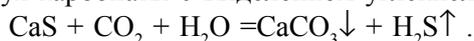


Сульфиды кобальта (II) и никеля (II) под воздействием влаги с течением времени «стареют», т.е. переводятся в менее активное состояние, покрываясь пленкой гидроокислов:

<sup>1</sup> ПР – произведение растворимости (в скобках температура в °C), рПР = –lg(ПР)



Сульфиды щелочноземельных металлов активно поглощают из воздуха влагу и углекислоту, образуя карбонаты с выделением углекислоты:



### Окисление кислородом

Все сульфиды окисляются кислородом. В безводном порошке пирофорны сульфиды щелочных металлов и сурьмы. Существует несколько типов реакции окисления сульфидов кислородом.

По первому типу реакции окисление происходит с образованием сульфатов. В частности, таким путем в высокотемпературных условиях окисляются сульфиды щелочных металлов:



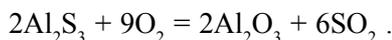
В этом случае температура протекания реакции  $>300^\circ\text{C}$  для  $\text{M}=\text{Li}$ ,  $>400^\circ\text{C}$  – для  $\text{Na}$  и  $\text{T}>500^\circ\text{C}$  – для  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ . В случае щелочноземельных металлов реакция окисления сульфидов в сульфаты протекает при более высоких температурах:



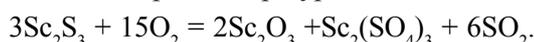
При сравнительно низких температурах ( $250^\circ\text{C}$ ) по этому типу реакции окисляется сульфид таллия (I). При температурах  $300\text{-}400^\circ\text{C}$  с течением времени сульфид свинца (II) также окисляется в сульфат. При комнатной температуре при условии влажности протекают реакции медленного окисления сульфидов меди, цинка, железа в соответствующие сульфаты:



При окислении сульфидов кислородом в высокотемпературных условиях более характерным является второй тип реакций, благодаря которому происходит одновременное образование окисла сульфидообразующего элемента и диоксида серы (табл. 11):



Для некоторых сульфидов возможно окисление с протеканием реакции по смешанному типу, т.е. с одновременным образованием диоксида серы, сульфата и окисла сульфидообразующего элемента. В частности, при температуре  $350\text{-}425^\circ\text{C}$  так протекает реакция окисления сульфида скандия (III):



Для некоторых сульфидов окисление кислородом приводит к выделению либо сульфидообразующего элемента, либо серы в самородном виде. Первый случай иллюстрирует реакция окисления сульфида серебра (I), второй – сульфида кадмия (II):



Табл. 11. Температурные условия протекания реакций окисления некоторых сульфидов с образованием окисла сульфидообразующего элемента и диоксида серы (по данным [44])

Сульфид	T, °C	Сульфид	T, °C	Сульфид	T, °C
$\text{Al}_2\text{S}_3$	700–800	$\text{Fe} (\text{S}_2)$	800	$\text{P}_4\text{S}_3$	100–300
$\text{As}_2\text{S}_3$	500	$\text{GeS}$	800–1000	$\text{PbS}$	1200
$\text{As}_2\text{S}_5$	300–400	$\text{GeS}_2$	1000	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	340–600
$\text{As}_4\text{S}_4$	400–500	$\text{HgS}$	200–350	$\text{Sb}_2\text{S}_5$	100–200
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$>400$	$\text{In}_2\text{S}_3$	$>650$	$\text{SiS}_2$	200–300
$\text{CdS}$	800	$\text{La}_2\text{S}_3$	$>700$	$\text{SnS}$	700–800
$\text{CoS}$	680	$\text{MnS}$	300–400	$\text{SnS}_2$	600–800
$\text{Cr}_2\text{S}_3$	800–900	$\text{MoS}_2$	400–600	$\text{Y}_2\text{S}_3$	$>650$
$\text{Cu}_2\text{S}$	1200–1300	$\text{NiS}$	600–800	$\text{ZnS}$	800–100
$\text{CuS}$	300–500	$\text{P}_4\text{S}_{10}$	300		

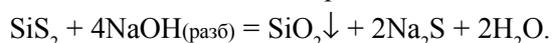
---

## Взаимодействие со щелочами

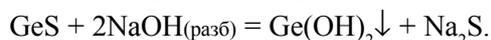
Большая часть сульфидов не вступает в реакцию со щелочами. К числу сульфидов, обладающих этим свойством, кроме сульфидов и полисульфидов собственно щелочных металлов относятся сульфиды щелочноземельных металлов, а также  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Fe}(\text{S}_2)$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ , сульфиды тория, урана и др. Во многом это определяется электроотрицательностью элементов, входящих в состав сульфидов. Сульфиды, сульфидообразующий элемент которых имеет электроотрицательность 1.5 и ниже (см. табл. 6), со щелочами, как правило, не взаимодействуют. При более высокой электроотрицательности сульфидообразующие элементы начинают проявлять кислотообразующие свойства, вступая в реакцию со щелочами.

Поскольку с увеличением степени валентности электроотрицательность сульфидообразующего элемента возрастает, то высшие и низшие сульфиды одного и того же элемента могут вести себя по отношению к щелочам по-разному. В качестве примера можно привести сульфиды титана. Для этого элемента известны [77] следующие сульфидные фазы  $\text{Ti}_2\text{S}$ ,  $\text{TiS}$ ,  $\text{Ti}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiS}_2$  и  $\text{TiS}_3$ . Два низших сульфида никак не взаимодействуют с кипящим раствором  $\text{NaOH}$ , тогда как высшие полностью разлагаются в этом растворе. Низшие сульфиды циркония  $\text{Zr}_2\text{S}$  и  $\text{ZrS}$ , аналогично сульфидам титана, не взаимодействуют со щелочами, тогда как высший сульфид циркония  $\text{ZrS}_2$  при нагревании гидролизуется в растворе  $\text{NaOH}$ . Точно так же, если моносульфид ниобия не взаимодействует со щелочами, то уже полоторный сульфид этого металла разлагается ими. Сульфид тантала  $\text{TaS}_2$  лишь частично разлагается в горячем растворе щелочей, тогда как высший сульфид  $\text{TaS}_3$  полностью растворяется в этих растворах с образованием танталата натрия. Все низшие сульфиды хрома вплоть до полоторного  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  со щелочами не реагируют, тогда как высшие, в частности  $\text{Cr}_2\text{S}_5$ , щелочами разлагаются. Медленно реагируют с горячими растворами щелочей дисульфиды молибдена и вольфрама, тогда как высшие сульфиды этих металлов  $\text{MoS}_3$  и  $\text{WS}_3$  гораздо более активно взаимодействуют со щелочами с образованием тиосолей. Разлагается водой полоторные сульфиды галлия  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и индия  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Возможны различные варианты протекания разложения сульфидов щелочами. Сульфид кремния разлагается щелочами с образованием окисла кремния и сульфида щелочного металла:



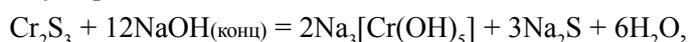
Сульфид германия (II) реагирует со щелочами с образованием гидроокисла:



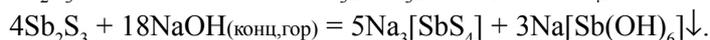
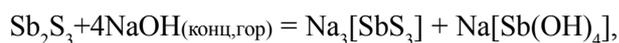
По такому же пути идет реакция разложения сульфида индия:



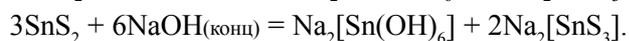
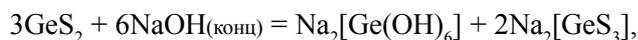
Сульфид серебра разлагается щелочами с образованием самородного серебра. Сульфиды хрома(III) и олова(II) разлагаются щелочами с одновременным образованием гидрооксосоли и сульфида щелочного металла:



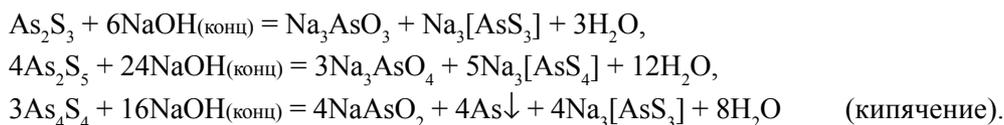
Сульфид сурьмы разлагается щелочами с образованием тиостибатов и гидрооксоштибатов щелочного металла:



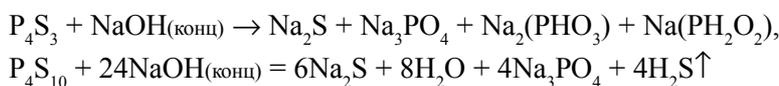
Сульфиды германия (IV) и олова (IV) разлагаются щелочами с образованием гексагидрооксогерманата и тритиогерманата или, соответственно, гексагидрооксоостанната и тритиостанната щелочного металла:



Сульфиды мышьяка разлагаются с образованием кислородсодержащих солей (арсанатов, арсенитов, мета-арсенитов) и тиоарсенатов щелочного металла:

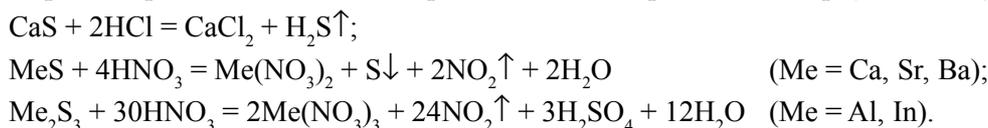


Сульфиды фосфора реагируют со щелочами также с образованием кислородсодержащих солей (фосфатов, гидрофосфатов) щелочного металла, но вместо тиосолей щелочного металла образуется его сульфид:



Практически все сульфиды разрушаются при взаимодействии с концентрированными кислотами. При этом при взаимодействии с концентрированными сильными кислородсодержащими кислотами, такими как серная и азотная, в роли окислителя выступает кислотообразующий элемент. Для серной кислоты это сера в степени окисления +6, входящая в состав сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$ . В результате восстановления сера может переходить в состояния окисления от +4 до -2, образуя в качестве продуктов реакции  $\text{SO}_2$ , S и  $\text{H}_2\text{S}$ . Степень окисления азота в азотной кислоте равна +5. Выступая в качестве окислителя, он может восстанавливаться до состояния +4, +3, +2, +1, 0, -3. В результате получается очень широкий спектр возможных продуктов реакции. В разбавленном состоянии эти кислоты окисляют за счет иона водорода. Он же является окислителем и в таких бескислородных кислотах как соляная.

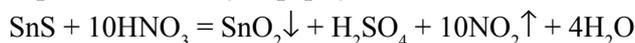
В процессе взаимодействия сульфидов с кислотами сульфидная сера может выделяться в виде сероводорода, сбрасываться в элементарном виде или образовывать серную кислоту.



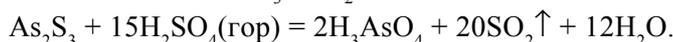
В свою очередь сульфидообразующий элемент может в результате взаимодействия с кислотой перейти в состав ее соли



перейти в оксидную форму



или стать элементом кислотообразователем:



Наиболее активно реагируют с кислотами сульфиды щелочных металлов. В то же время некоторые сульфиды сравнительно устойчивы по отношению к кислотному воздействию. В частности сульфиды фосфора реагируют только с горячей концентрированной азотной кислотой. С соляной кислотой даже в концентрированном ее виде не реагируют сульфиды меди и висмута. С разбавленными и слабыми кислотами кроме сульфидов упомянутых элементов не взаимодействуют сульфиды мышьяка, сурьмы, серебра, цинка, молибдена, железа (дисульфид).

### **Природные сульфиды и сульфосоли**

Соединения серы с металлами и полуметаллами переходных элементов представляют собой один из важнейших с промышленной точки зрения класс природных химических соединений. Из более чем 300 рудных минералов, служащих источником металлов для человечества, сульфиды и сульфосоли составляют около 60%. Кроме серы основными видообразующими элементами этих минералов являются As, Fe, Cu, Zn, Pb, Sb, Ag, Au, Bi, Co, Ni. Остальные встречаются в рассеянном состоянии и самостоятельные виды минералов образуют очень редко (Se, Cd, In, Ga, Ge, Te). В общей сложности среди сульфидов и их аналогов в настоящее время известно более 250 минеральных видов. Однако распространены и образуют значительные скопления не более 20 из них. Краткая сводка их нахождения, ассоциаций и практического применения по данным [4, 12] приводится ниже.

---

**Дисульфиды железа  $\text{FeS}_2$ : пирит и марказит.** Пирит (серный колчедан, железный колчедан) является одним из самых распространённых минералов земной коры и наиболее распространённым в классе сульфидов. Это сквозной полигенный минерал, встречающийся в самых различных генетических типах месторождений, как эндо-, так и экзогенных. Пирит имеет латуно- или соломенно-жёлтый цвет и яркий металлический блеск. Он кристаллизуется в кубической сингонии и встречается в виде кубических, октаэдрических, кубооктаэдрических и других кристаллов (часто с резкой штриховкой на гранях куба), образует сплошные зернистые массы, вкрапленные зёрна, а также натёчные колломорфные агрегаты, сталактиты, конкреции и т. п. (нередко совместно с марказитом), тонкие плёнки и примазки, псевдоморфозы по пирротину, по древесным и др. органическим остаткам, параморфозы по марказиту. Значительные скопления пирита присутствуют в сульфидных медно-никелевых месторождениях в ассоциации с пирротинном, пентландитом, халькопиритом, магнетитом и другими рудными минералами. Крупные кристаллы пирита встречаются в некоторых редкометальных грейзеновых, гидротермальных (золота) и карбонатитовых месторождениях. Наиболее крупные промышленные месторождения пирита относятся к колчеданному типу. В серноколчеданных залежах пирит составляет по объёму 80—90% и представлен сплошными зернистыми массами или сыпучими, несцементированными пиритовыми «песками». Широко распространён пирит также в осадочных породах, в том числе в ископаемых углях. В частности, в бурых углях Подмосковского бассейна содержится до 5% пирита. Крупные скопления пирита формируются на океанском дне в связи с поступлением вулканических эксгальций по разломам в зонах срединно-океанических хребтов с активными проявлениями вулканизма. В поверхностных условиях пирит неустойчив, быстро окисляется с образованием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Это сопровождается замещением пирита оксидами и гидроксидами Fe (часто с образованием полных псевдоморфоз), иногда сульфатами типа ярозита. Железо в кристаллической структуре пирита может замещаться Ni и Co, что обуславливает возможность непрерывные серии твёрдых растворов пирита с сульфидами этих металлов. Отмечаются также примеси Cu, Au, As, Te, Se и др. Пирит – один из главных компонентов серных руд, главный источник получения кобальта, в значительной мере золота, селена и таллия, отчасти меди.

**Марказит** является химическим аналогом пирита, но, в отличие от последнего, кристаллизуется в ромбической сингонии и встречается, главным образом, в приповерхностных условиях. Формы выделений: конкреции, сферолиты, натёчные агрегаты, сплошные массы; кристаллы таблитчатые, реже остропирамидальные, призматические, а также двойники и сростки типа “петушиного гребня”. Известны псевдоморфозы по пирротину, органическим остаткам, древесине. Самостоятельных месторождений не образует. Эндогенный марказит встречается в низкотемпературных гидротермальных преимущественно жильных месторождениях. Известен на Блявинском медно-колчеданном месторождении (Урал) в ассоциации с пиритом, сфалеритом, вюрцитом, халькопиритом. Скопления натёчного низкотемпературного марказита известны на Северном Кавказе. Марказит экзогенного происхождения встречается в мергелях, известняках (Крым), глинах (Свердловская обл.), каменных углях (Новгородская обл.).

**Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$**  (медный колчедан) – главный рудный минерал меди. Он широко развит в различных генетических группах месторождений: магматических сульфидных, медно-никелевых, скарновых, медно-порфировых, медно-колчеданных, гидротермальных жильных месторождениях, медистых песчаниках и сланцах. Типичен также для полиметаллических месторождений. Для химического состава обычен небольшой дефицит S. В структуре халькопирита ионы серы могут частично замещаться селеном, в виде примесей встречаются Mn, As, Sb, Ag, Zn, In, Tl, Bi и др. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии, выше  $700^\circ\text{C}$  – в кубической. Слагает в основном сплошные массы и вкрапленники, довольно редки кристаллы тетраэдрического, иногда также псевдооктаэдрического или псевдододекаэдрического габитуса. Кристаллы халькопирита величиной до 10 см известны в Дальнегорском месторождении (Приморье). Часто халькопирит присутствует в сфалерите в виде эмульсионной вкрапленности—беспорядочно рассеянных или закономерно ориентированных микровключений. Цвет латуно-жёлтый с синей или пёстрой побежалостью.

**Галенит  $\text{PbS}$**  (свинцовый блеск) – один из наиболее распространённых минералов гидротермальных (преимущественно средне- и низкотемпературных) месторождений. В парагенезисе с ним обычно наблюдаются сфалерит, халькопирит, блёклые руды, бурнонит, пирит и др. В контактово-

---

метасоматических месторождениях ассоциирует со сфалеритом, пиритом, пирротинном и др. Отмечается как осадочно-диагенетическое образование, выделяясь в виде рассеянной вкрапленности в песчаниках, известняках, а также в ядрах конкреций. Содержит 86,6% Pb, часты примеси: Se, Ag, Bi, Sb, Sn, Zn, Fe, Cd и др. Кристаллизуется в кубической сингонии. Наиболее часто встречается в виде зернистых (тонкозернистый галенит – так называемый свинчак) и сплошных масс; образует друзы и скелетные формы, а также натёчные колломорфные массы, реже кубические и октаэдрические кристаллы. Известны двойники, а также эпитактические срастания с блёклыми рудами, арсенопиритом, бурнонитом и золотом. Цвет свинцово-серый с металлическим блеском. Попутно из галенита могут извлекаться серебро, селен, а также висмут, цинк и другие металлы. Из галенитового концентрата получают белила и краски.

**Сфалерит (Zn,Fe)S** (цинковая обманка) – обычно встречается в ассоциации с галенитом в полиметаллических месторождениях (жильных, скарновых, стратиформных, гидротермально-метасоматических, метасоматических, колчеданных), а также в медно-колчеданных залежах (с пиритом, халькопиритом) и медистых песчаниках (с халькопиритом, борнитом, халькозином); может возникнуть в результате биогенно-диагенетических процессов. Как правило, содержит примеси Fe (до 26%), Mn (до 8,4%), Cd (до 9,2%), In (до 2,5%), Sn (до 2%), Hg (до 35%), Tl (до 1%), Cu (до 15%), Co, Ga, Ag. Цвет сфалерита зависит от содержания Fe и других примесей: от бесцветного до чёрного, обычно светло-коричневый или бурый, иногда жёлтый, красный, зелёный; серый, белёсый. Светлые маложелезистые сфалериты прозрачны, тёмные просвечивают. Некоторые разновидности сфалерита имеют собственные названия: светлый, бедный железом сфалерит – клейофан; высокожелезистый чёрный сфалерит – марматит; обогащённый Cd красный сфалерит – пришбрамит; порошковатый серый сфалерит, содержащий до 2% Cd, – брункит. Кристаллизуется в кубической сингонии. Кристаллы сфалерита преимущественно тетраэдрические или кубооктаэдрические, реже ромбододекаэдрического габитуса; часто со штриховкой, ступенями и спиральями роста на гранях. Более характерны сплошные зернистые агрегаты, иногда также плотные концентрически-зональные (скорлуповатая обманка), сталактиты, оолиты, корки, порошковатые массы (брункит). Сфалерит – наиболее важный компонент цинковых руд, главный источник получения Cd, In, Ga.

**Борнит  $Cu_5FeS_4$**  (пёстрая медная руда) – важный минерал медных руд, имеющий различный генезис: гипогенный борнит (обычно из гидротермальных месторождений) типичен для колчеданных руд; гипергенный борнит – для зоны вторичного сульфидного обогащения и осадочных пород. В гидротермальных месторождениях борнит ассоциируется с халькопиритом, пиритом, сфалеритом, блёклой рудой. В связи с дефектностью структуры наблюдаются широкие колебания химического состава (%): Cu – 52-65, Fe – 8-18, S – 20-27. Кристаллизуется в кубической сингонии. Известны тетрагональная, тригональная и ромбическая полиморфные модификации. Наиболее часто встречается в виде сплошных масс или зёрен неправильной формы; кристаллы крайне редки. Цвет на свежем изломе тёмный медно-красный, на воздухе появляется пёстрая (в основном синяя) побежалость. Блеск полуметаллический. В зоне окисления за счёт борнита образуются малахит, азурит, куприт и другие гипергенные минералы.

**Киноварь HgS** – типичный минерал близповерхностных гидротермальных месторождений, образующихся в областях молодого вулканизма, наиболее распространённый и устойчивый минерал ртути, главный минерал ртутных руд. Содержит 86,2% Hg, 13,8% S, примесь Se (до 1%), следы Te. Основа структуры – бесконечные цепи -S-Hg-S-, расположенные вдоль винтовой оси, что обуславливает характерное для кристаллов киновари вращение плоскости поляризации. Кристаллизуется в тригональной сингонии и образует толстотаблитчатые, ромбоэдрические, реже призматические кристаллы. Характерны зернистые агрегаты. Имеет алмазный блеск и красный от яркого до тёмного цвет.

**Пирротин  $Fe_{1-x}S$**  (магнитный колчедан) – широко распространён в основных породах (в виде крупных пирротин-халькопирит-пентландитовых и троилит-кубанитовых тел), а также в контактово-метасоматических (в ассоциации с шеелитом, халькопиритом, пиритом, магнетитом, сфалеритом и арсенопиритом) и гидротермальных (в ассоциации со сфалеритом, галенитом, халькопиритом и арсенопиритом) месторождениях, в кимберлитах, пегматитах, осадочных породах, образует включения в алмазах. Химический состав переменный:  $x = 0.0-0.11$ . Примеси Ni, Co (до 1%); Cu, Pb (0.n%); Mo, As (до 0.0n%). Известны твёрдые растворы с халькопиритом. Пирротин кристаллизуется в гексагональной или моноклинной сингонии. Обычно пирротин образуют массивные и тонкопластинчатые

---

---

агрегаты, иногда встречаются в виде таблитчатых, дипирамидальных, бочонковидных или столбчатых кристаллов. Известны двойники, а также эпитактические сростания с магнетитом и галенитом. Пирротин имеет тёмный бронзово-жёлтый с бурой побежалостью цвет и металлический блеск. Пирротиновые руды, не содержащие других полезных минералов, имеют ограниченное практическое значение, могут быть использованы для получения серы, железа, а также серной кислоты. Никеленосный пирротин – источник получения никеля.

**Пентландит  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$**  – важнейший источник никеля. Встречается в основных изверженных породах в ассоциации с пирротинном и халькопиритом, а также с минералами платины (сперрилитом, палладистой платиной и др.). Известен в кимберлитах, эклогитовых ксенолитах, метеоритах и лунных породах; установлен во включениях в алмазах. Содержит  $34 \pm 10\%$  Ni, изоморфные примеси Co (0.4-3.0%), нередко Cu (до 6.5%), Ru, Rh, Se, Te, Ag. Разновидность – кобальтпентландит – отличается содержанием Co до 54%. Кристаллизуется в кубической сингонии, однако одиночные кристаллы не встречены. Формы выделений: мелкие изометричные зёрна, реже крупнокристаллические вкрапления размером до несколько сантиметров в агрегате пирротина, халькопирита и других сульфидов Cu и Fe. Цвет бронзово-жёлтый, блеск металлический.

**Аргентит и акантит  $\text{Ag}_2\text{S}$**  – ценная серебряная руда, содержащая около 87% серебра, а также примеси Cu, Fe, Zn, Sb. При этом собственно аргентит представляет собой кубическую полиморфную модификацию  $\text{Ag}_2\text{S}$ , устойчивую выше  $173^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры он переходит в моноклинный акантит. В природе аргентит редок, тогда как само название «аргентит» часто применяется к параморфозам акантита по аргентиту. В свою очередь, акантит – низкотемпературный гидротермальный или гипергенный минерал (образуется в зоне вторичного сульфидного обогащения серебряных и полиметаллических месторождений). Он образует плёнки, землистые агрегаты («серебряная чернь»), сплошные массы, реже мелкие кристаллы. Характерны пластинчатые двойники, часто полисинтетические (результат перехода аргентита в акантит). Встречается также в виде параморфоз по аргентиту, имеющих форму дендритов, скелетных, сетчатых, проволочных, волосовидных кристаллов, неправильных выделений. Цвет железно-чёрный, до свинцово-серого. Блеск металлический, на свету тускнеет.

**Халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$**  (медный блеск) – один из главных рудных минералов меди. Халькозин образуется при гипергенных и гипогенных процессах. Значит, скопления его обычно приурочены к зонам вторичного сульфидного обогащения медно-колчеданных месторождений, где ассоциирует с борнитом, халькопиритом и другими сульфидами. Является главным рудным минералом медистых песчаников (Джезказганское месторождение). Встречается также в рудах гидротермальных кварцево-сульфидных жильных месторождений медных руд. Содержит 79.8% Cu, примесь Ag (до 0.2%). Кристаллизуется в моноклинной сингонии; гексагональная полиморфная модификация устойчива при температуре выше  $105^\circ\text{C}$ . Призматические или толстотаблитчатые кристаллы редки. Обычно встречается в виде массивных, плотных или зернистых агрегатов серой (до чёрной) окраски с металлическим блеском.

**Ковеллин  $\text{CuS}$**  входит в состав медных руд, где обычно ассоциируется с другими сульфидами меди. Как гипергенный минерал образуется за счёт халькопирита, борнита, халькозина в зоне цементации сульфидных месторождений. Часто замещает сфалерит и галенит. Гипогенный ковеллин встречается редко, в ассоциации с пиритом, борнитом, халькозином в гидротермальных жилах. Обнаружен в отложениях фумарол. Состав осложняется изоморфными примесями Fe, реже Ag. Кристаллизуется в гексагональной сингонии. Образует тонкие плёнки, примазки, сажистые порошковатые массы, очень редко – мелкие таблитчатые кристаллы. Имеет индигово-синий до чёрного с радужной побежалостью цвет с матовым блеском.

**Реальгар  $\text{AsS}$**  – входит в состав мышьяковых руд (содержит 70.1% As). Реальгар образуется гидротермальным путём и встречается в близповерхностных вулканогенных и телетермальных месторождениях совместно с аурипигментом, киноварью, антимонитом. Реальгар выпадает из вод термальных источников и наблюдается в фумарольных конденсатах вулканов. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кроме устойчивого при обычной температуре  $\alpha$ -реальгара существует высокотемпературная  $\beta$ -модификация, отличающаяся параметрами кристаллической решётки.  $\beta$ -реальгар

---

(совместно с  $\alpha$ -реальгаром) встречается на месторождении Алакран (Чили). Реальгар имеет молекулярную структуру и образует землистые порошковатые массы, налёты, корки, зернистые агрегаты. Призматические кристаллы (длиной до 5 см) редки. Реальгар прозрачен, имеет цвет от ярко-красного до оранжево-жёлтого и стеклянный до жирного блеск.

**Аурипигмент  $As_2S_3$**  – типичный минерал средне- и низкотемпературных мышьяковых и сурьмяно-ртутных месторождений (например, Хайдаркан, Киргизия). Крупные месторождения аурипигмента известны с древности в Югославии (Македония) и Иране (Курдистан). Аурипигмент в ассоциации с реальгаром образуется в возгонах вулканов. Известен также в отложениях термальных источников. При выветривании переходит в арсенолит  $As_2O_3$ . Иногда содержит примесь Sb (до 3%). Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Форма выделений: радиально-лучистые сростки с гребневидной поверхностью, а также сферолиты, плотные или землистые массы, налёты, корки. Кристаллы редки. Цвет от лимонно- и золотисто-жёлтого до оранжево-жёлтого. Полупрозрачный. Аурипигмент с античных времён использовался в качестве жёлтой краски. Применяют в лакокрасочной и кожевенной промышленности. На некоторых месторождениях аурипигмент совместно с реальгаром добывается как мышьяковая руда.

**Антимонит  $Sb_2S_3$**  (стибнит) – основной источник получения сурьмы. Содержит 71.45-71.83% Sb, 28.42-28.90% S; примеси: As, Hg, Ag, Au, Pb, Bi, Fe, Cu. По происхождению низкотемпературный, гидротермальный; образуется также в отложениях горячих источников. Встречается, помимо собственно сурьмяных, во многих сурьмяно-ртутных месторождениях, а также в небольших количествах в золото-кварцевых жилах, месторождениях реальгара и аурипигмента и свинцово-цинковых. Кристаллизуется в ромбической сингонии. Образует призматические игольчатые кристаллы с характерной штриховкой вдоль граней, а также веерообразные сростки, спутанно-волокнистые и зернистые агрегаты. Имеет свинцово-серый цвет и металлический блеск.

**Кобальтин  $CoAsS$**  – один из основных минералов кобальтовых руд. Содержание Co 26-34%. При высоких темп-рах образует непрерывный изоморфный ряд с  $NiAsS$  с содержанием Fe до 40 атомных % и зональным распределением богатых Co и Ni компонентов. Разновидности, близкие к чистому кобальтину, не зональны. Кристаллизуется в кубич. сингонии. Образует октаэдрич., кубич. кристаллы, зернистые агрегаты, вкрапленники, прожилки. Оловянно-белый с характерным розоватым оттенком. Блеск металлический. Наиболее значительные скопления кобальтина имеются в высокотемпературных контактово-метасоматических месторождениях – железорудных скарнах; в гидротермальных золото-кварцевых и серебро-арсенидных карбонатных жилах; в месторождениях Ni-Co-Ag-Bi-U-формации.

**Арсенопирит  $FeAsS$**  (мышьяковый колчедан) – типичный минерал высоко- и среднетемпературных гидротермальных месторождений, в том числе часто золоторудных. Фактическое содержание As 40-49%. Примеси: Co, Ni, Mn, Zn, Sb, Se. Нередко содержит мельчайшие включения самородного золота. Кристаллизуется в моноклинной или триклинной сингонии. Образует длинно-, реже короткопризматические с характерным ромбическим сечением кристаллы, звёздчатые сростки, шестоватые и зернистые агрегаты. Имеет оловянно-белый, в изломе стально-серый, цвет металлический блеск. Часто наблюдается желтая побежалость. Арсенопирит – главный источник получения мышьяка и его соединений, из кобальтсодержащего арсенопирита извлекают кобальт. Золотоносный арсенопирит входит в состав золотых руд.

**Молибденит  $MoS_2$**  (молибденовый блеск) – главный минерал молибденовых руд. Кроме того, из него извлекают Re и Se. Содержит до 60% Mo и 40% S. Часты примеси Tl (до 2%), Re (до 1.88%), Se (до 0.06%), Mb, V, Zn, As. Известны железосодержащие и медистая разновидности молибденита, а также селенистый молибденит, содержащий до 25% Se. Молибденит – типичный гидротермальный минерал средних и высоких температур, генетически связанный с кислыми горными породами. Встречается в месторождениях различных генетических типов; в пегматитовых – в ассоциации с вольфрамитом, касситеритом, шеелитом, минералами Bi; в контактово-метасоматических и грейзеновых – с гранатом, шеелитом, турмалином, пиритом, вольфрамитом. В штокверковых гидротермальных месторождениях, содержащих основную часть промышленных молибденовых руд, молибденит ассоциирует с кварцем, серицитом, пиритом, а в жильных – с кварцем, пиритом, халькопиритом, сфалери-

---

том, галенитом. Для медно-молибденовых месторождений характерна ассоциация молибденит с халькопиритом, борнитом, сфалеритом, магнетитом. Основная часть природного молибденита (80%) кристаллизуется в гексагональной сингонии. Остальной молибденит является либо тригональной разностью, либо смешанослойным сростанием тригональной и гексагональной разностей. Встречается в виде листоватых и чешуйчатых агрегатов, тонкочешуйчатых выделений в других минералах, а также кристаллов гексагонально-таблитчатого, иногда короткопризматического, бочонковидного облика. Часто образует ступенчатые параллельные сростки таблитчатых кристаллов. Непрозрачен, имеет свинцово-серый с голубоватым отливом цвет и металлический блеск.

**Пираргирит  $Ag_3SbS_3$  и прустит  $Ag_3SbS_3$**  – красные серебряные руды – важные компоненты руд серебра. **Пираргирит** распространён в среднетемпературных гидротермальных полиметаллических месторождениях, хотя и не образует крупных скоплений. В значительных количествах присутствует в низкотемпературных серебряно-полиметаллических гидротермальных месторождениях, где ассоциирует с галенитом, самородным серебром, пруститом, сульфосолями сурьмы и свинца. Содержит в своём составе 59.76% Ag. Sb может изоморфно замещаться As в соотношениях Sb:As до 3:1. Кристаллизуется в тригональной сингонии и образует зернистые агрегаты, вроски в блёклых рудах, галените и других минералах, реже встречается в виде кристаллов ромбоэдрического или скаленоэдрического габитуса размером до 10 см. В тонких сколах прозрачен, имеет тёмно-красный до чёрного с красноватым оттенком цвет и алмазный блеск. **Прустит** менее распространён, чем пираргирит. Он встречается главным образом в кальцитовых жилах низкотемпературных гидротермальных серебряно-полиметаллических месторождений с серебром, пираргиритом, сульфидами и сульфосолями серебра. На месторождениях пятиметалльной формации ассоциирует с арсенидами никеля и кобальта (часто прорастая их), серебром, блёклыми рудами. Содержит 65.42% Ag, As может изоморфно замещаться Sb в соотношении As:Sb до 6:1. Кристаллизуется в тригональной сингонии. Образует зернистые агрегаты, ромбоэдрич. и скаленоэдрические кристаллы размером до 7.5 см. Просвечивает до прозрачного, имеет киноварно-красный цвет и алмазный блеск.

**Тетраэдрит  $(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$  и теннантит  $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$**  (сурьмяная и мышьяковая блеклые руды, соответственно) – крайние члены изоморфного ряда. Содержат примеси Fe, Zn, Ag, реже Hg, Co, Pb, замещающие Cu, а также Bi, Te и Se, замещающие Sb или As и S. Кристаллизуются в кубической сингонии, образуют кристаллы тетраэдрического, кубического, реже октаэдрического облика, чаще массивные грубо- или тонкозернистые плотные агрегаты, вкрапленные зерна неправильной формы. При этом теннантит встречается реже, чем тетраэдрит. Цвет стально-серый до железо-чёрного, у теннантита в порошке – красновато-серый с вишнёвым оттенком, серебросодержащие разновидности тетраэдрита светло-серые. Блеск на свежем изломе металлический, на старой поверхности тускнеющий. Тетраэдрит – широко распространённый второстепенный минерал средне- и низкотемпературных гидротермальных золоторудных, меднорудных и полиметаллических, а также некоторых оловянных и сурьмяно-ртутных месторождений; крупных самостоятельных скоплений, как правило, не образует; тесно ассоциирует с халькопиритом, галенитом, сфалеритом, пиритом, реже с вольфрамитом, арсенопиритом, касситеритом, станнином, пирротинном и др.; замещается ковеллином, халькозином. Теннантит встречается в качестве второстепенного рудного минерала в среднетемпературных гидротермальных месторождениях, в колчеданных и полиметаллических рудах в ассоциации с халькопиритом, пиритом, сфалеритом, галенитом, энаргитом, борнитом, халькозином, сульфосолями As и Bi. Самостоятельного промышленного значения не имеют. Тетраэдрит является ценным компонентом медных руд и вместе теннантитом входит в состав комплексных полиметаллических руд, а серебросодержащие разности дают существенный вклад в добычу серебра.

**Энаргит  $Cu_3AsS_4$**  – на некоторых месторождениях добывается в качестве главного рудного минерала меди. Образуется в средне- и низкотемпературных гидротермальных условиях в ассоциации с галенитом, халькопиритом, сфалеритом, теннантитом, халькозином, борнитом. Обычно содержит 46-48% Cu, примеси Fe (до 2%), Sb (до 6%), иногда следы Te и Ge. Кристаллизуется, в основном, в ромбической сингонии, но встречается и тетрагональная полиморфная модификация. Энаргит образует сплошные массы массивной мелкозернистой структуры, реже таблитчатые или призматические удлинённые кристаллы. Имеет стально-серый до железо-чёрного цвет и металлический до тусклого блеск.

---

**Бурнонит  $PbCuSbS_3$**  (колёсная руда) – одна из наиболее распространенных сульфосолей, гидротермальный минерал, наблюдается в ассоциации с блёклыми рудами, галенитом, пиритом, халькопиритом, сфалеритом, джемсонитом и буланжеритом. При значительных концентрациях представляет собой руду свинца, меди и сурьмы. Содержание: Pb – 42.5%, Cu – 13%, Sb – 24.7%, S – 19.8%; часты примеси Fe, Ag, Zn, Mn, Ni, Bi, As. Кристаллизуется в ромбической сингонии. Образует зернистые агрегаты и отдельные зёрна среди других сульфидов, встречается также в виде таблитчатых и короткопризматических кристаллов. Непрозрачен, имеет от стально-серого до свинцово-серого цвет и металлический блеск.

## **Глава 2. Сера в высокотемпературных эндогенных процессах**

### **Значение фазовых переходов «газ – жидкость» в эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов**

Фазовые переходы «газ–жидкость» играют важнейшую роль в ходе эволюции эндогенных флюидов. При охлаждении высокотемпературной газовой смеси и достижении критической температуры одного из веществ, составляющих смесь, происходит дегомогенизация смеси с образованием границ раздела «газ–жидкость». Эти процессы приводят к образованию высокотемпературного конденсата, в который сбрасывается избыток вещества с наиболее высокой критической температурой. Здесь до определенной степени возможна аналогия с процессами кристаллизации магматического расплава. Как при охлаждении магмы в силикатном расплаве начинается образование и рост кристаллов, так и в высокотемпературном флюиде происходит образование капелек жидкости и их укрупнение. Однако кроме сходства здесь имеется и очень существенное различие. В отличие от остаточного магматического расплава в остаточном высокотемпературном флюиде отсутствуют силы поверхностного натяжения, и он, согласно газовым законам, стремится равномерно распределиться по всему доступному пространству. В то же время образовавшийся высокотемпературный конденсат, напротив, благодаря наличию сил поверхностного натяжения стремится занять минимальный объем. Это делает возможным быстрое разделение флюида на конденсированную и остаточную газовую фазы. Если в магме остаточный расплав и растущие кристаллы могут длительное время находиться совместно, то в высокотемпературных флюидных потоках возможна быстрая сепарация на остаточную газовую смесь и высокотемпературный конденсат, концентрирующийся на стенках газовых полостей.

В вышесказанном нетрудно заметить определенное несоответствие с общепринятыми взглядами. Считается, что при давлениях, превышающих критическое, любые различия между газом и жидкостью исчезают. Действительно, для чистого вещества, изолированного от окружающей среды, при давлении выше критического изобарическое охлаждение или нагревание ни к каким превращениям жидкости в пар или обратно не приводят [79]. Вещество остается гомогенным. Однако для многокомпонентных открытых систем ситуация меняется. Здесь необходимо учесть, что возможны два различных варианта трактовки критических параметров вещества. Они возможны постольку, поскольку существуют два раздела физической науки, изучающие один и тот же круг явлений – термодинамика и молекулярная физика [79]. Термодинамика – аксиоматическая наука, оперирующая макрофункциями и макросостояниями вещества. Она не вводит никаких специальных гипотез и представлений о строении вещества и физической природе теплоты. Ее выводы основаны на общих принципах или началах, являющихся обобщением опытных фактов. Молекулярная физика, напротив, исходит из представления об атомно-молекулярном строении вещества.

В термодинамике критические параметры вещества вводятся через сближение физических свойств сосуществующих фаз и исчезновение границ раздела между ними вне зависимости от молекулярно-химической сути процессов при этом протекающих. В геологических науках, как правило, доминирует термодинамика. Однако поскольку термодинамика является эмпирической наукой, то к экстраполяции ее представлений в те области физических состояний, где непосредственная опытная

---

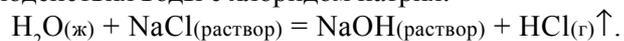
проверка затруднена, необходимо подходить с предельной осторожностью, контролируя ее выводы с молекулярно-химической точки зрения.

В свою очередь, с точки зрения молекулярной физики критическая температура – одна из физико-химических констант вещества, соответствующая такому уровню теплового движения молекул, при котором происходит полный разрыв межмолекулярных связей. Поэтому с молекулярной точки зрения правомерность применения понятия критическая температура к смеси различных химических веществ становится спорной даже в том случае, если они химически инертны по отношению друг к другу. Если же между составляющими смесь веществами возможно химическое взаимодействие, то делать выводы о критических параметрах этой смеси на основании формальных признаков исчезновения границ фазового раздела и сближения физических свойств фаз было бы ошибочным. Проиллюстрируем вышесказанное на примере эндогенных флюидов.

В результате формального применения термодинамических представлений к геологическим процессам в области высокотемпературных эндогенных флюидов возникла большая путаница. Сами флюиды в глубинных условиях стали рассматриваться как нечто неопределенное, не газ и не жидкость. В качестве примера рассмотрим описание представлений о физической сути эндогенных флюидов, приведенное в работе В.Н. Котляра [43, стр. 152]. Он пишет: *«При критической температуре воды (374°C) гидротермальный процесс в условиях относительно невысоких давлений начинается при температуре около 400°C. Однако в связи с тем, что гидротермальные растворы содержат много растворенных веществ, в частности NaCl и другие, их критическая температура оказывается более высокой. По Э. Ингерсону, при содержании 10 % NaCl она составляет уже 437°C, а по Н.И. Хитарову, при концентрации NaOH в 0.22 моль/л – уже 442.3°. Поэтому многие исследователи (Д.С. Коржинский, Э. Ингерсон и др.) считают, что из магмы выделяются столь насыщенные растворы, что их надкритическое состояние не имеет места, и мы не в состоянии различить такие условия. По мнению некоторых исследователей, при высоких давлениях, превышающих 700 атм (соответствуют глубинам более 2 тыс. м), растворы вообще находятся только в жидком состоянии».*

В свою очередь Д.С. Коржинский [42] отмечает: *«Изучение жидких включений в минералах показало, что вызывающие метасоматоз растворы являются водными, с большим содержанием углекислоты и галоидов щелочных металлов, а также сульфатов щелочных земель и ряда других компонентов. Состояние этих растворов при низких и средних температурах несомненно жидкое, в отношении же более высокотемпературных явлений мнения геологов расходятся... Если высокотемпературные растворы и являются надкритическими, то все же они должны быть жидкообразными, т.е. по трудной сжимаемости приближающимися к жидкости».*

Проанализируем примеры, приведенные в цитате из работы В.Н. Котляра, с молекулярно-химической точки зрения. В примере Э. Ингерсона в качестве исходной газообразной среды следует рассматривать водный пар, находящийся в равновесии с 10% водным раствором NaCl, представляющим конденсированную фазу. По мере роста температуры вода из раствора переходит в газообразную форму, тогда как остаточный раствор из-за сравнительно низкой летучести NaCl становится все более концентрированным. Кроме этого с ростом температуры возрастает вероятность химического взаимодействия воды с хлоридом натрия:



Возможность удаления хлористого водорода из раствора в высокотемпературных условиях смещает равновесие в этой реакции вправо, причем газообразный HCl оказывается в надкритических условиях уже начиная с 51.4°C. В свою очередь водные пары переходят в надкритическое состояние при температурах выше 374°C. К этому моменту жидкая фаза в системе представлена уже не раствором, а расплавом, состоящим преимущественно из едкого натра, в котором благодаря высокой гидрофильности этого вещества по-прежнему остается растворенная вода, и остаточного хлорида натрия.

Едкий натр при атмосферном давлении плавится при температуре 322°C и закипает при 1378°C. Для хлорида натрия соответствующие температуры составляют 801°C и 1490°C. Отсюда следует, что при температурах 300-500°C между молекулами в этих соединениях сохраняется устойчивая связь. Совершенно иначе ведет себя растворенная в остаточном расплаве вода. Поскольку по своей сути критическая температура воды является барьером, выше которого связи между

---

молекулами воды распадаются, то входящая в состав остаточного расплава вода при ее надкритических температурах становится мощным диспергирующим агентом. Под ее воздействием структура остаточного расплава разрушается по межмолекулярным контактам  $\text{—H}_2\text{O—H}_2\text{O—}$  и происходит его переход в аэрозольное состояние.

В конечном счете, в примере Э. Ингерсона видимые границы фазового раздела исчезают при  $437^\circ\text{C}$ . Содержимое экспериментальной капсулы приобретает кажущуюся гомогенность. Отсюда вывод с формальных термодинамических позиций – система достигла критической температуры. Однако с молекулярно-химической точки зрения данный вывод оказывается ошибочным — в системе, при ее кажущейся гомогенности, присутствуют четыре вещества с различными критическими температурами:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaCl}$ . Причем два последних соединения по-прежнему находятся в конденсированном состоянии в виде аэрозоля. Ситуация с примером Н.И. Хитарова аналогична лишь с тем отличием, что на момент достижения кажущейся критической температуры для системы в целом в ней присутствуют два вещества с различными критическими температурами:  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$ . Причем последнее соединение не достигает своей критической температуры, переходя в форму аэрозоля.

Процесс диспергирования остаточного расплава протекает тем интенсивнее, чем выше концентрация растворенной в нем воды. Концентрация растворенной воды увеличивается с ростом давления ее паров в газовой фазе. Давление, в свою очередь, в условиях замкнутого объема экспериментальной капсулы однозначно связано с температурой. Отсюда возникает устанавливаемая экспериментально зависимость температуры кажущейся гомогенизации системы от концентрации исходных компонентов. Таким образом, на примере рассмотренных экспериментов мы показали, что формальный термодинамический подход без дополнительного контроля с молекулярно-химической точки зрения опасен и может приводить к ошибочным выводам (в нашем случае – к некорректной интерпретации результатов обоих экспериментов).

При рассмотрении с молекулярно-химической точки зрения открытых многокомпонентных систем имеющаяся в геологических науках путаница с состоянием флюидного вещества в условиях высоких давлений исчезает. В условиях открытых систем ключевым признаком, отличающим газообразное состояние вещества от конденсированных, является стремление молекул вещества в газообразном состоянии равномерно распространиться по всему доступному пространству, тогда как для конденсированных состояний характерно формирование молекулярных агрегатов с минимальной поверхностью. Именно эта пространственная неравномерность распределения вещества в газообразном и конденсированном состояниях обуславливает ключевую роль критических фазовых переходов «газ–жидкость» в химической эволюции эндогенных флюидов. Если одно из веществ, находящихся в химическом равновесии с окружающей средой, резко меняет свое фазовое состояние, то это ведет к соответствующему изменению его концентрации, а следовательно, и к смещению химического равновесия.

Разобравшись с критической температурой, перейдем к рассмотрению критического давления, а точнее к рассмотрению возможности исчезновения различий между газообразным и конденсированным состояниями вещества в условиях высоких давлений. Природные высокотемпературные эндогенные флюиды являются многокомпонентной смесью химических веществ с резко различными критическими параметрами (табл. 12). В условиях остывания подобных многокомпонентных систем и достижения критической температуры одного из веществ, для него возникает ситуация, когда давление в его конденсате резко отличается от давления этого же вещества в составе газовой смеси. Действительно, если давление внутри конденсированной фазы вещества равно общему давлению газовой смеси, то парциальное давление газовой фазы этого же вещества всегда будет меньше общего давления газовой смеси на сумму парциальных давлений всех остальных компонентов. Следовательно, давления конденсированной и газовой фаз вещества, охладившегося до свойственной ему критической температуры в составе многокомпонентной газовой смеси, всегда будут отличаться друг от друга.

Проиллюстрируем все вышесказанное на примере одного из наиболее распространенных компонентов эндогенных флюидов – воды. Линия на  $PT$ -диаграмме (рис. 8), начинающаяся в критичес-

Табл. 12. Критические параметры некоторых неорганических веществ [90].

Вещество	$T_{кр}, C$	$P_{кр}, MPa$	плотность $\rho_{кр} (г/см^3)$
Ртуть, Hg	1489.85	153.500	5.300
Селен, Se	1316.85	38.5	1.235
Сера, S	1039.85	18.210	0.563
Фосфор, P	694.85	8.100	0.144
Вода, H <sub>2</sub> O	374.15	22.120	0.320
Сероуглерод, CS <sub>2</sub>	278.85	7.900	0.440
Трехокись серы, SO <sub>3</sub>	218.00	8.210	0.633
Фтористый водород, HF	187.85	6.490	0.290
Двуокись серы, SO <sub>2</sub>	157.50	7.880	0.524
Йодистый водород, HI	149.85	8.220	1.090
Аммиак, NH <sub>3</sub>	132.30	11.283	0.233
Сероводород, H <sub>2</sub> S	100.40	9.010	0.349
Бромистый водород, HBr	89.80	8.510	0.807
Хлористый водород, HCl	51.40	8.260	0.420
Двуокись углерода, CO <sub>2</sub>	30.85	7.387	0.468
Кислород, O <sub>2</sub>	-118.37	5.081	0.410
Фтор, F <sub>2</sub>	-129.15	5.600	0.574
Оксид углерода, CO	-140.23	3.499	0.301
Азот, N <sub>2</sub>	-146.90	3.399	0.304
Водород, H <sub>2</sub>	-239.91	1.297	0.031
Гелий, He	-267.95	0.229	0.069

кой точке для чистой воды ( $K_{100\% H_2O}$ ) и продолжающаяся вертикально в область высоких давлений, представляет собой геометрическое место критических точек воды при различных содержаниях водных паров в составе газовой смеси. На нашей диаграмме в качестве примера показано положение критических точек при относительном парциальном давлении водных паров  $P_{H_2O}/P_{общее} = 10\%, 5\% \text{ и } 2.5\%$ . Ради определенности будем считать, что высокотемпературный эндогенный флюид, несущий в своем составе 90% водных паров, пересекает линию критической температуры воды и входит в область зон водного конденсата по трассе А. Точка пересечения этой трассы с линией критической температуры представляет собой критическую точку паров воды при их содержании в составе газовой смеси примерно 1.4%. Поэтому в точке пересечения трассой флюида линии крити-

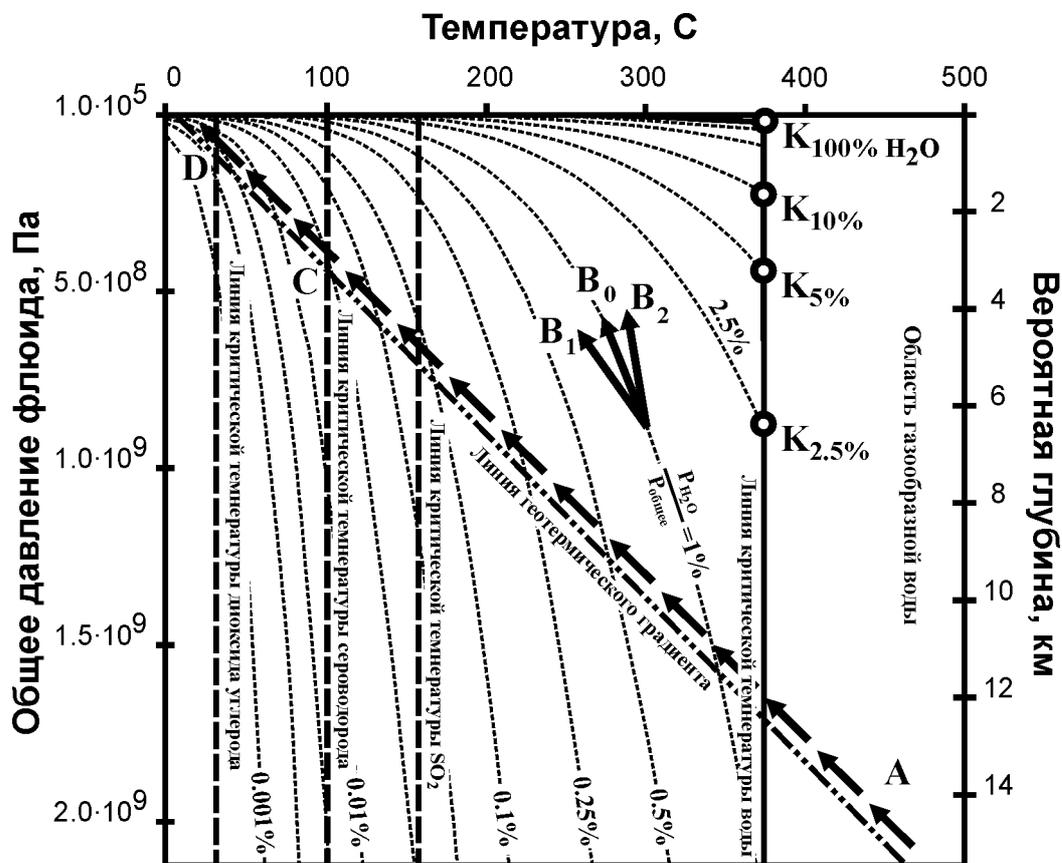


Рис. 8.  $PT$ -диаграмма зон водной отгонки.

Вероятная глубина – литостатический эквивалент, пятикратно уменьшенный за счет поправки на избыточное флюидное давление. Пояснения см. текст.

Табл. 13. Давление насыщенных паров воды [90] и производная его изменения по температуре

T, °C	P, Па	dP/dT, Па/град	T, °C	P, Па	dP/dT, Па/град
0	6.108E+02	4.730E+01	200	1.555E+06	3.255E+04
10	1.227E+03	8.235E+01	210	1.908E+06	3.815E+04
20	2.337E+03	1.450E+02	220	2.320E+06	4.438E+04
30	4.242E+03	2.438E+02	230	2.798E+06	5.128E+04
40	7.375E+03	3.936E+02	240	3.348E+06	5.888E+04
50	1.234E+04	6.128E+02	250	3.978E+06	6.718E+04
60	1.992E+04	9.228E+02	260	4.694E+06	7.625E+04
70	3.116E+04	1.349E+03	270	5.505E+06	8.613E+04
80	4.736E+04	1.920E+03	280	6.419E+06	9.683E+04
90	7.011E+04	2.665E+03	290	7.445E+06	1.085E+05
100	1.013E+05	3.620E+03	300	8.592E+06	1.211E+05
110	1.433E+05	4.815E+03	310	9.870E+06	1.347E+05
120	1.985E+05	6.293E+03	320	1.129E+07	1.495E+05
130	2.701E+05	8.085E+03	330	1.287E+07	1.655E+05
140	3.614E+05	1.023E+04	340	1.461E+07	1.833E+05
150	4.760E+05	1.277E+04	350	1.654E+07	2.030E+05
160	6.180E+05	1.573E+04	360	1.867E+07	2.253E+05
170	7.920E+05	1.915E+04	370	2.105E+07	2.518E+05
180	1.003E+06	2.308E+04	374.12	2.212E+07	2.608E+05
190	1.255E+06	2.753E+04			

ческой температуры воды в конденсат сбрасывается около 98.5% от всей воды флюида. Дальнейший сброс воды происходит постепенно по мере понижения равновесного относительного давления воды. Продолжая двигаться по трассе **A**, флюид последовательно пересекает относительные изобары<sup>1</sup> давления воды все более низкого уровня.

Соотношение между сбросом избыточной воды или ее испарением во многом определяется вектором эволюции флюида внутри области зон водной отгонки. Водосодержащий флюид находится в равновесии с водным конденсатом в том случае, если направление вектора его эволюции совпадает с касательной к относительной изобаре воды в данной точке (вектор  $\mathbf{V}_0$  на рис. 8). В том случае, если вектор эволюции водосодержащего флюида ориентирован более полого и направлен вглубь зон водной отгонки (вектор  $\mathbf{V}_1$  на рис. 8), появляется тенденция к сбросу избыточной воды. В случае более крутой ориентировки вектора эволюции флюида по сравнению с относительной изобарой воды (вектор  $\mathbf{V}_2$  на рис. 8) происходит испарение или вскипание ранее сброшенной воды и ее вынос из обводненных породообразующих минералов. В свою очередь тангенс угла наклона  $dP_{x_{H_2O}}/dT$  касательной к относительной изобаре

$x_{H_2O}$  давления насыщенных водных паров в газовой смеси связан с производной давления насыщенных

водных паров в чистом виде (табл. 13)  $dP_{100\% H_2O}/dT$  соотношением 
$$\frac{dP_{x_{H_2O}}}{dT} = \frac{dP_{100\% H_2O}}{dT} x_{H_2O} .$$

За счет различия в давлениях для газовой и конденсатной фазы любого вещества, входящего в состав флюидной смеси, практически исключена сама возможность возникновения ситуации, в которой парциальное давление паров этого вещества будет превышать его критическое давление. Избыточное количество вещества, достигшего критической температуры, будет сброшено в компактную форму конденсата, находящегося под общим давлением газовой смеси. При этом в составе газовой смеси останется лишь та часть вещества, которая обеспечит равенство парциального

<sup>1</sup> Относительная изобара здесь и далее это линия постоянного отношения парциального давления рассматриваемого компонента (в данном случае – воды) к общему давлению флюидной смеси

---

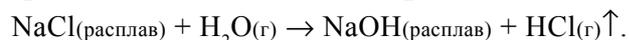
давления паров данного вещества его критическому давлению. При дальнейшем понижении температуры давление остаточных паров этого вещества будет следовать линии насыщения, тогда как избыток вещества будет сбрасываться в конденсат.

Таким образом, основное условие, определяющее исчезновение различий между жидкостью и газом, – превышение критического уровня давления для данного вещества, в природных многокомпонентных газовых смесях, как правило, не реализуется. Теоретическое исключение из этого правила могут составить лишь те процессы, при протекании которых давление поднимается настолько быстро (например, ударная взрывная волна), что избыток вещества в газовой фазе не успевает сброситься в конденсат. Однако эти крайне неравновесные состояния кратковременны и очень мало вероятны в природных условиях. В связи с этим подобными состояниями при рассмотрении эволюции природных эндогенных флюидов можно пренебречь.

Газовая и конденсатная части флюида имеют различные физические свойства. Прежде всего, они имеют разную плотность, так как в составе газовой фазы накапливаются более легкие компоненты. Для поведения газовой составляющей флюида, как мы уже отмечали, наиболее существенной особенностью является стремление равномерно распространиться по всему доступному пространству, тогда как конденсированным состояниям свойственно формирование молекулярных агрегатов с минимальной поверхностью. Помимо этого, для поведения конденсатной составляющей при ее контакте с вмещающими породами большое влияние оказывает наличие или отсутствие эффекта смачиваемости. Эти различия в физических свойствах делают возможным пространственное разобщение газовой и конденсатной составляющих флюида. Это разобщение происходит путем гравитационной сепарации или благодаря отрыву более мобильной газовой фазы от конденсатной части флюида в процессе его движения.

Вышесказанное позволяет утверждать, что в эволюции эндогенных флюидов при сколь угодно высоких значениях общего флюидного давления возможны фазовые переходы «газ–жидкость». Можно предполагать, что эти переходы имеют большое значение для химической эволюции эндогенных флюидов. Причем наибольший вклад в эту эволюцию следует ожидать от тех летучих компонентов, у которых, во-первых, критические параметры попадают в температурный интервал существования магматических и постмагматических флюидов, и, во-вторых, которые достаточно широко распространены для того, чтобы изменение их физического состояния обусловило значительные изменения физико-химических свойств флюида в целом. Наиболее распространенным компонентом эндогенных флюидов является вода. Поэтому, прежде всего, следует отметить большое значение линии конденсации воды. По своей сути эта *PT*-граница представляет собой мощный геохимический барьер, на котором происходит смена кислотно-щелочного режима эндогенных флюидов. Как известно, основными летучими компонентами, входящими в состав магматических и постмагматических флюидов, являются  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$  и  $CO_2$ . При температурах, превышающих температурную границу перехода воды из жидкого состояния в газообразное, все эти соединения переносятся в форме химически инертных молекул, и поэтому не проявляют кислотного действия.

В то же время, высокотемпературные пары воды, взаимодействуя с вмещающими породами, выносят окислы щелочных металлов. Физические свойства наиболее распространенных щелочей ( $LiOH$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ) таковы, что в высокотемпературном флюиде они могут находиться лишь в конденсированном состоянии. В конденсированном состоянии находятся и галогениды щелочных металлов – продуктов реакции широко распространенных в составе эндогенных флюидов галогеноводородов с окислами щелочных металлов вмещающих пород. Под воздействием высокотемпературных паров воды они также в значительной степени преобразуются в щелочной конденсат. Это становится возможным благодаря образованию летучих галогенсодержащих соединений и их выводу из зоны конденсата:



Расплавленные щелочи и газообразный хлористый водород по разному распределяются в сечении газового потока: первые в виде конденсата оседают на стенках газовых полостей, тогда как второй равномерно распределяется по всему объему газовой струи. Разные физические состояния и, как следствие, резко различная концентрация в разных частях флюидного потока не позволяют им в полном объеме вступить в реакцию нейтрализации. Поэтому в эндогенном флюиде в высокотемпературных

---

условиях возможно одновременное присутствие конденсата щелочей, хлористого водорода и сероводорода. Именно конденсат расплавленных щелочей оказывает характерное щелочное воздействие на вмещающие породы. При этом происходит извлечение из вмещающих пород двуокиси кремнезема. При снижении температуры и пересечении температурной границы перехода воды из парообразного состояния в жидкое ситуация быстро меняется на противоположную. Появление водного конденсата и растворение в нем  $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $SO_2$ , и  $CO_2$  приводит к быстрой нейтрализации конденсата щелочей и смене щелочного характера эндогенного флюида на ярко выраженный кислотный. В этих условиях происходит сброс транспортируемой эндогенными флюидами  $SiO_2$ . Одновременно из-за резкой смены носителя происходит сброс и транспортируемых флюидом благородных металлов.

Напомним, что в свое время Д.С. Коржинский [40, 41], объясняя признаки смены флюидного режима со щелочного на кислотный и проявления стадии возрастающей, а затем понижающейся кислотности в процессе формирования послемагматических минеральных месторождений, сформулировал так называемую гипотезу «опережающей волны кислотности». При обосновании этой гипотезы он исходил из термодинамических представлений и использовал довольно сложные выкладки. Мы же получили, по сути, аналогичный результат, исходя из простейших молекулярно-химических положений. Более того, гипотеза Д.С. Коржинского лишь пытается объяснить сам факт закономерных изменений в режиме щелочности-кислотности эндогенных флюидов. Наши представления о зонах водной отгонки как о мощном геохимическом барьере (барьере нейтрализации), на котором происходит смена флюидного режима, напротив, позволяют четко указать, где и при каких обстоятельствах происходит эта смена. Тем самым схема эволюции эндогенных флюидов, разработанная на основе молекулярно-химических представлений приобретает определенное прогнозное значение, что собственно и требуется от теоретических разработок.

Продолжим рассмотрение диаграммы рис. 8. Для перехода от общего флюидного давления к вероятной глубине при построении диаграммы использованы приведенные в работе [67] данные о превышении флюидного давления по сравнению с литостатическим эквивалентом. Эти данные были получены при изучении флюидных включений в породах золоторудного месторождения Колар (Южная Индия), имеющего рекордные глубины горных выработок. Здесь было установлено, что градиенты флюидного давления изменяются от 0.33 до 6.07 *бар/м*. Средний градиент давления во флюидных включениях по всему трехкилометровому разрезу месторождения превышает свой литостатический эквивалент в 5 раз (1.35 против 0.27 *бар/м*). На наш взгляд, эти данные вполне можно использовать для общих ориентировочных оценок, так как, перемещаясь в вышележащие горизонты, флюиды неизбежно привносят с собой некоторый избыток давления. С другой стороны, довольно высокий уровень избыточного давления в свою очередь обеспечивает высокую динамическую активность самих флюидных систем.

Исходя из перехода от значений общего флюидного давления к вероятным глубинам и имеющимся данным о среднем геотермическом градиенте в недрах Земли, составляющем  $3^\circ$  на каждые 100 м, на диаграмму нанесена линия вероятного геотермического градиента. Будем считать, что флюидный поток эволюционирует в недрах Земли, находясь в температурном равновесии с вмещающими породами, т.е. после входа в область зон водной отгонки продолжает перемещаться по трассе А. Проследим за его дальнейшей химической эволюцией по этой трассе.

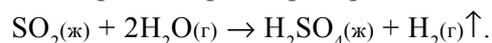
При входе в область зон водной отгонки по трассе А флюид сбрасывает в конденсат основную массу содержащейся в нем воды. В точке входа в газообразном виде остается лишь та часть воды, которая обеспечивает 1.4% общего давления флюидной смеси. Одновременно с образованием водного конденсата начинается его взаимодействие с потенциально кислыми газами. Образующиеся кислоты ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) сначала нейтрализуют ранее существовавший щелочной режим, а затем начинают оказывать все более сильное кислотное воздействие на вмещающие породы. В результате протекающих реакций нейтрализации образуются соли кислот, вода, а газовая часть флюида обогащается за счет этих реакций вторичным водородом. По мере уменьшения содержания кислых газов во флюиде кислотность конденсатной фазы начинает снижаться. Подобное поведение флюида можно рассматривать как своеобразную «кислотную волну», возникающую при входе эндогенного флюида в область зон водной отгонки.

---

При дальнейшем движении вглубь водной отгонки остаточный состав газовой фазы обедняется парами воды, т.е. становится все более сухим. Трасса А по мере понижения температуры последовательно пересекает показанные на диаграмме рис. 8 относительные изобары парциального давления остаточных паров воды 1%, 0.5%, 0.25% и 0.1%. На пути дальнейшей эволюции флюида по трассе А находятся несколько важных геохимических барьеров. Наибольшее значение они имеют для газовой составляющей флюида.

Первый геохимический барьер связан с достижением флюидом критической температуры для одного из наиболее распространенных в эндогенных флюидах газов – диоксида серы. Флюид, эволюционирующий по линии геотермического градиента (трасса А), пересекает линию критической температуры SO<sub>2</sub> на вероятной глубине около 5.1 км с относительным давлением остаточных водных паров всего 0.08%. В этих условиях газовая фаза флюида представлена в основном двуокисью углерода, первичным (имевшимся до входа в область зон водной отгонки) и вторичным (образовавшимся в ходе реакций нейтрализации) водородом и газообразными соединениями серы (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>). Наличие хлороводорода в газовой смеси практически исключается, т.к. он практически полностью выводится из состава флюида при входе в область зон водной отгонки путем образования сильной соляной кислоты и ее последующего активного участия в реакциях нейтрализации.

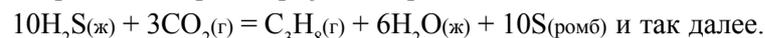
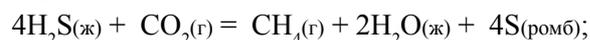
При входе по трассе А в область зон отгонки диоксида серы в точке входа он сбрасывается в конденсат до уровня остаточного парциального давления 1.1% от общего давления газовой смеси. Если исходное содержание SO<sub>2</sub> было существенным (5-15%), то в точке входа образуется слой конденсата диоксида серы, сквозь который вынуждены фильтроваться все остальные газы. При подобной фильтрации возможно протекание химических реакций, из которых следует отметить возможность взаимодействия конденсата SO<sub>2</sub> с остаточными парами воды с выделением водорода и образованием азеотропного раствора серной кислоты, устойчивого при этих температурах:



В свою очередь, образовавшаяся серная кислота реагирует с вмещающими породами с образованием воды и сульфатов. В конечном счете, в зоне отгонки диоксида серы происходит вывод из состава газовой составляющей избытка этого газа и дополнительное обогащение газовой смеси вторичным водородом.

Следующий геохимический барьер на пути эндогенных газов связан с критической температурой сероводорода – 100.4°C. В область зон сероводородной отгонки движущийся по линии геотермического градиента (трасса А) флюид входит на вероятной глубине 3.2 км (точка С). В точке входа остаточное парциальное давление паров воды составляет всего 0.024% от общего флюидного давления, паров диоксида серы – 0.63%. Поэтому в составе газовой фазы флюида доминирует двуокись углерода, водород и сероводород. Однако на входе в область зон сероводородной отгонки его содержание в газовой фазе скачкообразно уменьшается до уровня остаточного парциального давления, составляющего 2.06% от общего флюидного давления, тогда как весь избыток сбрасывается в конденсат с образованием на пути газового потока области зон сероводородной отгонки.

Эта область очень важна не только с теоретической, но и с практической точки зрения, т.к. при фильтрации двуокиси углерода сквозь сероводородный конденсат происходит образование углеводородного сырья с одновременным образованием воды и самородной серы:



Образующиеся в зоне сероводородной отгонки сравнительно тяжелые простейшие углеводороды, начиная с бутана и бутилена, формируют углеводородный конденсат. Так как критические давления этих соединений относительно невелики (табл. 14), то их остаточные парциальные давления имеют очень низкий уровень. Повышенная температура и общее флюидное давление способствуют дальнейшим реакциям полимеризации углеводородов с образованием более тяжелых соединений. Более легкие углеводороды, такие как метан, этан, этилен, пропан и пропилен, имея более низкие критические температуры, полностью остаются в газообразном состоянии. Фильтруясь че-

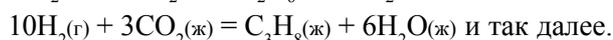
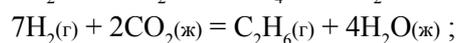
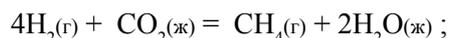
Табл. 14. Критические параметры простейших углеводородных соединений [90] и их предельно возможные парциальные давления относительно общего давления газовой смеси в точках С и D диаграммы рис. 8

Вещество	Т <sub>кр</sub> , С	Р <sub>кр</sub> , МПа	Плотность ρ <sub>кр</sub> (г/см <sup>3</sup> )	Предельное парциальное давление, %	
				Точка С	Точка D
Метан, СН <sub>4</sub>	-82.55	4.630	0.160	100.000	100.000
Этан, С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	32.30	4.870	0.203	100.000	3.997
Этилен, С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	9.21	5.066	0.227	100.000	100.000
Пропан, С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	96.67	1.514	0.217	100.000	0.482
Пропилен, С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	91.85	4.620	0.233	100.000	1.126
Бутан, С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	152.01	3.797	0.228	0.355	0.242
Бутилен, С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	146.45	4.020	0.234	0.417	0.294
Пентан, С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub>	196.75	3.369	0.237	0.135	0.072
Пентен, С <sub>5</sub> Н <sub>10</sub>	191.59	4.050		0.171	0.088
Гексан, С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub>	234.25	2.970	0.233	0.056	0.023

рез конденсат более тяжелых углеводородов, они частично поглощаются в ходе реакций полимеризации. Оставшаяся часть продолжает эволюцию в составе газовой фазы флюида.

Однако два последних из вышеперечисленных легких углеводородных соединений – пропан и пропилен – недалеко уходят по трассе эволюции флюида от места их первичного образования в зоне сероводородной отгонки. Пропан достигает своей критической температуры 96.67°C почти сразу после зоны сероводородной отгонки – на вероятной глубине 3.06 км. При этом из-за его низкого критического давления в конденсат сбрасывается все количество пропана, превышающее равновесный уровень парциального давления 0.36% от общего флюидного давления в данной точке. Чуть дальше по трассе флюида, на вероятной глубине 2.9 км, расположена зона отгонки пропилена, имеющего чуть более низкую критическую температуру (см. табл. 14). В этой зоне в конденсат сбрасывается весь избыточный пропилен, превышающий уровень парциального давления пропиленовых паров в 1.16%. В этих зонах отгонки, как и в зоне сброса сероводорода, протекают реакции полимеризации углеводородов, в которые частично вовлекаются и фильтрующиеся сквозь конденсат легкие углеводородные соединения.

Последняя чрезвычайно важная зона на пути эволюции остаточных газов эндогенных флюидов расположена на вероятной глубине около 860 м. Здесь достигается критическая температура 30.85°C для двуокиси углерода. При входе в эту зону остаточные газы эндогенного флюида состоят в основном из СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub> и в меньшей степени из легких летучих углеводородов. Уровень давления остаточных паров воды в точке входа флюида в эту зону (точка D на диаграмме рис. 8) составляет лишь около 0.004% от общего флюидного давления, давление остаточных паров SO<sub>2</sub> – 0.4%, Н<sub>2</sub>S – 1.9%. Предельно возможные давления углеводородов, находящихся при температурах ниже критических, приведены в табл. 12. На входе в зону давление паров СО<sub>2</sub> скачкообразно уменьшается до предельно возможного критического уровня, соответствующего в данной точке 6.2 % от общего флюидного давления. Весь избыток двуокиси углерода сбрасывается в конденсат, сквозь который происходит фильтрация водорода, сопровождающаяся образованием воды и углеводородов:



Образование углеводородов происходит и при фильтрации сквозь конденсат двуокиси углерода остаточного сероводорода. Но поскольку содержание последнего в остаточных газах не превышает 2%, то общее количество образующейся при этом серы сравнительно невелико. Легкие углеводороды, фильтруясь сквозь углеводородный конденсат, частично поглощаются за счет реакций углеводородной полимеризации.

---

В вышеописанных зонах образования углеводородов конденсируется и поглощается значительная часть остаточных газов эндогенного флюида. В результате динамическая активность флюидной системы резко падает и появляется тенденция накопления углеводородного сырья в благоприятных геологических структурах – нефтяных ловушках.

Таким образом, исходя из элементарных молекулярно-химических представлений, мы проследили эволюцию газовой фазы эндогенных флюидов в условиях температурного равновесия с вмещающими породами. Как выяснилось, конечным результатом этой эволюции является образование углеводородного сырья, протекающее в зонах, которые можно назвать зонами сероводородной (точка **C**) и углекислотной (точка **D**) отгонки. В меньшей степени образование углеводородов происходит в промежутке между этими зонами (участок **CD**). Сероводородная и углекислотная зоны образования углеводородов отличаются друг от друга температурой (100.4° и 30.85°C), давлением и, соответственно, вероятной глубиной залегания (3.2 км и 860 м). В сероводородной зоне происходит образование более тяжелых углеводородов и довольно значительно их заражение самородной серой – побочным продуктом реакций углеводородообразования в этой зоне. Какая из этих зон имеет ведущее значение, полностью зависит от того, насколько велика концентрация сероводорода непосредственно перед входом в зону сероводородной отгонки. При содержании H<sub>2</sub>S менее 2% образование углеводородов происходит исключительно в углекислотной зоне, так как образование сероводородной зоны в этом случае невозможно. При высоких концентрациях сероводорода, напротив, все более значительная часть углекислоты поглощается в сероводородной зоне, тогда как углекислотная зона вырождается и ее значение падает.

Мы рассмотрели низкотемпературную часть эволюции эндогенных флюидов и установили, что существенную роль в этой эволюции играют фазовые переходы «газ–жидкость». Что касается более высоких температур, то при температурах выше критической температуры воды находится область, в которой господствуют конденсат щелочей и зоны отгонки элементарной серы.

Щелочной конденсат высокотемпературных эндогенных флюидов активно взаимодействует с вмещающими породами, извлекая кроме двуокиси кремнезема и другие окислы *d*- и *p*-элементов. Это обусловлено способностью *d*- и *p*-элементов проявлять в резко щелочной среде кислотные свойства и реагировать со щелочами с образованием солей, в которых соответствующий элемент выступает в качестве кислотообразующего: NaAsO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, Na[Pb(OH)<sub>6</sub>], K[Pt(OH)<sub>6</sub>] и др. Таким образом, щелочной конденсат высокотемпературных эндогенных флюидов выступает в качестве извлекающего и аккумулятора рудных компонентов. Транспортёром рудных компонентов является сам газовый поток, переводящий в аэрозоль или срывающий под большим давлением капли щелочного конденсата с вмещающих пород. При этом конденсат нейтрализуется галогеноводородами, а рудные элементы переходят в состав галогенидов. При повторном осаждении рудных галогенидов в зонах щелочного конденсата они вновь образуют соли с выделением улетучивающихся галогеноводородов. Этот процесс захвата газовым потоком и повторного осаждения рудных элементов мог бы продолжаться до бесконечности, и мы никогда бы не имели сколь-либо значительных запасов руд *d*- и *p*-металлов, если бы на пути высокотемпературных эндогенных флюидов не располагались зоны серной отгонки.

С геологической точки зрения критические параметры серы и ее фазовая диаграмма представляют большой интерес постольку, поскольку критическая температура серы попадает в интервал возможного существования магматических расплавов, а линия насыщения ее паров в подкритической области лежит в области температур постмагматического газо-гидротермального процесса. Критическое давление серы и линия насыщенных паров лежат в области сравнительно низких, с геологической точки зрения, давлений. Но поскольку в качестве давления насыщенных паров серы можно рассматривать ее парциальное давление в составе эндогенного флюида, то для высокотемпературных эндогенных флюидов становится возможным достижение давлений насыщения серы при сравнительно низких ее относительных концентрациях. Вышесказанное иллюстрирует рис. 9, где пунктирными линиями показано положение относительных изобар серы, при которых происходит насыщение ее паров. Как можно видеть, с ростом давления понижается относительное содержание серы, необходимое для насыщения ее паров, достигая ничтожно малых значений для наиболее высокотемпературных флюидов.

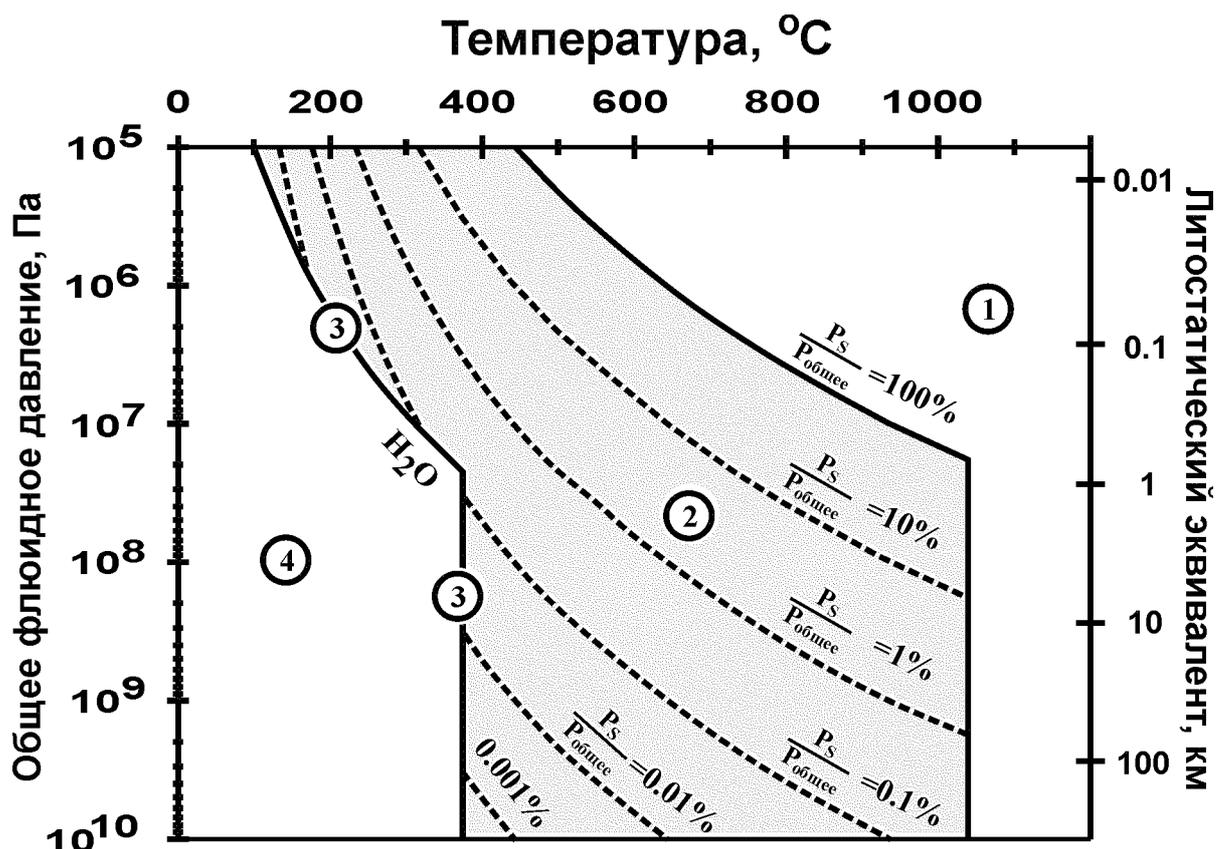


Рис. 9. Диаграмма химической устойчивости соединений серы.

1 – зона газообразной серы; 2 – область зон серной отгонки и массового сульфидообразования за счет перехвата металлов жидкой высокотемпературной серой; 3 – зона отложений самородной серы (барьер нейтрализации); 4 – зона образования сернистой и серной кислот, сульфитов и сульфатов.

При пересечении трассой эволюции магматического флюида линии насыщения или линии критической температуры серы происходят спонтанные конденсация и сброс ее избытков. Благодаря этому, на пути преимущественного движения высокотемпературных эндогенных флюидов возможно существование зон «отгонки» серы, в которых сера сбрасывается из газообразного состояния и из состава серусодержащих летучих соединений ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ) в жидкий конденсат. Именно здесь наиболее интенсивно протекают процессы массового сульфидообразования, т.к. в щелочной высокотемпературной среде молекулярная сера оказывается практически единственным и очень мощным окислителем для транспортируемых газами металлов. Барьер водной нейтрализации является зоной возможного устойчивого существования собственно самородной серы. При попадании серы в кислую среду зоны водного конденсата, она окисляется, образуя сернистую и серную кислоту, а при реакции с соединениями металлов – их соли. Все это соответствует показанным на рис. 9 зонам химической устойчивости серы и ее соединений.

Таким образом, исходя из элементарных молекулярно-химических представлений, мы проследили возможную эволюцию газовой фазы эндогенных флюидов и в пределах этой эволюции выделили три геохимических области, имеющие важнейшее практическое значение. Перечислим их в порядке понижения температуры:

1. Область зон серной отгонки, в которой происходит сброс серного конденсата. Эта область имеет большое значение для образования многих рудных месторождений, а в той части, где область примыкает к барьеру водной нейтрализации, происходит формирование эндогенных месторождений собственно самородной серы.

2. Область зон водной отгонки, приводящая к появлению на пути эндогенных флюидов барьера нейтрализации и последующего зарождения волны повышенной кислотности. Эта зона имеет ключевое значение для формирования гидротермальных, золоторудных и кварцевых месторождений.
3. Область зон сероводородной и углекислотной отгонки, играющая ведущую роль в формировании месторождений углеводородного сырья.

В данной работе мы остановимся на рассмотрении лишь первой из вышеперечисленных геохимических областей в ее наиболее высокотемпературной части.

## Содержание серы в высокотемпературных эндогенных флюидах

Тесная связь газообразных соединений серы с вулканическими извержениями известна с древнейших времен. Однако их содержание в общем количестве вулканических газов (без учета воды и воздуха) не отличается стабильностью, меняясь от следовых количеств до преобладающих значений [49]. Эта изменчивость обусловлена не столько температурой исследовавшихся фумарол, сколько степенью активности вулкана. В частности, при изучении первого исторического извержения в Безымянный было установлено [3], что на общем фоне существенно сульфатного состава эксгаляций извержения эксгаляции его первой фазы (октябрь-ноябрь 1955 г.) содержали Cl значительно больше, чем последующие. Отношение S/Cl стало максимальным во время и непосредственно после кульминационного извержения 30 марта 1956 г., а в последующие годы стало снижаться за счет возрастания доли галогенных газов. В дальнейшем в результате многолетних наблюдений удалось установить [64, 65], что и в ходе рядовых извержений вулкана нарастание его активности характеризуется увеличением соотношения S/Cl, а спад – уменьшением. В частности, 22-23 июля 1964 г. исследователям [65] удалось осуществить опробование фумарол вулкана за день до эксплозивного извержения вулкана. Было обнаружено резко повышенное содержание газообразных соединений серы ( $S/Cl > 1$ ). В фумаролах с температурой 400-450°C эти газы резко преобладали над галоидными ( $SO_2$  – 66.10% и 67.78%, HCl – 9.83% и 13.09%,  $CO_2$  – 11% и 10%,  $H_2$  – 7.8% и 8.4%,  $CH_4$  – 5.0% и 0.0% без воздуха и паров воды).

Высокая изменчивость содержаний газообразных соединений серы обычно объясняется низкой растворимостью серы в магматических расплавах. Однако, при этом необходимо учитывать вышеупомянутые особенности физико-химических свойств серы, позволяющие ей накапливаться в зонах отгонки в периоды затишья и мобилизоваться из них под воздействием высокотемпературной кристаллизационной воды в периоды активизации вулкана.

Из-за высокой изменчивости содержаний газообразных соединений серы в поверхностных газовых выходах судить об общем содержании серы в магме по эти анализам весьма затруднительно. Однако в последнее время появились данные [67] о средних концентрациях наиболее распространенных летучих компонентов ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , S, Cl, F) магматических расплавов различных типов – от ультраосновных до кислых. В частности, средние концентрации серы рассчитывались исследователями [67] с использованием 665 анализов. Для данной работы из всех определявшихся летучих компонентов определяющее значение имеет соотношение  $H_2O/S$ . Именно вода и элементарная сера имеют критические параметры, определяющие важнейшие геохимические рубежи в эволюции эндогенных флюидов. Критические параметры остальных летучих компонентов находятся в диапазоне более низких температур (см. табл. 12), т.е. в области господства водных растворов. В то же время парциальное давление высокотемпературных паров воды, как правило, составляет основу давления эндогенных флюидов. Поэтому при изучении влияния физических переходов «газ–жидкость» на эволюцию высокотемпературных эндогенных флюидов в первом приближении достаточно учесть давление газообразных соединений серы в составе их смеси с парами воды, парциальным давлением остальных летучих компонентов флюида можно пренебречь.

Средние значения  $H_2O/S$  по данным [67] и наши оценки по этим данным возможных парциальных давлений серы и родственных ей газов относительно их смеси с водой приведены в табл. 15. Выполненные при составлении таблицы пересчеты крайне просты и соответствуют переводу весовых соотношений веществ в соотношения их газовых давлений. При этом учитывается, что в составе моля таких серосодержащих газов как  $H_2S$  и  $SO_2$  собственно серы содержится в 2.78 раз меньше, чем в составе паров элементарной серы при критической температуре ( $S_{2.78}$ ).

Табл. 15. Отношения  $H_2O/S$  по [67] и наши оценки возможных парциальных давлений серы и родственных ей газов относительно их смеси с высокотемпературными парами воды для различных типов магматических расплавов

SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/S	Относительные парциальные давления, %	
		$\frac{P_S}{P_{S+H_2O}}$ , % <sup>1</sup>	$\frac{P_{H_2S+SO_2}}{P_{H_2S+SO_2+H_2O}}$ , %
75.26	130	0.16	0.43
56.21	31	0.65	1.78
50.60	7.2	2.73	7.24
49.29	8.3	2.38	6.35
42.5 <sup>2</sup>	4.2	4.6	11.8

<sup>1</sup> При расчете относительного парциального давления использовано среднее число атомов  $N=2.78$  в молекуле S при критической температуре

<sup>2</sup> Определено экстраполированием данных [67] в область ультраосновных расплавов

При кристаллизации расплавов газообразные соединения серы, как наименее растворимые, должны выделяться в первую очередь. Поэтому реальные парциальные давления серы или ее газообразных соединений относительно их смеси с парами воды могут лишь превышать те значения, которые приведены в табл. 15. На рис. 10 пунктирными линиями показано положение линий насыщения паров серы при различных ее концентрациях в газовой смеси (относительных изобар насыщения паров серы) и экспериментальные данные по определению общего давления эндогенного флюида на момент формирования горных пород. Как можно видеть, относительная изобара насыщения паров серы при  $P_S/P_{S+H_2O} = 2.5\%$  проходит по самому центру экспериментально определенных  $PT$ -усло-

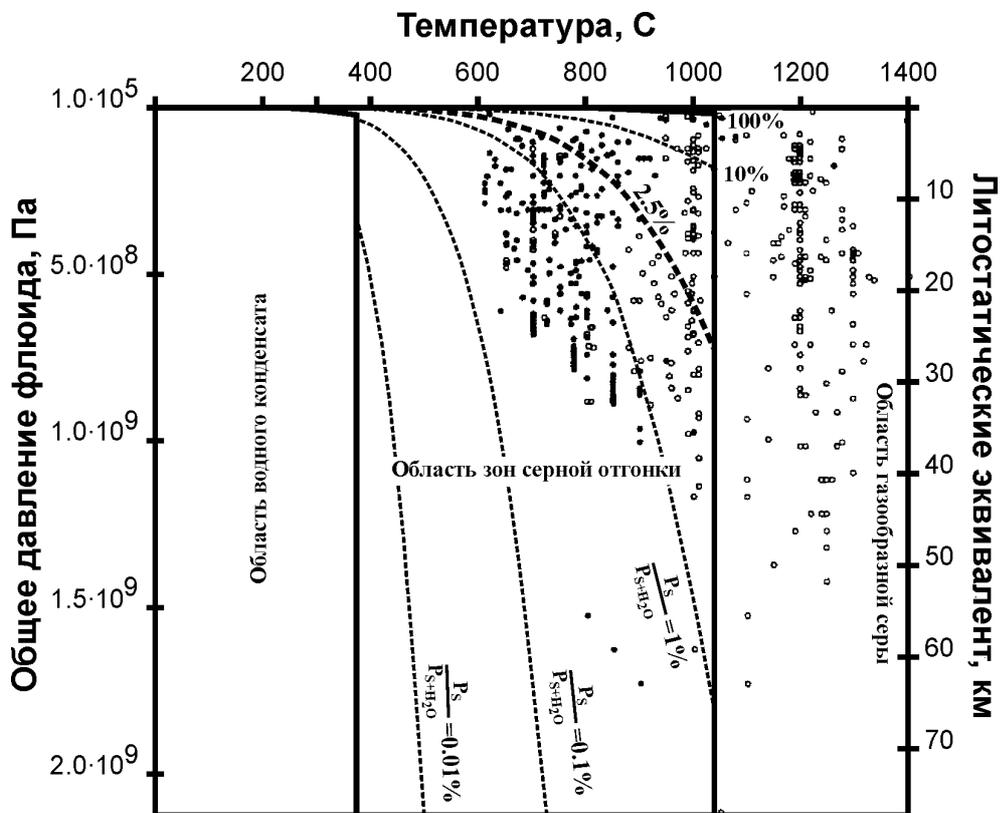


Рис. 10. Соотношение линий насыщения паров серы при различных ее концентрациях в газовой смеси и экспериментальных определений общего давления флюидов (экспериментальные данные по [67]).

---

вий в магматических флюидах. Как следует из табл. 15, относительная избара 2.5% соответствует содержанию серы в основных расплавах с весовым соотношением  $H_2O/S = 7.2 \div 8.3$ .

Поэтому эндогенные флюиды, выделяющиеся из основных расплавов, при последующем остывании должны неизбежно пересечь линию конденсации серы с относительным парциальным давлением ее паров 2.5 %. Далее они должны последовательно сбрасывать избыточную серу при пересечении всех линий конденсации с прогрессивно понижающимся относительным давлением паров серы вплоть до достижения уровня 0.01% и менее на пересечении водного барьера нейтрализации. Протекающие при этом химические реакции перевода серы из состава серосодержащих газов в элементарную форму рассмотрены ниже в следующем разделе работы.

При рассмотрении рис. 10 следует учитывать, что высокотемпературные эндогенные флюиды имеют многократно более высокое давление по сравнению с литостатическим. При 5-кратном превышении, как это следует из данных [67], весь диапазон флюидных давлений, выведенный на рис. 10, может соответствовать глубинам до 15 км, а не до 70 км, как это следовало бы из литостатического эквивалента.

## Источники элементарной серы

Рассмотрим процессы перевода серы из состава серосодержащих газов в элементарную форму. Вне зон отгонки серы концентрация ее паров, как правило, незначительна по сравнению с более распространенными родственными газами –  $H_2S$  и  $SO_2$ . Однако там, где есть возможность сброса серы из газообразного флюида в жидкое состояние, т.е. в зонах отгонки, резко активизируются следующие реакции:

1.  $H_2S \rightarrow S \downarrow + H_2$  ;
2.  $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S \downarrow + 2H_2O$  ;
3.  $2H_2 + SO_2 \rightarrow S \downarrow + 2H_2O$  .

Из них наиболее интенсивно протекает реакция 1. Сероводород термически неустойчив. Его распад начинается уже при  $400^\circ C$ , а полностью он распадается при температуре  $1700^\circ C$  [44]. В находящимся под большим давлением высокотемпературных эндогенных флюидах вне зон отгонки распаду препятствует то обстоятельство, что при протекании этой реакции должно резко возрасти давление газовой смеси, так как из одного моля газа образуются два. Поэтому вне зон отгонки в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна равновесие в реакции 1 смещено влево.

Ситуация резко меняется при попадании флюида в *PT*-условия зоны отгонки. Во-первых, сброс серы в жидкий конденсат снимает ограничение Ле Шателье – Брауна на реакцию 1. Во-вторых, сбрасываемая сера выводится из реакций газового взаимодействия. Тем самым равновесие реакции 1 в зоне серной отгонки смещается в крайне правое положение, что соответствует практически полному распаду сероводорода с одновременным сбросом серы.

Одновременно с распадом сероводорода в зонах отгонки он интенсивно взаимодействует с диоксидом серы (реакция 2). Эта реакция хорошо известна и применяется в промышленности как составная часть так называемого Клаус-процесса промышленного получения серы (см. стр. 24). В природных условиях роль катализатора могут играть гидроокислы алюминия, образующиеся естественным путем в зоне гидратации под воздействием высокотемпературных паров воды. Равновесная смесь паров реагентов из обеих частей реакции 2 может существовать на всем пути движения высокотемпературных эндогенных флюидов, но при пересечении *PT*-условий зон серной отгонки равновесие в этой реакции, как и в промышленном Клаус-процессе, резко смещается вправо, в сторону сброса серы в жидкий конденсат. Реакция 3 аналогична реакции 2 лишь с тем отличием, что она протекает в зоне серной отгонки с участием водорода, как продукта распада  $H_2S$ .

## Зоны отгонки серы

Решив вопрос с источниками элементарной серы, рассмотрим ее поведение в зонах высокотемпературной отгонки более подробно. Сброс серы во многом определяется трассой прохождения флюидов по  $PT$ -диаграмме. Рассмотрим в качестве примера трассы **A** и **B** по диаграмме, изображенной на рис. 11. На правой шкале этой диаграммы, в отличие от рис. 10, нанесены «вероятные глубины», отличающиеся от литостатического эквивалента 5-кратным уменьшением глубин, как это следует из приведенного выше примера с месторождением Колар. Ради определенности будем считать, что высокотемпературный флюид является порождением основных расплавов и, как следствие, включает в себя серу и серусодержащие газы в количествах, достаточных для обеспечения относительного давления серы  $P_S/P_{общее} = 2.5\%$ . Эту относительную изобару мы и будем рассматривать как стартовую для сброса избыточной серы в зонах отгонки. Поэтому более высокие относительные изобары на рис. 11 не показаны.

Наиболее существенны различия в эволюции флюидов в условиях малых и больших глубин. По трассе **A** флюид входит в область зон сброса серы существенно ниже позиции ее критической точки **K** при исходном относительном давлении  $P_S/P_{общее} = 2.5\%$ . В нашем примере трасса **A**, по которой происходит эволюция флюида, пересекает линию критической температуры ( $1040^\circ\text{C}$ ) примерно там, где с этой линией смыкается относительная изобара  $P_S/P_{общее} = 1.0\%$ . Следовательно, в точке входа флюида в зону существования высокотемпературного серного конденсата относительное давление паров серы не может превышать уровень 1%. Поэтому, как только флюид пересечет линию критической температуры, так сразу начинается массовый сброс серы в высокотемпературный конденсат. При этом флюид на входе в область зон серной отгонки сразу сбрасывает в высокотемпературный конденсат около 60% серы. Дальнейший сброс серы происходит постепенно по мере

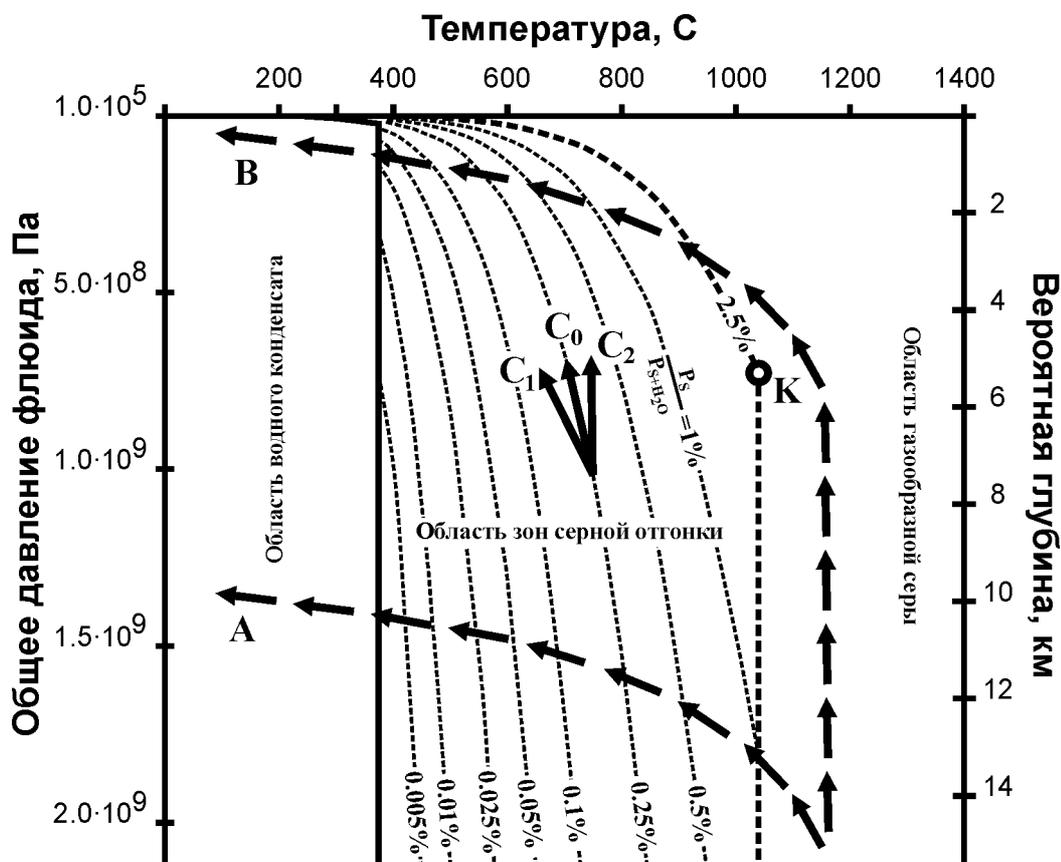


Рис. 11. Примеры прохождения высокотемпературных эндогенных флюидов сквозь зоны серной отгонки. Вероятная глубина – литостатический эквивалент, пятикратно уменьшенный за счет поправки на избыточное флюидное давление. Пояснения см. текст.

понижения равновесного относительного давления серы. Продолжая двигаться по трассе **A**, флюид последовательно пересекает относительные изобары давления серы все более низкого уровня. В конечном счете, как это следует из диаграммы, с относительным давлением паров серы около 0.001% он пересекает барьер нейтрализации и входит в область существования водного конденсата.

Трасса **B** подобна трассе **A** и отличается лишь своим положением в области более низких давлений. Однако именно это приводит к появлению существенных особенностей в эволюции флюида. Во-первых, вход флюида в область зон серной отгонки происходит выше позиции критической точки **K** для исходного относительного давления паров серы 2.5%. Благодаря этому вход в область серной отгонки происходит при более низких температурах (в нашем случае около 920°C). Массового сброса серы на входе не происходит. Конденсация протекает постепенно по мере продвижения флюида по трассе **B** вглубь области отгонки. Трасса сечет относительные изобары давления серы более полого и при относительном давлении паров серы около 0.035% входит в область водного конденсата.

Таким образом, эволюция высокотемпературных эндогенных флюидов в близповерхностных условиях протекает постепенно, сброс серы начинается при более низких температурах, а в зону водного конденсата (а, следовательно, в область преимущественно сульфатного минералообразования) выносятся сравнительно большое количество серы. Напротив, в условиях больших глубин эволюция серусодержащих флюидов протекает контрастно, со сбросом в высокотемпературный конденсат значительных количеств серы сразу при пересечении линии критической температуры. При этом вынос серы в зону водного конденсата сравнительно мал (в нашем примере – меньше в 35 раз).

Конечно, приведенные в качестве примера трассы представляют собой предельное упрощение. При сохранении общей тенденции эволюции флюидов в сторону понижения температуры и давления трассы реальных флюидов могут быть гораздо сложнее вплоть до появления локальных инверсий, связанных с возможностью кратковременных повышений давления и (или) температуры флюида в процессе его перемещения в глубинах Земли. При нахождении серусодержащего флюида в *PT*-области существования зон серной отгонки его отношение к серному конденсату зависит от положения фигуративной точки текущих *PT*-условий флюида по отношению к относительной изобаре, соответствующей содержанию серы во флюиде. Если фигуративная точка флюида находится под соответствующей относительной изобарой, то флюид будет резко сбрасывать избыточную серу. Если она находится над соответствующей относительной изобарой – флюид будет поглощать пары серы, забирая ее как из ранее сброшенного конденсата (в случае его наличия), так и из состава серусодержащих минералов вмещающих пород. Причем процессы сброса избыточной серы и поглощения дефицитной будут протекать тем активнее, чем дальше фигуративная точка текущего состояния флюида будет удалена от равновесной по отношению к нему относительной изобары.

В том случае, если фигуративная точка флюида находится непосредственно на равновесной с ним относительной изобаре, определяющее значение для взаимодействий флюида с серным конденсатом имеет направление вектора эволюции флюида в данной точке. Серусодержащий флюид находится в равновесии с серным конденсатом в том случае, если направление вектора его эволюции совпадает с касательной к относительной изобаре в данной точке (вектор  $C_0$  на рис. 11). Математически это условие можно выразить соотношением

$$\frac{dP_{\text{общее}}}{dT} = \frac{dP_s}{dT} / K_s .$$

Здесь  $dP_{\text{общее}}/dT$  – тангенс угла наклона для вектора эволюции флюида,  $K_s$  – относительное давление паров серы,  $dP_s/dT$  – производная по температуре для насыщенных паров серы. Количественные значения этой производной приведены в табл. 5. В том случае, если

если  $\frac{dP_{\text{общее}}}{dT} < \frac{dP_s}{dT} / K_s$

(вектор  $C_1$  на рис. 11), появляется тенденция к сбросу. Если же  $\frac{dP_{\text{общее}}}{dT} > \frac{dP_s}{dT} / K_s$  (вектор  $C_2$  на рис. 11)

происходит испарение ранее сброшенной серы и ее вынос из породобразующих минералов.

---

## Изотопная сепарация серы при переходе «газ–жидкость» в зонах высокотемпературной отгонки

Следует отметить, что в зонах серной отгонки может иметь место довольно значительный эффект изотопной сепарации. Этот эффект возникает за счет различий в давлении, которое создают химические эквиваленты парообразной серы, различающиеся изотопным составом. В классической литературе, посвященной геохимии изотопов серы (например, [13]), этот эффект, как правило, не учитывается, поскольку для серы не рассматривается сама возможность переходов «газ–жидкость» в высокотемпературных условиях. Рассмотрим этот эффект более подробно.

Коэффициент разделения двухкомпонентной жидкой смеси определяется как отношение относительных концентраций компонент  $c_1$ ,  $c_2$  в паре и в жидкости:

$$\alpha = \left( \frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{пар}} / \left( \frac{c_1}{c_2} \right)_{\text{жидк}}.$$

Для идеальных растворов, к которым относятся смеси изотопных молекул, коэффициент разделения равен отношению давления пара чистых компонент:

$$\alpha(t) = p_1(t) / p_2(t).$$

Для некоторых веществ коэффициент изотопного разделения определен экспериментально [90]. К сожалению, сера в число этих веществ не входит.

Для определения давления насыщенных паров обычно используется формула

$$P = P_0 \exp \frac{\mu q}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right),$$

где  $P$  – давление насыщенных паров при температуре  $T$  ( $P_0 = P(T_0)$ ),  $q$  – удельная теплота парообразования,  $\mu$  – молекулярная масса вещества,  $R$  – универсальная газовая постоянная. Это формула получается из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, проинтегрированного при условии, что величины  $q$  и  $\mu$  не зависят от температуры. В случае серы для определения изотопного разделения на линии насыщения этой формулой воспользоваться практически невозможно – сера имеет сложный аллотропный состав, меняющийся в зависимости от температуры. Последнее обстоятельство, в свою очередь, определяет зависимость от температуры и величин  $\mu$  и  $q$ .

Для оценки в первом приближении эффекта изотопного разделения при переходе серы из газообразного состояния в конденсированное будем исходить из факта, что отношение давлений эквивалентных количеств молекул серы с разным изотопным составом будет пропорционально отношению их молекулярных весов:

$$p_1(t) / p_2(t) = \mu_1(t) / \mu_2(t).$$

Это положение непосредственно вытекает из молекулярно-кинетической теории строения вещества. Из-за более высокого давления молекул, включающих в себя атомы тяжелого изотопа, эти молекулы будут сильнее поглощаться конденсатом по сравнению с их более легкими аналогами. В процессе количественной оценки этого эффекта воспользуемся следующими обозначениями:

- $D$  – доля сброса серы в конденсат (все атомарное количество серы принимаем за 1);
- $(1 - D)$  – доля остаточных паров;
- $S_{34}$  – исходная доля тяжелого изотопа;
- $S_{32}$  – исходная доля легкого изотопа (за исходный изотопный состав серы примем метеоритный стандарт);
- $N$  – среднее число атомов в молекуле;

- 
- $\mu_0$  – молекулярный вес серы, молекулы которой состоят исключительно из атомов легкого изотопа  $^{32}\text{S}$ ;
- $\mu_1$  – молекулярный вес серы, каждая молекула которой утяжелена одним атомом изотопа  $^{34}\text{S}$ ;
- $\frac{\mu_1}{\mu_0}$  – соотношение мольных масс утяжеленной и легкой молекулы, соответствующее отношению давлений их эквивалентных количеств.

Ради простоты будем полагать, что тяжелая молекула отличается от легкой наличием одного атома  $^{34}\text{S}$ . С учетом вышеприведенных обозначений получаем:

$N \times S_{34}$  – доля тяжелой молекулы;

$(1 - N \times S_{34})$  – доля легкой молекулы;

$\frac{N \times S_{34}}{1 - N \times S_{34}}$  – исходное (до изотопного разделения) отношение концентрации тяжелой молекулы к концентрации легкой молекулы;

$a = \frac{N \times S_{34}}{1 - N \times S_{34}} \cdot \frac{\mu_0}{\mu_1}$  — смещенное в результате изотопной сепарации отношение концентраций тяжелой и легкой молекул в газе (при условии, если количество молекул в газообразном состоянии невелико по сравнению с их количеством в конденсированном состоянии).

Далее

$\frac{a}{a+1} = \frac{NS_{34}\mu_0}{NS_{34}\mu_0 + (1 - NS_{34})\mu_1}$  смещенная доля тяжелых молекул в общем числе молекул газа;

$\frac{1}{a+1} = \frac{(1 - NS_{34})\mu_1}{NS_{34}\mu_0 + (1 - NS_{34})\mu_1}$  смещенная доля легких молекул в общем числе молекул газа;

$N \frac{(1 - NS_{34})\mu_1}{NS_{34}\mu_0 + (1 - NS_{34})\mu_1} + (N - 1) \frac{NS_{34}\mu_0}{NS_{34}\mu_0 + (1 - NS_{34})\mu_1}$  смещенная доля легких атомов в газе;

$\frac{NS_{34}\mu_0}{NS_{34}\mu_0 + (1 - NS_{34})\mu_1}$  – смещенная доля тяжелых атомов в газе.

Из двух последних выражений получаем

$G = \frac{S_{34}}{\frac{\mu_1}{\mu_0}(1 - NS_{34}) + (N - 1)S_{34}}$  – смещенное отношение числа тяжелых атомов к числу легких в газе.

В этом случае

$L_{34} = S_{34} - (1 - D) \frac{G}{G + 1}$  – осталось тяжелых изотопов в жидкости;

$$L_{32} = S_{32} - (1-D) \frac{1}{G+1} \quad \text{— осталось легких изотопов в жидкости.}$$

В свою очередь из двух последних выражений следует смещенное изотопное отношение в жидкости

$$L = \frac{L_{34}}{L_{32}} = \frac{S_{34}(G+1) - (1-D)G}{S_{32}(G+1) - (1-D)}$$

Вышеприведенные выкладки, как уже отмечалось, справедливы лишь при условии, что количество молекул в газообразном состоянии невелико по сравнению с их количеством в конденсированном состоянии, т.е. доля  $D$  сброса серы в конденсат близка к 1.

При уменьшении доли конденсата жидкая фаза насыщается тяжелым изотопом и на определенном этапе возникает равновесное состояние, при котором повышенная концентрация тяжелого изотопа в жидкости полностью компенсирует избыточное давление молекул с более тяжелым изотопным составом. Условие этого равновесия определяется выражением

$$\frac{S_{34}(G+1) - (1-D)G}{S_{32}(G+1) - (1-D)} = 2S - G,$$

из которого определяется равновесная доля  $D$  сброса в конденсат

$$D_{\text{равновесн}} = 1 - S_{32} \frac{G+1}{2}.$$

При дальнейшем уменьшении доли конденсата его изотопный состав уже не меняется, оставаясь предельно насыщенным тяжелым изотопом, тогда как в газовой фазе эффект смещения изотопных соотношений постепенно (с увеличением доли газовой фазы) затухает. Результаты оценки эффекта изотопной сепарации при переходе «газ-жидкость» приведены в табл. 16. Как можно видеть, смещение изотопных соотношений в конденсате серы может меняться от близких к 0 значений до  $\delta^{34}S = 20.262\%$ . Все это делает невозможным использование изотопного состава серы как критерия оценки ее источников. Более того, это легко объясняет имеющиеся аномалии в изотопном составе серы таких крупнейших сульфидных месторождений, как Норильские, без привлечения каких-либо предположений о контаминации коровой серы. Эта чрезвычайно интересная и актуальная тема выходит за пределы данной работы. Здесь же можно лишь указать, что условия формирования Норильских

Табл. 16. Изотопное соотношение  $\frac{\delta^{34}S_{\text{газ}}}{\delta^{34}S_{\text{конденсат}}}$  в зависимости от температуры и доли сброса серы в конденсированное состояние.

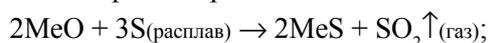
T, °C	N, число атомов в молекуле	D, доля сброса серы из газообразного состояния в конденсированное						
		0.001	0.1	0.25	0.5	0.75	0.9	0.999
1040	2.78	<u>-0.020</u>	<u>-2.249</u>	<u>-6.746</u>	<u>-20.227</u>	<u>-20.262</u>	<u>-20.262</u>	<u>-20.262</u>
		20.262	20.262	20.262	20.262	6.762	2.254	0.020
800	4.6	<u>-0.011</u>	<u>-1.250</u>	<u>-3.750</u>	<u>-11.247</u>	<u>-11.257</u>	<u>-11.257</u>	<u>-11.257</u>
		11.257	11.257	11.257	11.257	3.755	1.252	0.011
600	6.0	<u>-0.008</u>	<u>-0.889</u>	<u>-2.668</u>	<u>-8.003</u>	<u>-8.008</u>	<u>-8.008</u>	<u>-8.008</u>
		8.008	8.008	8.008	8.008	2.671	0.890	0.008
400	6.9	<u>-0.007</u>	<u>-0.734</u>	<u>-2.202</u>	<u>-6.605</u>	<u>-6.609</u>	<u>-6.609</u>	<u>-6.609</u>
		6.609	6.609	6.609	6.609	2.204	0.735	0.007
200	7.4	<u>-0.006</u>	<u>-0.664</u>	<u>-1.992</u>	<u>-5.974</u>	<u>-5.977</u>	<u>-5.977</u>	<u>-5.977</u>
		5.977	5.977	5.977	5.977	1.993	0.664	0.006
0	8.0	<u>-0.005</u>	<u>-0.591</u>	<u>-1.774</u>	<u>-5.320</u>	<u>-5.323</u>	<u>-5.323</u>	<u>-5.323</u>
		5.323	5.323	5.323	5.323	1.775	0.592	0.005

---

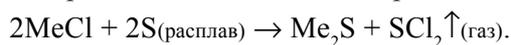
сульфидных месторождений соответствуют эволюции серусодержащих эндогенных флюидов в мало-глубинных условиях (трасса **В** на рис. 11), со всеми вышеописанными особенностями. Именно постепенность сброса серы (малая доля серного конденсата), в конечном счете, определяет высокие значения  $\delta^{34}\text{S}$  на этих месторождениях, тогда как повышенный вынос остаточной газовой серы, можно рассматривать как возможную причину повышенной роли сульфатов в осадочных толщах района.

## Сульфидообразование

В щелочной высокотемпературной среде молекулярная сера оказывается практически единственным и очень мощным окислителем для металлов, транспортируемых флюидным потоком. Ее высокую химическую активность определяет тот факт, что в условиях высоких температур она сбрасывается не в виде обычных замкнутых восьмиатомных колец, а в виде коротких 2-4 атомных ( $N_{\text{кр}}=2.78$ ) обрывков цепей, крайние атомы в которых являются высокоактивными радикалами. Сера является химическим аналогом кислорода, более слабым в обычных условиях, но в зонах своей высокотемпературной отгонки она начинает его активно вытеснять из окисных и гидроокисных соединений с металлами и кислородсодержащих солей. Это становится возможным благодаря образованию летучих кислородсодержащих соединений и их выводу из зоны серного конденсата:



Аналогично протекает вытеснение галогенов из галогенидов, транспортируемых газовым потоком и перехватываемых в зонах серной отгонки:



Легколетучие и быстро удаляющиеся из зоны серного конденсата галогениды серы, сами по себе термически неустойчивые, в газовом потоке практически сразу разрушаются под воздействием высокотемпературных паров воды и избыточного (благодаря распаду  $\text{H}_2\text{S}$ ) водорода:

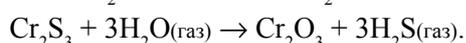
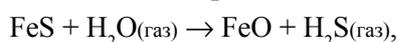


Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов под воздействием высокотемпературных паров воды неустойчивы и быстро разрушаются с выносом этих металлов из зон отгонки, тогда как их место в серно-сульфидном конденсате занимают более устойчивые в сульфидных соединениях *d*- и *p*-элементы. Эти элементы перехватываются зонами серно-сульфидного конденсата как из газового потока, где они переносятся в виде соединений с галогенами, так и из капель щелочного конденсата, где они существуют в виде солей, в которых соответствующий элемент является кислотообразующим (типа  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ).

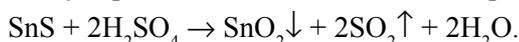
Так коротко можно охарактеризовать суть серного перехвата, протекающего в зонах отгонки серы из газообразного состояния в жидкую фазу. Именно этот гигантской природный конвейер по привносу в зоны серной отгонки соединений серы и рудных элементов и их преобразованию в сульфиды обеспечил человечество уникальными по своим запасам месторождениями.

## Постсульфидное оксидообразование

Рудообразующая роль зон серного перехвата имеет первостепенное значение для образования в эндогенных условиях не только сульфидных руд, но и оксидных руд *d*- и *p*-элементов. Это обусловлено возможностью последующей трансформации рудных концентраций из сульфидной формы в оксидную под воздействием высокотемпературных эндогенных флюидов. Так, например, при падении содержания серы в составе высокотемпературного флюида или повышении его температуры ранее образовавшаяся в зонах серной отгонки сульфидная минерализация оказывается неустойчивой. В результате под воздействием высокотемпературных паров воды происходит ее отжиг с формированием оксидной минерализации:



Возможно, что именно этим процессом обусловлен генезис многих высокотемпературных месторождений железных руд, хромита и т.п. Кроме высокотемпературного отжига перевод первоначальной сульфидной минерализации в оксидную форму возможен при понижении температуры, пересечении барьера нейтрализации и переходе эндогенного флюида в форму кислых гидротермальных растворов. При этом сульфиды таких элементов как, например, Sn, Mo, W, Ge переходят в оксидную форму:



Возможность этого процесса подтверждается тесной ассоциацией промышленно значимых скопленений касситерита, вольфрамита, шеелита, вольфенита со сбрасываемым в кислой среде кварцем.

## Составы магм и особенности сульфидного рудообразования

Как следует из анализа расплавных включений [67], кроме повышения относительного содержания серы с ростом основности магматических расплавов (табл. 15) имеет место и рост абсолютных концентраций серы (рис. 12А). Причем максимальных значений содержание серы достигает при экстраполяции общей тенденции в область ультраосновных расплавов. Аналогичным образом в зависимости от основности расплава меняются расчетные значения вероятных парциальных давлений паров серы относительно их смеси с парами воды (рис. 12Б) до вхождения в *PT*-условия зон серной отгонки. Естественно, что столь закономерное изменение содержаний серы не может не отразиться на процессах сульфидообразования, генетически связанных с магматическими расплавами разной основности. Для оценки этого эффекта необходимо сопоставить вышеприведенные тенденции с общей тенденцией повышения температур кристаллизации с ростом основности расплавов. В первом приближении будем считать, что в присутствии летучих ультраосновные расплавы существуют в области температур более 1200°C, основные – при температурах более 1000°C, средние – при температурах более 900°C и, наконец, кислые – при температурах более 800°C.

Вышеперечисленные области существования расплавов различной основности вместе с соответствующими этим расплавам (по содержанию серы) зонами серной отгонки приведены на рис. 13. Как можно видеть на рис. 13А, для ультраосновных расплавов возможные зоны серной отгонки оторваны от температурной области соответствующих магм. В результате сброс серы из флюида, генерируемого ультраосновным массивом, возможен или на выходе из массива, или при быстром остывании

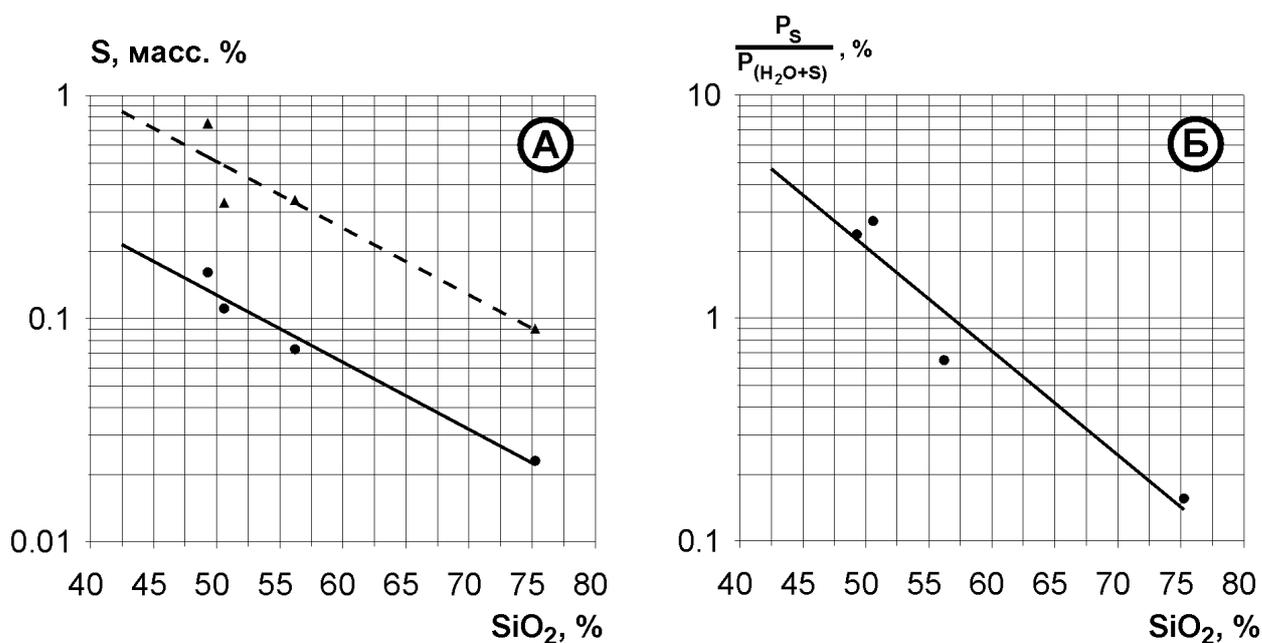
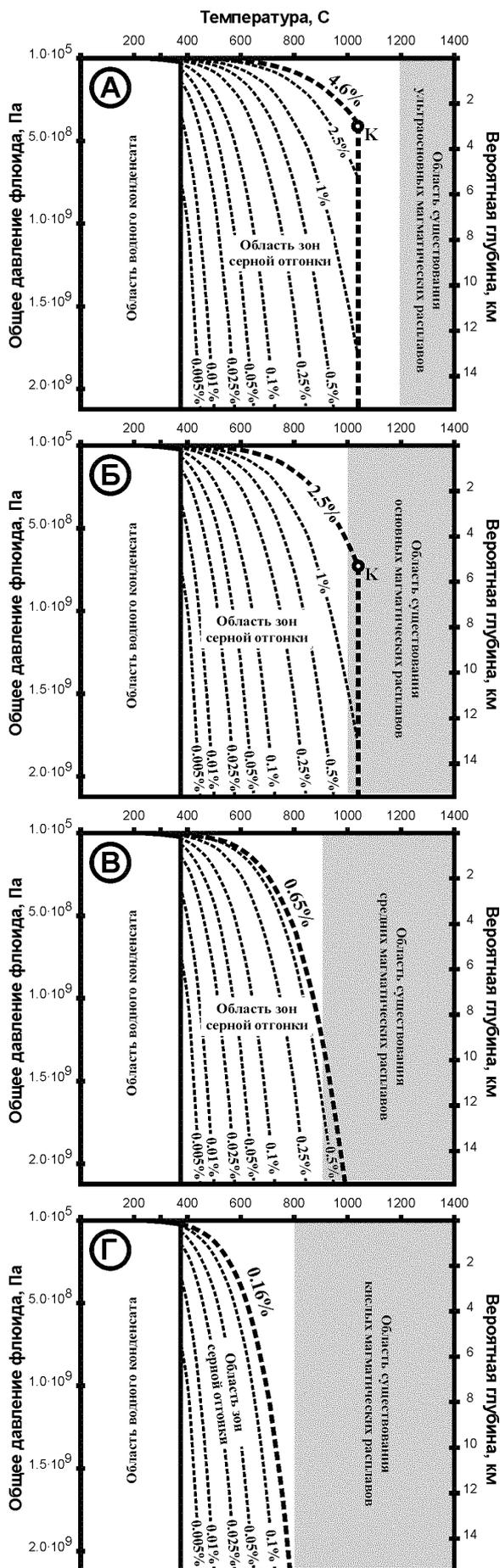


Рис. 12. Содержание серы в магматических расплавах (А) и возможные относительные давления паров серы (Б) в зависимости от содержания во флюидогенерирующих магматических расплавах двуокиси кремнезема по данным анализа расплавных включений [67].

Средние содержания – сплошная линия, кружки; максимальные содержания – пунктирная линия, треугольники.



последнего. Поскольку, как уже отмечалось, ультраосновные расплавы обладают наиболее высоким серным потенциалом, то для генерации промышленно значимых сульфидных месторождений вполне достаточно сравнительно небольших (по объему) интрузивов. С другой стороны, критическая точка для парциальных давлений серы, соответствующих ультраосновным расплавам, максимально приближена к земной поверхности. Поэтому массовый сброс серы и, соответственно, массовое сульфидообразование возможны в условиях сравнительно малых глубин при охлаждении флюида ниже 1040°C. По нашему мнению, именно эти особенности зон отгонки определяют специфику формирования сульфидных месторождений, ассоциирующих с коматиитами в докембрийских зеленокаменных поясах.

Для основных магм возникает уникальная ситуация, когда область зон серной отгонки и температурная область возможного существования магматических расплавов частично пересекаются (рис. 13Б). Это обеспечивает возможность сброса избыточной серы с ее переводом в сульфидную форму непосредственно в магме. Тем самым возникает известная ситуация с одновременным существованием двух несмешивающихся жидкостей: сульфидной и силикатной. Дальнейшее развитие процесса, в конечном счете, приводит к образованию сульфидных магматических месторождений, которые принято называть ликвационными. Напомним, что в приведенном выше примере образования зон серной отгонки (см. рис. 11) использованы содержания серы в основных расплавах, поэтому некоторые особенности эволюции эндогенных флюидов, порождаемых этим типом расплавов, уже рассмотрены выше.

С повышением кислотности расплава из-за снижения относительных давлений паров серы в газовой смеси стартовые зоны серной отгонки в эндогенном флюиде сначала отрываются от температурной области существования флюидогенерирующей магмы, а затем все более удаляются от нее, все ближе примыкая к барьеру водной нейтрализации. В эндогенных месторождениях эта тенденция находит отражение в переходе от чисто магматических сульфидных месторождений расслоенных габброидных интрузивов, через колчеданные

Рис. 13. Специфика сульфидообразования для ультраосновных (А), основных (Б), средних (В) и кислых (Г) расплавов. Вероятная глубина – литостатический эквивалент, пятикратно уменьшенный за счет поправки на избыточное флюидное давление. Пояснения см. текст.

месторождения, генетически связанные с расплавами андезитобазальтового и андезитового состава, к типично «гидротермальным» месторождениям, характерным для кислых магм.

## Оценка возможного влияния концепции серного перехвата на теорию рудообразования

Описанные выше особенности физико-химических свойств серы и специфика поведения последней в высокотемпературных эндогенных процессах таковы, что их адекватная оценка может оказать значительное влияние на многие аспекты теории эндогенного рудообразования. Сделаем попытку хотя бы в первом приближении конкретизировать это положение. Области в теории рудогенеза, на которые влияние концепции серного перехвата представляется весьма вероятным, приведены на схеме рис. 14. Прежде всего, это касается собственно сульфидных месторождений. На схеме, в зависимости от основности флюидогенерирующего расплава и исходя из рассмотренных выше особенностей сульфидообразования, условно выделены четыре группы сульфидных месторождений, формирование которых, весьма вероятно, обусловлено сульфидообразованием в зонах серной отгонки.

Поскольку в высокотемпературных условиях возможен, а в некоторых случаях и весьма вероятен, последующий отжиг расплава сульфидов или сульфидной минерализации с переводом рудного вещества в оксидную форму, то имеет смысл каждой из четырех выделенных групп сульфидных месторождений поставить в соответствие их оксидные аналоги. При этом наименее вероятен высокотемпературный отжиг сульфидов для коматиитовой группы месторождений, так как объемы ультраосновных интрузивов сравнительно невелики, а содержание в ультраосновных расплавах воды, необходимой для высокотемпературного отжига сульфидов, минимально.

В то же время существование оксидного аналога для группы магматических месторождений сомнений практически не вызывает. Сульфидная и оксидная минерализации магматических месторождений нередко связаны между собой взаимными переходами. Вполне обычны и структуры замещения сульфидов оксидами. На наш взгляд, последовательность этих взаимозамещений отражает лишь изменения абсолютного и относительного парциального давления серы в рудогенерирующем флюиде. В конечном счете, здесь мы возвращаемся к понятию о фузивных магматических месторож-



Рис. 14. Возможное влияние концепции серного перехвата на различные аспекты теории рудообразования

---

дениях А.Н. Заварицкого. Как известно, это понятие было введено А.Н. Заварицким для того, чтобы «отметить чрезвычайно важную черту такого рода месторождений, заключающуюся в том, что рудное вещество в них было в подвижном, вероятно, жидком или подобном ему состоянии в то время, когда силикатная часть породы, заключающая в себе это рудное вещество, была в состоянии кристаллическом. Рудное вещество было как бы расплавленным, в то время как твердая порода уже почти существовала» [18, стр. 391-392]. А.Н. Заварицкий подчеркивает, что такие взаимоотношения чрезвычайно характерны для огромного большинства основных горных пород, с которыми связаны магматические рудные месторождения. Подобные сидеронитовые структуры «наблюдаются как между силикатами и окислами, так между силикатами и сульфидами, причем силикатами здесь могут быть разные минералы: оливин, пироксен, плагиоклаз, взятые поодиночке или по два, и т.д.» [18, стр. 392]. Однако, если А.Н. Заварицкий сознательно старается избежать гипотез о способе обособления рудного вещества, то мы, напротив, стремимся подчеркнуть не только возможность, но и обязательность такого обособления за счет сброса магматическим флюидом избыточной серы и последующего формирования рудных концентраций за счет перехвата серой металлов, транспортируемых флюидом.

Далее, на схеме для средних флюидогенерирующих расплавов с условно выделяемой группой колчеданных месторождений сопоставляется группа оксидных скарновых месторождений. Необходимость подобного сопоставления определяется следующим. Как известно, газообразные соединения серы обладают наименьшей растворимостью и отделяются из расплава в первую очередь. С другой стороны, сброс летучих магматическим интрузивом нередко носит полициклично-импульсный характер [49]. Влияние колебаний температуры и парциального давления паров серы наиболее значительно вблизи интрузива и затухает по мере удаления от него. Поэтому вблизи интрузива за счет общей тенденции к снижению парциального давления серы более вероятен отжиг ранее образовавшейся сульфидной жидкости и ее перевод в оксидную минерализацию.

Что касается сульфидной минерализации, связанной с кислыми флюидогенерирующими расплавами, то ее перевод в оксидную форму наиболее вероятен. Флюиды в этом случае наименее насыщены серой, тогда как содержание воды в них весьма значительно. В то же время зоны сброса избыточной серы максимально приближены к барьеру водной нейтрализации. Для этих условий должна быть характерна оксидная минерализация в тесной ассоциации с кварцем, причем наиболее вероятно образование за счет серного перехвата промышленных концентраций именно тех металлов, окисные соединения которых устойчивы в кислой среде. Те оксидные месторождения, в формировании рудных концентраций которых можно предполагать значительную роль серного перехвата, для случая кислых флюидогенерирующих расплавов условно выделены в группу «гидротермальных» оксидных месторождений.

Кроме вопросов, касающихся образования вышеперечисленных групп рудных месторождений, особенности высокотемпературной геохимии серы имеют непосредственное отношение к проблеме образования эндогенных месторождений собственно самородной серы (на барьере нейтрализации) и к вопросам образования зон приповерхностного окисления сульфидных месторождений. И в том, и в другом случае в существующих концепциях приоритет отдается, как правило, процессам окисления атмосферным кислородом сероводорода (для образования месторождений самородной серы [6]) или сульфидов (для формирования зон окисления). И в том, и в другом случае в качестве поставщика атмосферного кислорода рассматриваются приповерхностные грунтовые воды, тогда как особенности высокотемпературной геохимии серы не учитываются. При обсуждении примеров *PT*-эволюции эндогенных флюидов (см. рис. 11) мы уже отмечали, что вынос серы на барьер нейтрализации резко возрастает в случае эволюции флюида в условиях малых глубин. Эта тенденция обуславливает широкое распространение вулканогенных месторождений самородной серы, возникающих за счет прямого сброса серы в приповерхностных зонах ее отгонки вблизи барьера нейтрализации.

Ситуацию с зонами окисления можно проиллюстрировать на примере Гайского месторождения. Это месторождение имеет бинарное распределение массивных сульфидных руд по глубине с сопряжением разноглубинных рудных тел через зоны вкрапленного оруденения [5]. Над кровлей верхнего серноколчеданного тела расположен четко выраженный горизонт самородной серы, переходящий вверх по разрезу в горизонт серно-кварцевых сыпучек, и, далее, в зону окисления с кварцем,

---

---

ярозитом, алунином, баритом и гематитом [19]. Хотя исследователи рассматривают приповерхностную часть разреза Гайского месторождения с классических позиций концепции гипергенеза, возможность подобного подхода полностью исключается широким распространением в составе самородной серы этого месторождения ее моноклинной модификации [19]. Как показали исследования Н.П. Юшкина [6], факт присутствия моноклинной серы является важнейшим диагностическим признаком, свидетельствующим о первичном, вулканогенно-метасоматическом, генезисе самородной серы. Более того, сохранность моноклинных модификаций серы с эйфельского времени свидетельствует о незначительности гипергенных процессов. Косвенно это подтверждает и древний возраст самой зоны окисления – на юге рудного поля размытая и перекрытая верхнеюрскими осадочными отложениями железная шляпа так и не восстановилась. Вопрос возможной первичности так называемых зон «приповерхностного вторичного окисления» колчеданных месторождений чрезвычайно важен и наряду с остальными проблемами заслуживает отдельного рассмотрения.

Подчеркнем, что все вышесказанное носит предварительный характер. Все выделенные на схеме рис. 14 объекты заслуживают отдельного рассмотрения с точки зрения выяснения роли серного перехвата в формировании соответствующих групп рудных месторождений и определения особенностей высокотемпературной геохимии серы для формирования эндогенных месторождений самой серы и зон окисления рудных месторождений.

Все вышесказанное позволяет рассматривать особенности физико-химических свойств серы как один из важнейших факторов эндогенного рудообразования.

Рассмотренные выше факты предельно просты и в тоже время чрезвычайно важны как для понимания эволюции эндогенных флюидов вообще, так и для решения проблем эндогенного рудообразования в частности. Крайняя простота и предельно высокое значение этих фактов и логических построений заставляют рассматривать их на уровне первично-понятийных постулатов (гносеологических примитивов), на которые с необходимостью должна опираться теория рудогенеза. Однако в настоящее время в области эндогенного рудообразования ни в одной из действующих парадигм или в конкурирующих между собой концепциях эти факты не используются. Следовательно, есть основания считать, что все эти концепции и парадигмы неустойчивы и требуют существенной доработки с учетом вышеизложенного материала.

---

## Часть II. Сера в магматическом рудообразовании

В этой части работы мы рассмотрим образование месторождений, генетически связанных со сбросом серы и сульфидообразованием в наиболее высокотемпературной части зон серной отгонки. Эти месторождения тесно связаны с магматическими интрузивами базит-гипербазитового состава. Как ранее было показано (см. раздел «Составы магм и особенности сульфидного рудообразования»), подобная связь во многом определяется ростом абсолютных и относительных содержаний серы с увеличением основности расплавов. При этом высокотемпературная часть зон серной отгонки оказывается непосредственно в температурном интервале существования базитовых расплавов (см. рис. 13 на стр. 64), обеспечивая, по сути, саму возможность появления сульфидной жидкости в силикатном расплаве, т.е. возможность ликвации. Для ультрабазитовых расплавов высокотемпературная часть зон серной отгонки оторвана от солидуса расплавов на первые сотни градусов (1040°C против 1300-1400°C). Это во многом определяет наиболее характерные черты сульфидных месторождений, ассоциирующих с ультрабазитами: свидетельства частичного переплавления пород в зонах движения флюидного потока, высокое значение тектонического фактора и, наконец, саму возможность появления чисто сульфидных лав коматиитовых ассоциаций. Возможность высокотемпературного отжига сульфидных концентраций с переводом рудной минерализации в оксидную форму делает необходимой оценку вероятной роли зон серной отгонки в формировании оксидных магматических месторождений. По сути, здесь мы возвращаемся к понятию о фузивных магматических месторождениях А.Н. Заварицкого [18].

### **Глава 1. Норильские медно-никелевые месторождения как пример эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов в малоглубинных условиях**

Сообщество сульфидоносных интрузивов Норильского рудного района (рис. 15) может рассматриваться [15] в качестве представительной модели сульфидного рудообразования. Для этих интрузивов характерны: 1) достаточное многообразие соотношений сульфидных и силикатных минеральных ассоциаций; 2) огромный размах сульфидного оруденения; 3) отсутствие или незначительное влияние на формирование современного облика месторождений процессов регионального метаморфизма, обычно затрудняющих восстановление картины рудообразования.

#### **Общая характеристика**

Норильский рудный район занимает крайнюю северо-западную окраину Сибирской платформы. Его геологическая структура сформировалась под воздействием тектонических движений, имевших место в позднегерцинский период в Енисейской складчатой зоне [75]. В пределах Норильского района М.Н. Годлевским и последующими исследователями [9, 47] выделяются четыре вулканических цикла – один в перми и три в триасе с антидромным направлением эволюции внутри каждого цикла. Второй триасовый цикл закончился внедрением габбро-диабазов с ортопироксеном, которые отличаются глубокой дифференциацией и сульфидным оруденением. Рудные узлы – полого восстающие системы веерных рудно-магматических ветвей корытообразного сечения (хонолитов), протягивающихся по восстанию на 10-15 км при ширине 1-2 км и мощности до 200 м [47]. Ветви сходятся к единому подводющему каналу (субвулкану), расположенному в зоне разлома на участке центриклинального замыкания мульды.

По [9, 47] в вертикальном разрезе интрузивов норильского типа выделяются (сверху вниз): эруптивные брекчии, гибридные породы с ксенолитами пород кровли, верхние такситовидные габ-

бро-долериты и лейкократовые габбро (горизонт А+Б); габбро-диориты, базальтовые и оливинсодержащие габбро-долериты (В); оливиновые габбро- и норит-долериты (Г); пикритовые габбро-долериты (Д); такситовые и контактовые габбро-долериты (Е). Одной из отличительных особенностей интрузивов является присутствие в нижнем эндоконтакте такситового горизонта. Вкрапленные руды приурочены к породам горизонтов Д и Е, массивные – к породам нижнего эндо- и экзоконтакта, «медистые» – к породам экзоконтактов интрузива и залежей массивных руд. В горизонте А+Б обычно развит маломощный горизонт малосульфидных руд с минералами платиновой группы.

Рудоносные интрузивы норильского типа по [47] обладают продольной зональностью. В них по склонению от фронтальной к тыловой зоне изменяются морфология, строение, характер дифференциации и степень оруденения. Во фронтальных частях их поперечное сечение пластообразное или уплощенно-линзовидное (отношение ширины к мощности 40:1); они отчетливо расслоены и имеют резкие контакты между пикритовыми и вышележащими породами. В этих частях обильны протокристаллизационные кумулаты и наиболее мощны горизонты густовкрапленных и

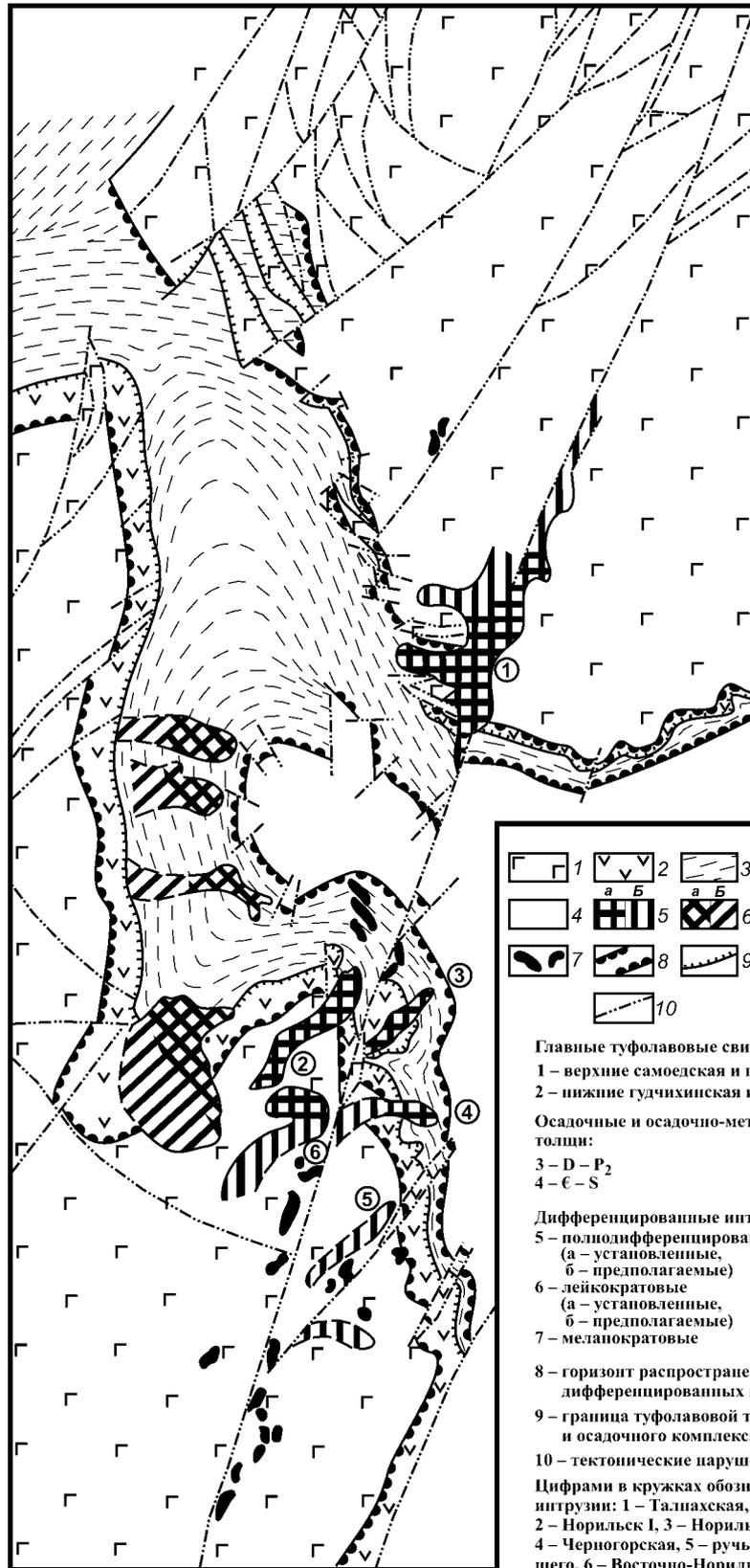


Рис. 15. Схема распределения дифференцированных интрузивов Норильского района по [84]

массивных руд. Далее по склонению форма поперечного сечения интрузивов постепенно изменяется до корытообразной с отношением ширины к мощности 7:1, в тыловой зоне интрузивов переходит в

---

дайкообразное тело оливинового габбро-долерита; одновременно снижается степень дифференциации, исчезают пикритовый горизонт, кумулятивные минералы и сульфидные руды.

## **Региональные факторы рудоносности с точки зрения концепции серного перехвата**

Все исследователи рудоносных интрузивов норильского типа, так или иначе, подчеркивают признаки высокой активности летучих в процессе рудообразования. В частности, еще М.Н. Годлевский [9] отмечал, что интрузии были образованы магмой, богатой летучими, а само расслоение интрузий в значительной степени связано с деятельностью летучих. В.А. Люлько с соавторами [47] в качестве признака магматической системы норильского типа рассматривают тот факт, что все рудоносные интрузивы и рудные залежи сопровождаются мощными (до 200 м) полифациальными ореолами контактовых роговиков и метасоматитов. Более того, В.В. Золотухин [23] отмечает, что имеются факты (Талнах) прямой зависимости интенсивности сульфидного оруденения и величины сопутствующего метаморфо-метасоматического ореола, а так же появления около сплошных руд явных околорудных изменений заведомо метасоматического характера.

В направлении к северо-западной части Сибирской платформы наблюдается [84] закономерное увеличение основности лав. Одновременно с этим среди интрузивных производных траппов возрастает доля дифференцированных интрузивов. Дифференцированные интрузии норильского типа распространены в участках, имеющих наибольшую мощность покровов пикритовых базальтов. Особенность траппового магматизма норильского района заключается в том, что наряду с нормальными траппами в этом районе распространены ультраосновные и субщелочные производные: трахибазальты, трахидолериты и пикриты [9].

С точки зрения концепции серного перехвата появление в норильском районе ультраосновных пород свидетельствует о высоком потенциале газообразных соединений серы в эндогенных флюидах. По данным В.Б. Наумова с соавторами [67] для основных расплавов отношение  $H_2O/S$  в среднем имеет значение 7.2÷8.3. Это соответствует относительной изобаре

$$\frac{P_s}{P_{S+H_2O}} = 2.5\%$$
 возможного

парциального давления паров серы в общем флюидном давлении. Роль серы возрастает при переходе в область ультраосновных расплавов, где парциальное давление паров серы может достигать 4.6% от общего флюидного давления. Таким образом, присутствие в Норильском районе ультраосновных пород свидетельствует о том, что потенциальное давление паров серы в эндогенном флюиде могло находиться в диапазоне 2.5-4.6% относительно общего давления флюида.

В свою очередь присутствие в районе субщелочных разностей изверженных пород свидетельствует о сравнительно высокой активности щелочей в магматическом процессе. Напомним, что в концепции серного перехвата именно расплавам щелочей, входящим в состав высокотемпературных эндогенных флюидов, отводится роль универсального извлекателя из окружающей среды и накопителя *p*- и *d*-металлов.

Таким образом, с точки зрения концепции серного перехвата региональными факторами рудоносности норильского района являются: 1) высокая активность летучих; 2) повышенный потенциал газообразных соединений серы в составе эндогенных флюидов; 3) повышенная активность щелочей в магматогенных флюидах.

## **Такситовые габбро-долериты в качестве горизонтов – флюидопроводников**

Вкрапленное сульфидное оруденение норильских интрузивов генетически связано с такситовыми габбро-долеритами. Эти породы определяют важнейшую черту полнодифференцированных интрузивов [7], с одной стороны, как рудонесущий горизонт, а с другой – как специфические образования, обязанные высокой роли флюидной фазы. В.В. Золотухин [24] отмечает, что присутствие эндоконтактовых горизонтов основных пегматоидов (нижних и верхних такситовых габбро-долеритов и пегматоидных габбро) является главной особенностью расслоенных рудоносных гипербазит-

---

базитовых интрузивов норильского типа. Тогда как отсутствие в расслоенном интрузиве этих пород приводит к отсутствию в нем оруденения.

Породы имеют своеобразный облик, чрезвычайно пестрый состав и широко развитую шлировидную сульфидную вкрапленность. Ярко выраженная атакситовая текстура пород обусловлена наличием пегматоидных разностей, оливин-содержащих, оливиновых, троктоливых и пикритовых габбро-долеритов, а также шлировидных блоков призматически-зернистых габбро-долеритов и габбро-диоритов. В широких пределах варьирует зернистость пород, а структуры определяются их составом, т.е. различными соотношениями порообразующих минералов. По данным [20, 25] крупные кристаллы оливина и клинопироксена содержат многочисленные очень мелкие газовые включения, располагающиеся в виде дорожек по залеченным трещинкам. В отдельных участках такситовые габбро-долериты значительно изменены автометаморфическими процессами. Не вызывает сомнений у исследователей и активное термальное и газовое воздействие такситовых габбро-долеритов и габбро на вмещающие их породы.

Все вышесказанное позволяет считать, что на определенном этапе становления интрузивов такситовые габбро-долериты играли роль горизонтов-флюидопроводников. В рудоносных норильских интрузивах эти горизонты располагаются, как правило, в верхнем и нижнем эндоконтактах. Наибольшее развитие имеет горизонт нижних такситовых габбро-долеритов. При этом имеет место подчеркиваемая Г.Б. Роговером [72] главная особенность их распределения, заключающаяся в повсеместном повторении ими иногда даже сложных деталей в очертании ее дна. Как отмечает В.В. Золотухин [20], по мере приближения к кровле интрузивов в породах интрузии снова появляется сульфидная вкрапленность, заметное развитие которой наблюдается в габбро и верхних такситовых габбро-долеритах, фиксируя второй (верхний) максимум серы в разрезе интрузии. В габбро отмечены проявления атакситовой текстуры, обильных газовых включений в минералах, проявления магнетита с оторочками сульфидов, т.е. признаки, которые характерны для нижних такситовых габбро-долеритов, но в последних они проявляются в большей степени. Эндоконтактное положение горизонтов-флюидопроводников типично для норильских интрузивов, однако имеются и отклонения. В частности, интрузия Норильск II в некоторых разрезах почти полностью сложена такситовыми габбро-долеритами [72], представляя собой, по сути, единую зону миграции летучих.

## **Руды первичной локализации**

### **Сульфидное оруденение в такситовых габбро-долеритах**

Сульфиды, по данным В.В. Золотухина [20], в такситовых габбро-долеритах образуют неправильные дендритовидные выделения 0.05-0.08 мм в диаметре. Они часто располагаются по трещинкам спайности и неправильным секущим трещинкам в плагиоклазе, реже в клинопироксене, иногда по спайности в биотите. Выделения сульфидов имеют размеры до 5-7 см в диаметре, но обычно не превышают 1-2 см в диаметре. В качестве примера, иллюстрирующего особенности локализации промышленного сульфидного оруденения в такситовых габбро-долеритах, можно привести шлиры сплошных сульфидов, вскрытые в первые годы разведочных работ на северном мысе горы Рудной и в настоящее время отработанные. Они представляли собой сравнительно крупные (до 200×100×20 м) линзовидные тела с тупо закругленной северной частью. В окружающих такситовых долеритах вблизи шлиров наблюдался двухметровый ореол богатовкрапленных руд, пересекавший контакт интрузива.

По данным Н.С. Зонтова [28] месторождение Северного мыса горы Рудной приурочено к небольшому останцу дифференцированных габбро-диабазов, залегающему на осадочных породах тунгусской серии. Оно расположено к северу от месторождения Норильск-1 и геологически представляло одно целое с ним. Внедрение интрузива происходило в близмеридиональном направлении с юга на север. Распределение сингенетического медно-никелевого оруденения в габбро-диабазе в плане подчинено форме дна интрузива (рис. 16). Вкрапленное оруденение распространено более или менее равномерно по всей сохранившейся части его и только в северной впадине (у дна) концентрация вкрапленников увеличивается, и образуется участок богатых вкрапленных руд. Шлиры сплошных сульфидов, окруженные богатыми вкрапленными рудами, локализуются в северной впадине дна интрузива. Они представляют собой плоские линзовидные тела, залегающие на 8-12 м выше дна

интрузива (в такситовых габбро-диабаз). Контакты их с вмещающими габбро-диабазами достаточно резкие, но извилистые. В них не наблюдается прямолинейных участков, которые указывали бы на выполнение трещинных полостей. Шлиры тупо оканчиваются к северу и постепенно утончаются к югу (против направления внедрения), переходя в этом направлении во вкрапленные руды. Богатое вкрапленное оруденение, окружающее шлиры со всех сторон, вытягивается в южном направлении в виде шлейфа на протяжении около 90 м.

**Богатое вкрапленное и шлировое оруденение в такситовых габбро-долеритах как результат эффекта барических рудных ловушек (P-ловушек)**

Как следует из схемы Н.С. Зонтова (рис. 16А), в районе оруденения происходит погружение подошвы интрузива на глубину не менее 120 м. Механизм формирования богатого вкрапленного и шлирового оруденения, подобного вышеописанному, крайне прост. Оруденение локализуется в нижнем горизонте такситовых габбро-долеритов, который можно рассматривать в качестве горизонта флюидопроводника. Об этом свидетельствует наличие рассеянной сульфидной минерализации как до, так и после зоны локализации богатого оруденения.

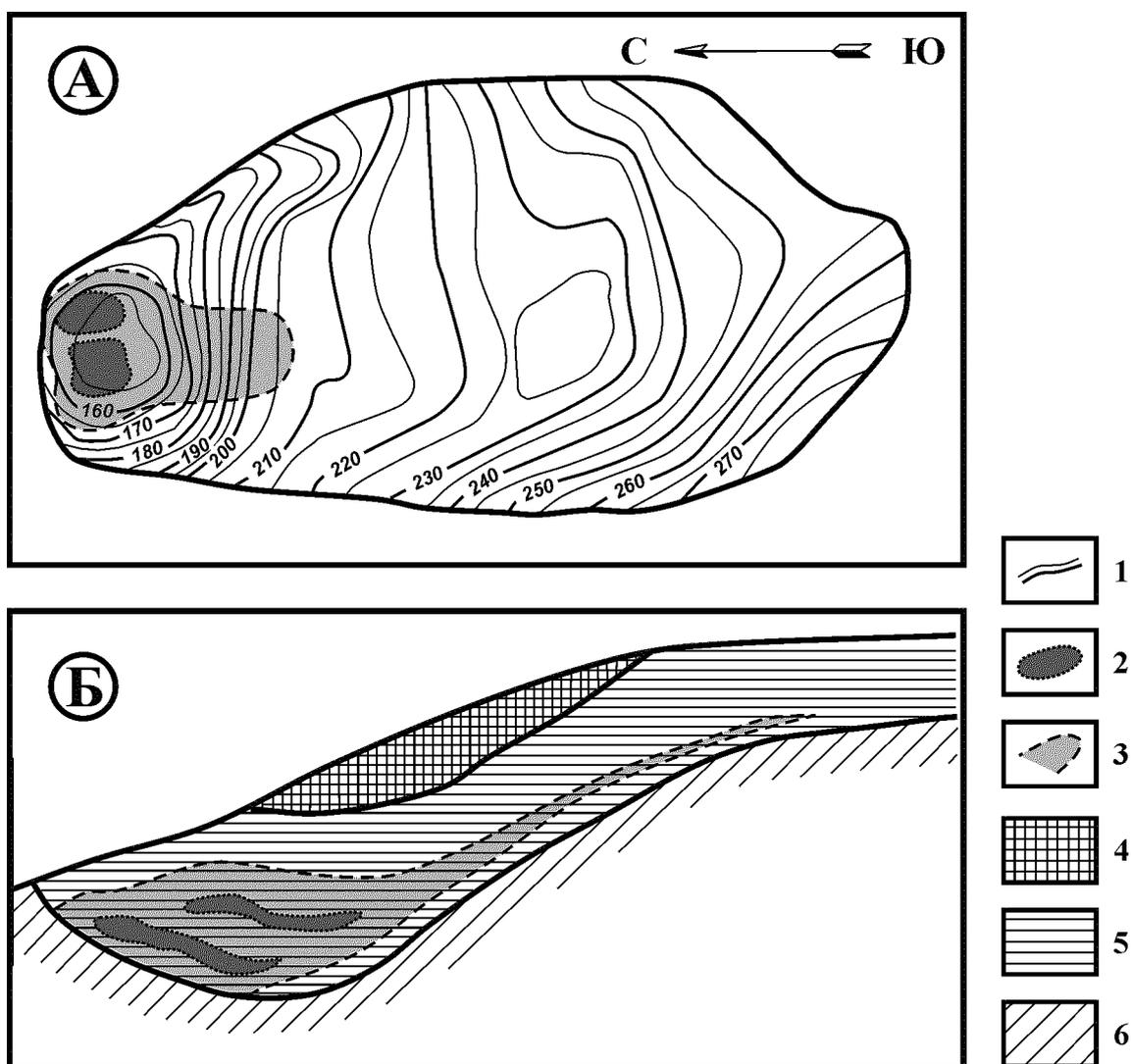


Рис. 16. Схема распределения сингенетического оруденения в месторождении Северного мыса горы Рудной в плане (А) габбро-диабазового интрузива и в меридиональном разрезе (Б) его северной части (в районе линзы богатого вкрапленного оруденения) по Н.С. Зонтову [28].

1 – изогипсы почвы интрузива (рельеф дна); 2 – шлиры сплошных сульфидов; 3 – вкрапленное оруденение «богатой линзы» (на остальной площади интрузива распространено бедное вкрапленное оруденение); 4 – пикритовый габбро-диабаз; 5 – такситовый и контактовый габбро-диабаз; 6 – осадочные породы тунгусской серии.

На фоне относительной стабильности температурного режима интрузива при принудительном погружении трассы флюида на более низкий гипсометрический уровень (рис. 17А) возникает эффект барической рудной ловушки – трасса флюида на *PT*-диаграмме (рис. 17Б) смещается вглубь области зон серной отгонки, что приводит к интенсивному сбросу серы и сульфидообразованию.

Возьмем в качестве условного примера схему, приведенную на рис. 17. Пусть в соответствии с диаграммой флюид вошел в область локального погружения на вероятной глубине около 700 м при

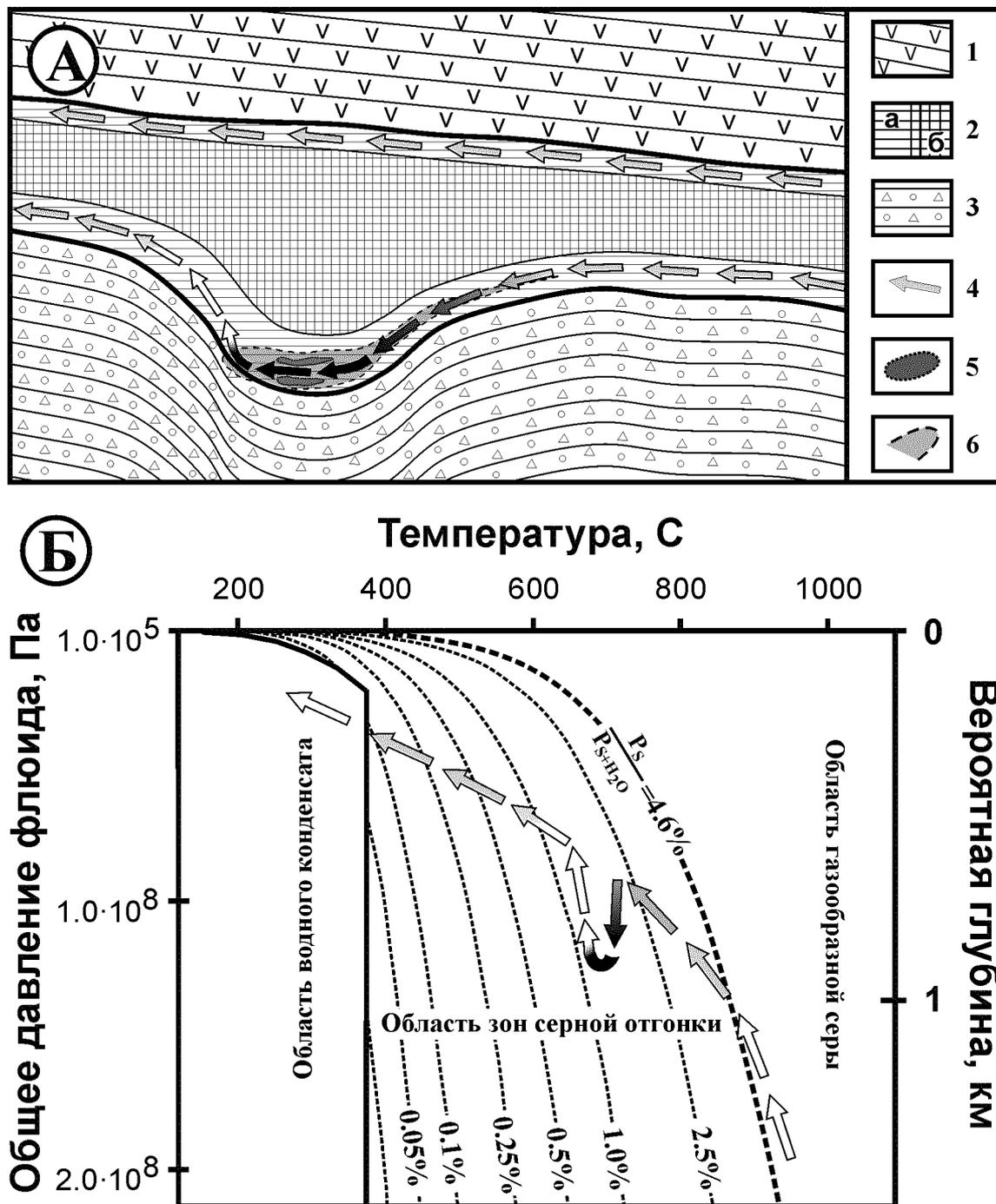


Рис. 17. Барическая рудная ловушка (*P*-ловушка) в формировании сульфидных руд первичной локализации в разрезе (А) и на *PT*-диаграмме (Б). Вероятная глубина – литостатический эквивалент, пятикратно уменьшенный за счет поправки на избыточное флюидное давление.

1 – вмещающие породы лавовой толщи нижнего триаса; 2 – породы полнодифференцированного интрузива (а – такситовые габбро-долериты, б – прочие дифференциаты интрузии); 3 – осадочные породы тунгусской серии; 4 – трассы движения флюидов в интрузиве и по полю *PT*-диаграммы, плотность заливки соответствует интенсивности сульфидообразования; 5 – тела сплошных сульфидных руд; 6 – область богатого вкрапленного оруденения.

---

температуре порядка  $750^{\circ}\text{C}$ . При этом он обладал потенциалом серы около 2.5%. Если считать, что исходный потенциал серы на входе в область зон серной отгонки составлял 4.6%, то к моменту входа флюида в локальное погружение почти половина серы была сброшена в виде рассеянной сульфидной минерализации, рассредоточенной по всей трассе движения флюида в  $PT$ -области зон серной отгонки.

Как следует из диаграммы рис. 17Б, локальное погружение горизонта-флюидопроводника на глубину 150-200 м приводит к резкому усилению сброса серы (и, соответственно, к интенсивному сульфидообразованию) – серный потенциал флюида снижается в 2.5 раза за счет перехода с относи-

тельной изобары  $\frac{P_s}{P_{S+H_2O}} = 2.5\%$  на уровень изобары 1%. Причем чем глубже погружается трасса

флюида (чем больше возрастает флюидное давление), тем интенсивнее протекают процессы сброса серы и последующего сульфидообразования.

При выходе флюида из зоны локального погружения сброс серы и сульфидообразование резко прерываются, так как вектор движения флюида по  $PT$ -диаграмме в этом случае ориентирован в сторону выхода из зон серной отгонки в область газообразной серы. Благодаря этому формируется упоминавшееся выше тупое ограничение зоны богатого оруденения на выходе флюидного потока из локального погружения. Сброс серы и рассеянное сульфидообразование возобновляются лишь после повторного пересечения трассой флюида относительной изобары паров серы 1%.

Таким образом, для нашего условного примера в области локального погружения сбрасывается треть транспортируемой флюидом серы  $\left(\frac{2.5\% - 1\%}{4.6\%}\right)$ . Подобный масштабный сброс

серы и последующее интенсивное сульфидообразование собственно и приводят к формированию богатой рудной минерализации в районах локального погружения дна полнодифференцированных интрузивов норильского типа.

Подобные  $P$ -ловушки очень характерны для норильских интрузивов. Как отмечает В.В. Золотухин [20], колебания мощности интрузии, если не считать места выклинивания ее в краевых (бортовых) крутых секущих частях, связаны с неровностями дна и выпахиванием ею подстилающих пород, в отличие от совершенно ровной кровли. При этом наибольшая мощность вкрапленных руд (до 20 м) характерна для глубоких мульдообразных прогибов подошвы интрузии и в пределах килевых частей, при соответственном сокращении мощности на пологих участках и в крутых флексуриобразных перегибах [75]. В этих случаях, как отмечают исследователи [7], степень изменения концентрации сульфидов по мощности значительно больше, чем в плане. Причем максимумы концентраций совпадают с максимумами мощностей интрузивного тела.

Соответствующие закономерности локализации сингенетического оруденения характерны не только для Норильских месторождений. В частности для месторождения Каула из группы Печенгских месторождений рудные тела заметно увеличиваются в мощности на участках синклинальных прогибов и углублениях дна интрузивов [75]. Одновременно с увеличением мощности рудных тел увеличивается интенсивность сульфидной вкрапленности, а также количество сплошных сульфидных и брекчиевидных руд.

### **Прожилково-вкрапленные руды в метаморфических и метасоматических породах контактового ореола полнодифференцированных интрузивов как результат эффекта температурных рудных ловушек (Т-ловушек)**

Контактово-метаморфические породы, включающие прожилково-вкрапленное сульфидное оруденение, образуют вокруг расслоенных массивов непрерывный чехол [7], мощность которого сопоставима с мощностью самих рудоносных интрузивов. Наибольшей мощности контактово-измененные метаморфические и метасоматические породы имеют на флангах массивов. В частности, для Талнахского интрузива [84] ореолы измененных пород прослеживаются на протяжении 1.5-2 км на продолжении магматических тел, а мощность измененных пород достигает нескольких сотен метров, что в 2-4 раза выше мощности самой фланговой части интрузива. При приближении к интрузиву

---

живному телу ореолы несколько сужаются и далее по падению массивов имеют постоянную мощность. В метаморфитах и метасоматитах Талнахского рудного узла наиболее широко развита сульфидная медно-никелевая минерализация, где она составляет самостоятельный тип руд. При этом сульфидное оруденение накладывается на все типы роговиков и метасоматитов, вызывая и в тех, и в других явления перекристаллизации. Лишь наиболее низкотемпературные метасоматиты образуются после формирования прожилково-вкрапленных руд.

На флангах массивов в соответствии с расщеплением интрузива на серии апофиз происходит разделение единого рудного горизонта на несколько самостоятельных обогащенных зон, чередующихся с зонами, лишенными совсем или бедными сульфидами. Количество безрудных зон в пикритовых габбро-долеритах закономерно увеличивается по мере приближения к участкам выклинивания массива. Для флангов интрузии характерны пикритовые габбро-долериты, полностью лишенные оруденения. В такситовых габбро-долеритах сульфидная вкрапленность сохраняется практически всегда, даже тогда, когда отдельные апофизы габбро-долеритов имеют мощность лишь несколько сантиметров. Подобное строение фланговой зоны интрузива наиболее характерно для тех их частей, которые локализованы в сульфатно-карбонатных толщах.

В западной части рудного поля, в метаморфических и метасоматических породах экзоконтакта фланговой зоны интрузивного массива, основную массу сульфидных руд составляют руды брекчиевого облика, в которых сульфиды играют роль цемента, выполняющего пространство между обломками метаморфизованных и метасоматически измененных осадочных пород. Эти брекчиевидные породы являются наиболее распространенным типом экзоконтактовых образований в западной части рудного поля. Они локализируются между апофизами интрузивного тела и протягиваются на значительное расстояние от фланговой зоны интрузии. Сульфидное оруденение концентрируется главным образом в той части поля развития брекчиевидных пород, которая непосредственно примыкает к флангам интрузии, хотя сами брекчиевидные породы распространены намного шире.

Зона развития брекчиевидного оруденения имеет весьма сложное строение (рис. 18А) – оруденение локализуется как между апофизами интрузива, так и в виде каймы оконтуривает их с фланга. Перед фронтом интрузивного тела образуется почти непрерывный чехол оруденения, повторяющий его внешние контуры.

Ряд особенностей этого типа оруденения:

1. Отложение рудного вещества происходит почти исключительно во вмещающих осадочно-метаморфических породах; блоки магматических пород почти всегда лишены оруденения.
2. Среди брекчиевидных пород встречаются ненарушенные блоки первично сланцеватых метаморфизованных пород. При наложении руд на такие участки, среди брекчиевидных руд появляется оруденение вкрапленного и прожилково-вкрапленного типов, наследующее исходную текстуру.
3. Среди брекчиевидных и прожилково-вкрапленных руд достаточно часто встречаются участки, сложенные сплошными сульфидными рудами.

Вышеперечисленные особенности характерны для **T-ловушек флангового типа**. Перед тем как перейти к рассмотрению механизма возникновения этого типа ловушек, следует отметить общую для T-ловушек черту – для них характерен резкий сброс температуры флюидного потока. Температурный режим флюида при его прохождении в самом интрузиве меняется незначительно. Рассеивание тепла во вмещающие породы в значительной степени компенсируется выделением скрытой теплоты кристаллизации. Избыточное тепло, выделяющееся при прохождении флюида, поглощается за счет частичного плавления уже раскристаллизованных пород. Все это обеспечивает своеобразное термостатирование флюида при его движении в теле интрузива. В момент выхода флюида за пределы интрузива ситуация радикально меняется.

Рассмотрим с этой точки зрения фланговую зону Талнахского интрузива. Эта зона соответствует окончательному выходу флюидного потока во вмещающие породы. Наблюдающееся на флангах расширение ореола измененных пород представляет свидетельство делокализации путей летучих на выходе флюидного потока. В свою очередь делокализация флюидного потока приводит к некоторому сбросу давления летучих и, в том числе, паров серы. Поэтому масштабы вкрапленного оруденения в интрузивных породах сокращаются, сохраняя свое значение только на путях непосред-

ственного движения летучих, т.е. в такситовых габбро-долеритах. Это падение флюидного давления наиболее характерно для флангового контакта интрузива с сульфатно-карбонатными породами, т.к. последние химически менее устойчивы по сравнению с терригенными, и поэтому оказываются более проницаемыми для флюидного потока.

На  $PT$ -диаграмме (рис. 18Б) некоторый сброс давления приводит к некоторому увеличению крутизны вектора наклона флюидной трассы. Однако непосредственно на выходе флюидного потока

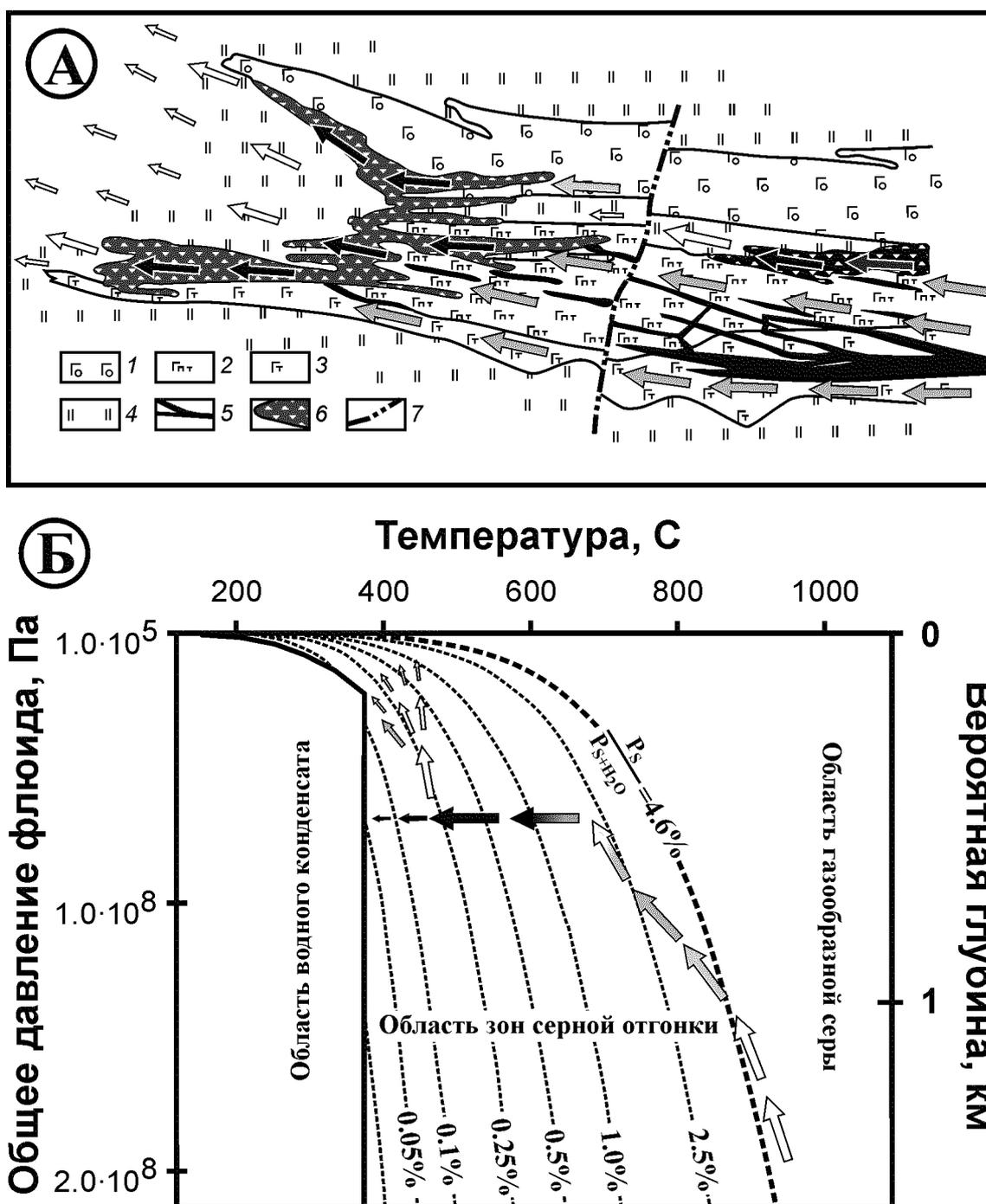


Рис. 18. Температурная рудная ловушка ( $T$ -ловушка) фланговая в формировании сульфидных руд первичной локализации Талнахского интрузива в разрезе (А) по данным [84] и на  $PT$ -диаграмме (Б).

1 – оливиновые габбро-долериты; 2 – горизонт перемежающихся пикритовых и такситовых габбро-долеритов; 3 – такситовые габбро-долериты; 4 – контактово-метаморфические породы и метасоматиты; 5 – тела сплошных сульфидных руд; 6 – тела брекчиевидных руд; 7 – тектонические нарушения. Стрелками показаны трассы движения флюидов в интрузиве и по полю  $PT$ -диаграммы, плотность заливки соответствует интенсивности сульфидообразования.

---

во вмещающие породы происходит резкое выполаживание вектора наклона флюидной трассы, т.к. исчезает термостатирующее воздействие интрузива на флюидный поток, и температура последнего резко падает. При этом *PT*-параметры флюида смещаются вглубь области зон серной отгонки, вызывая интенсивный сброс избыточной серы и последующее сульфидообразование. Лишь после этого процесса своеобразной «закалки» флюида на его выходе из интрузива возобновляется общая тенденция к сбросу флюидного давления за счет рассеивания потока летучих и делокализации путей их движения.

Фланговой *T*-ловушкой не исчерпывается спектр подобных закалочных температурных ловушек. В частности, в пределах Талнахского рудного узла наиболее распространены линзовидные и неправильной формы залежи, локализованные в осадочно-метаморфических породах нижнего экзоконтакта полнодифференцированных массивов [7]. Эти тела в большинстве случаев отделены от интрузива зоной осадочно-метаморфических пород мощностью до нескольких метров, нередко полностью лишенных оруденения, либо содержащих сульфидную вкрапленность. В плотных, экранящих флюидный поток, тонкозернистых метаморфизованных глинисто-алевролитовых породах рудные тела, как правило, имеют четкие и резкие границы с вмещающими породами и не сопровождаются сульфидной вкрапленностью.

В сульфидно-карбонатных разновидностях осадочно-метаморфических пород нередко единая залежь распадается на серию субпараллельных тел, сложенных массивными сульфидными рудами, между которыми развивается густовкрапленное и вкрапленное оруденение в тех же породах. Формируются прожилково-жильные зоны, или зоны расщепления рудных залежей, которые более часто развиты на выклинивании тел, а также в их эндоконтактах. Чередование массивных, прожилково-жильных и густовкрапленных зон может наблюдаться и в центре залежей, причем участки сложного строения рудного тела могут переходить в единое массивное рудное тело, которое затем может испытывать повторное расщепление.

Прожилково-вкрапленные руды в метаморфических и метасоматических породах экзоконтактов полнодифференцированных интрузивов тесно, пространственно и генетически, связаны с богатыми (сплошными) рудами. В нижнем горизонте локализации, в осадочно-метаморфических породах подошвы интрузивов, экзоконтактовые руды образуют ореолы вокруг тел сплошных руд. По степени насыщенности пород сульфидами можно проследить постепенные переходы от безрудных пород к сплошным рудам, но это не значит, что концентрация сульфидов везде нарастает постепенно. Как среди вкрапленных, так и в составе сплошных руд наблюдаются прослои вмещающих пород, в различной степени насыщенных сульфидами, или вовсе безрудные участки. Прожилково-вкрапленные руды распространены шире массивных, но в плане контуры их формирования не выходят за пределы рудоносных интрузивов. В верхнем горизонте локализации, над кровлей интрузивов, прожилково-вкрапленные руды образуют довольно мощные тела на юге Северо-западной ветви Талнахского интрузива. Здесь также присутствуют сплошные руды, но по сравнению с нижним экзоконтактом их развитие менее значительно.

Установлено [84], что в распределении сульфидных залежей определенная роль принадлежит пологим складчатым структурам в нижнем экзоконтакте массивов. Нередко крупные скопления массивных сульфидных руд приурочены к куполообразным поднятиям осадочно-метаморфических пород, но следующие за ними прогнутые участки не содержат значительных количеств оруденения. При переходе от приподнятых участков к прогибам расположенные в экзоконтакте рудные тела либо существенно убывают в мощности, либо расщепляются на серию маломощных проводников и выклиниваются.

Все вышеперечисленные особенности характерны для ***T*-ловушки** еще одного типа – закалочной ловушки **экзоконтактного рассеивания**, которая возникает при выходе той или иной части флюидного потока в породы экзоконтакта (рис. 19). При этом, как и в случае фланговой *T*-ловушки, исчезает термостатирующее воздействие интрузива на вышедшую за его пределы часть флюидного потока. Температура в этой части потока резко падает, что приводит к более крутому входу этой части флюида в *PT*-область зон серной отгонки, и, соответственно, к более интенсивному сбросу избыточной серы с последующим сульфидообразованием. В нижнем экзоконтакте данная ловушка более функциональна за счет дополнительного барического эффекта.

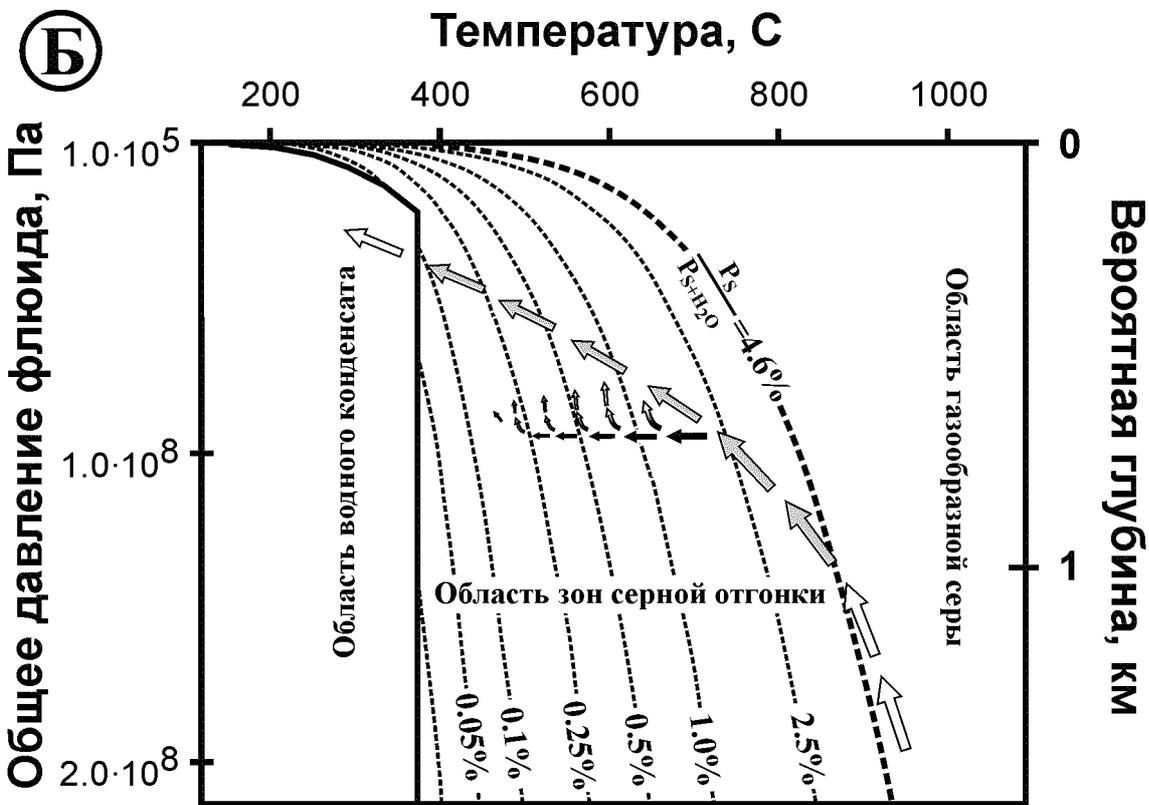
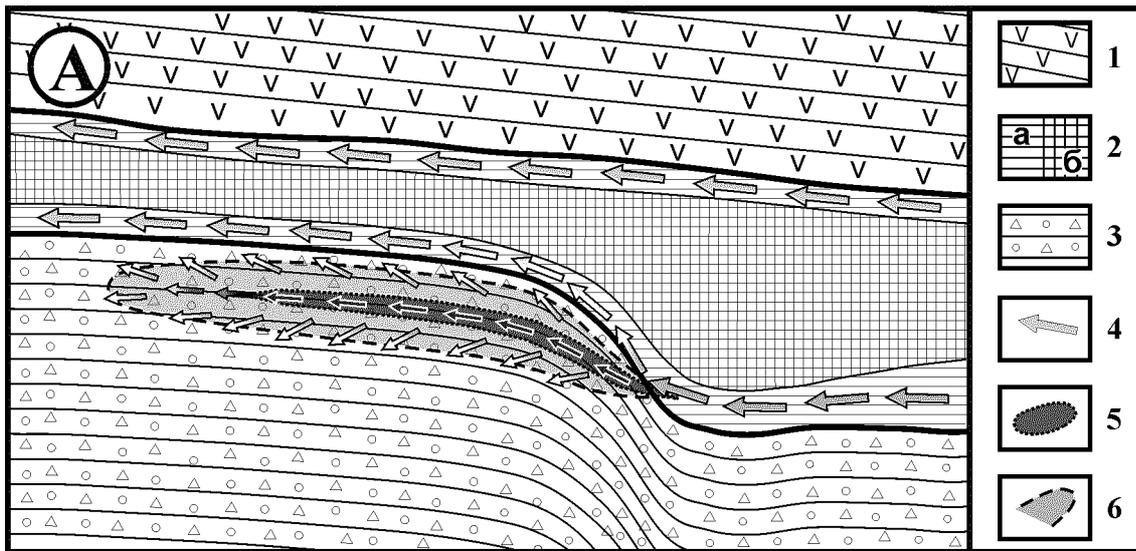


Рис. 19.  $T$ -ловушка рассеивания в формировании сульфидных руд первичной локализации в разрезе (А) и на  $PT$ -диаграмме (Б). Условные обозначения см. рис. 17.

С точки зрения сульфидообразования гораздо больший эффект имеет 3-й тип температурных ловушек – **транзитная закалочная  $T$ -ловушка** (рис. 20). Эта ловушка возникает при кратковременном выходе в породы экзоконтакта основного объема флюидного потока в случае относительно крутых изгибов подошвы интрузивного массива. При этом эффекту принудительной закалки с соответствующим сбросом избыточной серы и интенсивным сульфидообразованием подвергается практически весь флюидный поток, образуя наиболее крупные тела сплошных сульфидных руд. В частности, на юге Талнахского месторождения [75] сплошные сульфидные руды образуют плитообразное крупное тело сложной морфологии, максимальная мощность (до 45 м) которого приурочена к центральному замыканию локальной брахиантиклинальной структуры в породах тунгусской серии. При переходе подобного рудного тела из осадочно-метаморфических пород в эндоконтактную зону интрузива, расположенную на том же гипсометрическом уровне вместо единой крупной залежи образуется система разноориен-

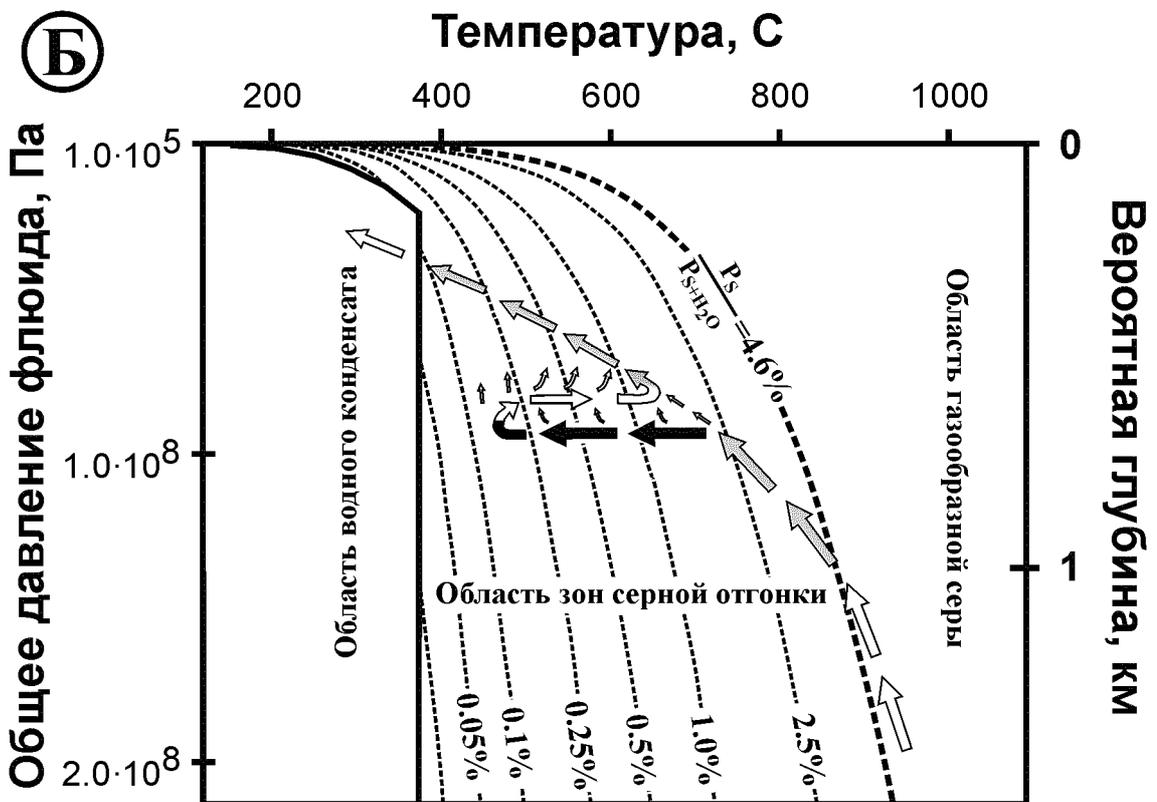
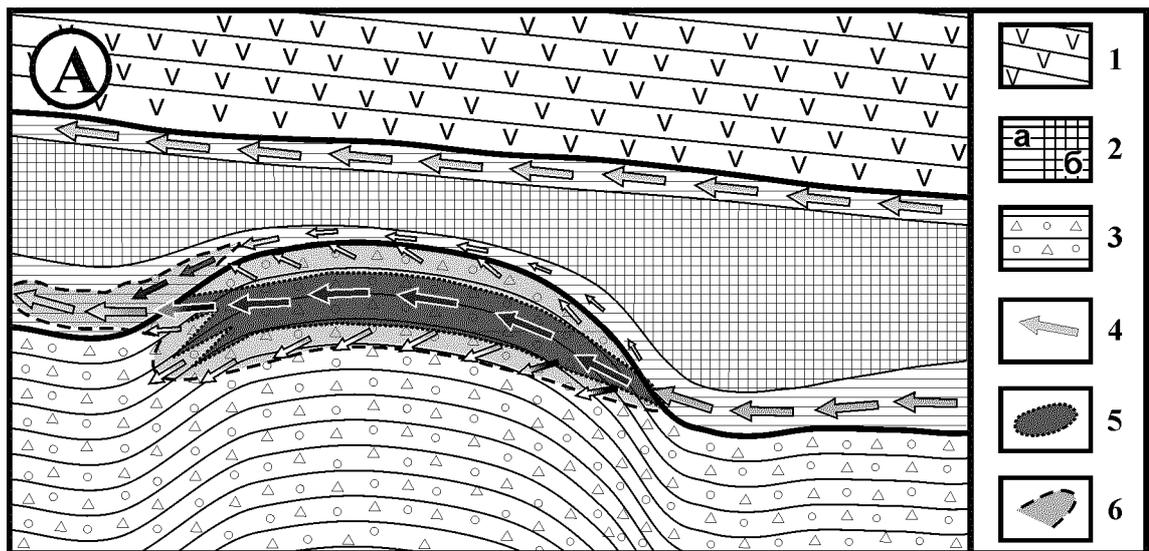


Рис. 20.  $T$ -ловушка транзитная в формировании сульфидных руд первичной локализации в разрезе (А) и на  $PT$ -диаграмме (Б). Условные обозначения см. рис. 17.

тированных жил и прожилков. Как и  $T$ -ловушка рассеивания, транзитная  $T$ -ловушка более эффективна в нижнем экзоконтакте за счет дополнительного барического эффекта.

### Миграционные руды Норильских месторождений

Образующийся в районах первичной локализации сульфидный расплав имеет более низкие температуры кристаллизации по сравнению с силикатным расплавом основного состава. Поэтому он сохраняет свою высокую подвижность еще долгий промежуток времени после того, как материнский интрузив окончательно теряет пластичность и начинает реагировать на тектонические деформации как твердое тело. Исследователи [15] отмечают признаки этапа тектонических деформаций, который создает в интрузиве систему трещин и полостей, выполняющихся сульфидными жилами.

---

Имеются признаки связи подобных миграционных руд с описанными выше рудами первичной локализации. В частности М.Н. Годлевский [9, 10] отмечает, что в Норильском районе жильные поля строго отвечают прогибам дна интрузий. Структура жильных полей в значительной степени определяется структурой подошвы габбро-диабазовых интрузий. Сульфидные жилы приурочены к придонной части интрузий, причем жильные поля строго отвечают прогибам дна интрузий. При переходе на более крутые борта и промежутки между впадинами дна интрузии жилы теряют свою мощность и довольно быстро выклиниваются. По большей части жилы переходят из габбро-диабаз в подстилающие породы, следуя трещинам и контактовым швам между породами. Таким образом, наблюдается двойной контроль со стороны интрузий и трещин.

Н.С. Зонтов [28] указывает, что рудные жилы Северного мыса г. Рудной пространственно также тяготеют к северной впадине дна интрузива, в которой находятся шлиры сплошных сульфидов. При этом он считает, что рудные жилы не связаны непосредственно с описанными выше шлирами, но они произошли из сульфидного раствора, аккумулированного в той же впадине. По своей сути данные факты отражают генетическую связь между рудами первичной локализации (сульфидообразование за счет *P*-ловушек) и миграционными жильными рудами.

В западной части Талнахского интрузива прослежен [84] переход от участков развития брекчиевидных руд (фланговая *T*-ловушка) через систему разноориентированных прожилков и жил к основной залежи (см. рис. 18А). Это показывает генетическую связь сплошных и брекчиевидных руд. Причем если брекчиевидные руды представляют собой руды первичной локализации, то связанные с ними сплошные жильные руды можно рассматривать в качестве миграционных.

## **Изотопная сепарация серы в процессе формирования Норильских сульфидных месторождений**

Для Норильских сульфидных месторождений установлены значительные колебания изотопных соотношений серы от нулевых значений до 20 ‰, иногда выше. При этом наиболее часто встречаются значения  $\delta^{34}\text{S}$  от 8 до 12 ‰ [13]. Для объяснения подобных колебаний обычно используются простейшие соображения корового заимствования серы. Однако с течением времени и получением новых данных об изотопном составе серы Норильских медно-никелевых месторождений стали возникать сложности с определением источника серы в этих месторождениях. Причем эти сложности отмечаются как сторонниками концепции контаминации коровой серы, так и ее противниками.

В частности, в работе В.А. Гриненко и Л.Н. Гриненко [13, стр. 183] указывается, что *«отсутствие существенных различий в изотопном составе серы главных типов руд из различных участков интрузивов в Норильском районе, включая и основную массу сульфидов в экзоконтактовых ореолах, противоречит предположению о поступлении в интрузив серы из пород на месте современного залегания»*. В работе [15, стр. 132] отмечается, что *«с учетом геологических данных правомерна постановка вопроса, является ли изменение изотопного соотношения следствием только одного эффекта корово-мантийного смешения изотопов или существуют иные процессы изотопного фракционирования»*. В.В. Золотухин [21] считает, что в силикатном расплаве температура диссоциации ангидрита явно не достигается. Об этом, по его мнению, свидетельствуют находки истинных ксенолитов ангидрита в интрузивных породах, и лишь перекристаллизованные контактовые ангидритовые роговики.

При рассмотрении закономерностей распределения тяжелого изотопа серы в сульфидах месторождений исследователи [39] обратили внимание на то, что сульфиды, относительно обогащенные  $^{34}\text{S}$ , залегают на больших глубинах, чем сульфиды относительно обедненные тяжелым изотопом серы. Был построен график зависимости изотопного состава сульфидов от глубины их залегания (рис. 21А). Анализ распределения  $\delta^{34}\text{S}$  по площади месторождений показал отчетливое последовательное снижение количества изотопа  $^{34}\text{S}$  в сульфидах по восстанию ветвей интрузива в направлении от прикорневых к фронтальным их частям. Наиболее четко эта зональность проявлена в пределах северо-восточной и центральной ветвей, с которыми связано Талнахское месторождение, однако и на Октябрьском месторождении (северо-западная ветвь) во фронтальной части интрузива сульфиды относительно обеднены тяжелым изотопом.

Как было показано ранее (см. стр. 59), в зонах серной отгонки может иметь место довольно значительный эффект изотопной сепарации. Этот эффект возникает за счет различий в давлении, которое создают химические эквиваленты паров серы, различающиеся изотопным составом. Из-за более высокого давления молекул, включающих в себя атомы тяжелого изотопа, эти молекулы будут сильнее поглощаться конденсатом по сравнению с их более легкими аналогами.

Результаты оценки эффекта изотопной сепарации при переходе «газ-жидкость» приведены в табл. 16 на стр. 61. Как можно видеть, смещение изотопных соотношений в конденсате серы может меняться от близких к 0 значений до  $\delta^{34}S = 20.262 \text{ ‰}$ . Все это делает невозможным использование изотопного состава серы как критерия оценки ее источников. Однако появляется другая принципиальная возможность – использовать изотопные соотношения в качестве индикатора *PT*-условий, в которых происходило сульфидообразование. Проиллюстрируем это на примере установленной В.А. Коваленкером с соавторами [39] и описанной выше закономерности.

Как можно видеть из табл. 16, при постепенном сбросе серы, т.е. при доле сброса в конденсат  $D \leq 0.5$ , изотопное смещение в образующемся конденсате является функцией температуры. Это естественно, т.к. в зависимости от температуры меняется среднее число атомов в молекуле серного пара: от 8 атомов в нормальных условиях до 2.78 атомов при критической температуре  $1040^\circ\text{C}$ . Вхождение атома тяжелого изотопа в короткую высокотемпературную молекулу приводит к более существенному эффекту ее относительного утяжеления, что, в конечном счете, и ведет к более значительному эффекту изотопного смещения. Эта зависимость изотопного смещения от среднего числа атомов в молекуле, а, в конечном счете, от температуры, делает корректными постановку и решение обратной задачи – задачи определения по изотопному смещению той температуры, при которой происходил сброс серы в конденсат.

На рис. 21Б приведены результаты решения этой задачи: данные по изотопному смещению [39] пересчитаны на температуру и нанесены на *PT*-диаграмму зон серной отгонки. Как можно видеть из этого рисунка, закономерность В.А. Коваленкера с соавторами прекрасно ложится в область старших относительных изобар серы. Необходимо отметить, что именно в области этих изобар сбрасываются основные объемы серы: между изобарами 4.6% и 2.5% сбрасывается около половины всей серы, транспортируемой флюидом; между 2.5% и 1% – еще треть.

Естественно, что полученный результат можно рассматривать лишь как первое приближение. При его получении мы не учитывали, в частности, поверхностную эрозию, благодаря которой нынешние глубины залегания пород могут несколько отличаться от глубин в момент формирова-

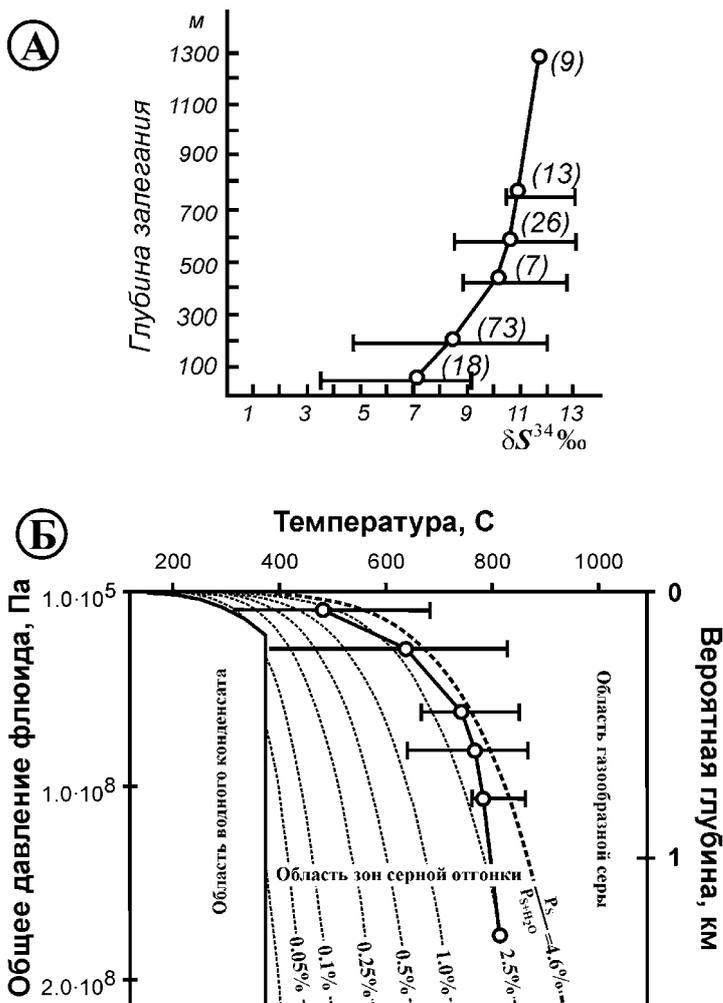


Рис. 21. Зависимость изотопного состава серы сульфидов от глубины их залегания (А) по В.А. Коваленкеру с соавторами [39] и результаты пересчета этих данных в область *PT*-диаграммы зон серной отгонки.

В скобках – число анализов для каждой точки. Горизонтальные линии показывают пределы колебаний  $\delta^{34}S$  в каждой точке.

---

ния интрузива. Экспериментальные исследования могут существенно скорректировать и уточнить и сами теоретические выкладки (см. «Изотопная сепарация серы при переходе “газ–жидкость” в зонах высокотемпературной отгонки»), на основе которых получена как табл. 16, так и выполнен обратный пересчет давлений на температуру.

Однако на текущем этапе исследований можно считать, что данные по смещению изотопного состава в сульфидной сере Норильских месторождений очень хорошо соответствуют концепции серного перехвата, фактически совпадая с изобарами конденсации (сброса) основных объемов флюидной серы. Все это легко объясняет имеющиеся аномалии в изотопном составе серы Норильских сульфидных месторождений без привлечения каких-либо предположений о контаминации коровой серы.

## **Представления о формировании Норильских сульфидных месторождений с точки зрения концепции серного перехвата**

В области представлений о магматическом сульфидообразовании сосуществует целый ряд взаимно противоречивых гипотез, каждая из которых имеет свою логику, аргументацию и базируется на вполне конкретном фактическом материале. Привести эти точки зрения к некоему единому знаменателю до сих пор не удалось. В качестве примера можно привести опубликованную в журнале «Руды и металлы» (№5 за 2002 г.) подборку статей, посвященных 100-летию со дня рождения М.Н. Годлевского. Даже для одних и тех же объектов, хорошо разведанных и длительное время эксплуатируемых, до настоящего времени существуют взгляды, порой исключаящие друг друга. Например, применительно к Норильским месторождениям развитие получили ядерно-мантийная гипотеза [45], ликвационно-магматическая [10, 47], инфильтрационно-автометасоматическая [20, 22], гипотеза сульфуризации [2, 58], а также гидротермальная [72].

Среди взглядов на магматическое сульфидообразование со времен И. Фогта, изучавшего в конце XIX в. магматические месторождения скандинавских руд, доминирует ликвационная гипотеза. Логика появления этих представлений хорошо показывает М.Н. Годлевский [10, стр. 57-58]: *«Высокая концентрация вкрапленности в нижних частях дифференцированных интрузий, достигающая нескольких процентов, обусловлена, так же как концентрация оливина, гравитационным эффектом... Но для проявления эффекта гравитации при разделении силикатов и сульфидов необходимо, чтобы эти последние присутствовали как самостоятельные образования. Из того, что сульфиды кристаллизуются уже после силикатов, можно заключить, что при температурах кристаллизации силикатов сульфиды должны быть еще жидкими, и поэтому сульфидные обособления, накопившиеся вместе с тяжелыми окислами и силикатами, должны представлять собой несмешивающиеся жидкие капли. Таким образом, мы приходим к представлению о ликвации силикатной магмы с отделением сульфидной фракции».*

Ликвационная гипотеза предполагает возможность существования рудоносных магм, эволюция которых приводит к отделению от силикатного расплава сульфидной жидкости. При этом отделение сульфидного расплава от исходно-гомогенной магмы может происходить как на месте современного залегания, так и в глубинных или промежуточных очагах. Ликвация происходит вследствие изменения физико-химических параметров магмы – ее температуры, кристаллизационных процессов, возможной ассимиляции более кислых пород и т.п. Образующаяся сульфидная жидкость скапливается в придонных частях магматических камер с образованием вкрапленного или сплошного оруденения. Поскольку сульфидный расплав может оставаться в жидком состоянии и сохранять высокую мобильность длительное время спустя окончательной раскристаллизации силикатных пород, то возможно его проникновение по трещинам с образованием секущих рудных тел.

К ликвационной гипотезе близка ядерно-мантийная гипотеза, развиваемая А.П. Лихачевым [45]. По его мнению, магма изначально гетерогенна, а рассеянное в ней рудное вещество первично по своей природе, являясь самостоятельной частью исходного мантийного и ядерно-мантийного материала. В своей работе А.П. Лихачев выделяет широкий круг механизмов, приводящих к концентрации и накоплению рудных веществ.

Вполне корректная логика М.Н. Годлевского и обширный перечень механизмов накопления рудных веществ А.П. Лихачева, тем не менее, не позволяют в полном объеме устранить те трудно-

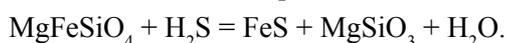
---

сти, на которые обращают внимание оппоненты ликвационной и ядерно-мантийной гипотез. Прежде всего, они отмечают огромный размах сульфидного оруденения в норильских интрузивах, несоизмеримый с небольшими размерами их материнских интрузивов. Другая группа сложностей связана с особенностями пространственного размещения рудных скоплений. Затруднения, в частности, возникают при объяснении генезиса крупных рудных концентраций на флангах Талнахского интрузива, наличия массивных рудных тел в его верхнем эндоконтакте. Богатая сульфидная вкрапленность, имеющая на первый взгляд классическую ликвационную природу, нередко сечет границы интрузива, выходя во вмещающие породы [28].

Несоизмеримость размаха сульфидного оруденения Норильских месторождений с размерами материнских интрузивов на ранних этапах исследований обсуждалась в работах В.К. Котульского, Н.С. Зонтова, Г.В. Роговера и других исследователей, предполагавших образование норильских рудоносных интрузивов при ассимиляции магмами гидротермальных сульфидных месторождений. В последующие годы исследователи, оппонировавшие ликвационной гипотезе, стали значительное внимание уделять совокупности фактов, свидетельствующих о высокой активности летучих в процессах рудообразования.

На протяжении почти четырех десятков лет на основании исследования норильских интрузивов подобную точку зрения развивал и пропагандировал В.В. Золотухин. Он считал [20], что сульфидное оруденение генетически связано с проявлением такситовых габбро-долеритов, приурочено к концу процесса их образования и накладывается не только на эти, но и на сопредельные с ними породы, имея высокотемпературный аутометасоматический характер. По его мнению, вкрапленное сульфидное оруденение образуется путем заполнения осажденными сульфидами выщелоченных полостей на передовом фронте метасоматоза. В свою очередь сами такситовые габбро-долериты представляют собой основные пегматоиды, наложенные на дифференциаты разреза интрузий. Возникают эти пегматоиды в результате переплавления раскаленных пород интрузии, прилегающих к трещинам срыва, по которым проходили струи летучих компонентов. В последующие годы во взглядах В.В. Золотухина наметилась определенная двойственность позиции. Обосновывая ведущее значение сульфуризации в образовании большей части сульфидов дифференцированных интрузивов Норильских месторождений, он допускает первично-магматический или ликвационный (расплавный) генезис главной массы глубинных сульфидов в коматиитах и, вероятно, незначительной части сульфидов в расслоенных комплексах гипербазит-базитового и базит-гипербазитового состава.

Наиболее полное и проработанное обоснование сульфуризационной гипотезы изложено в работе [2]. Согласно этой гипотезе, материнские магматические расплавы генерируются в условиях мантии по схеме фракционного плавления. Более магнезиальные выплавки обогащаются никелем, кобальтом и другими элементами, например хромом. Содержание серы в таких выплавках не превышает сотых и, реже, первых десятых долей процента, и расплавы в целом недосыщены серой. При последующей эволюции мантийных расплавов взаимодействие с серусодержащими фазами приводит сначала к их насыщению серой, затем к образованию несмешивающейся сульфидной жидкости. Форма серусодержащих фаз может быть как конденсированной, так и газовой. Источником серы служат либо непосредственно очаги магнообразования, либо кристаллические и осадочные породы сиалической оболочки земной коры. Один из вариантов сульфуризационной гипотезы представлен в вышеупомянутой юбилейной подборке статей работой [58] в виде гипотезы трансмагматической сульфуризации богатых железом магматических дифференциатов. Согласно этой гипотезе, образование сульфидных месторождений происходит за счет ультрамафических дифференциатов, неустойчивых по отношению к трансмагматическим флюидам. Сульфуризация богатых железом расплавов, по мнению исследователей, обуславливается воздействием потоков флюидов, восходящих из платформенных депрессий. Само же образование сульфидов происходит под воздействием сероводорода в соответствии с реакциями типа



Выше были перечислены лишь точки зрения на механизмы формирования месторождений норильской рудной провинции. При рассмотрении месторождений других регионов круг гипотез их образования становится еще более широким. В частности, в районах, для которых характерны проявления процессов регионального метаморфизма, развитие получили метаморфогенные гипотезы

---

образования сульфидной минерализации. Применительно к формированию расслоенных комплексов базит-гипербазитовых пород развивается гипотеза магматического замещения.

При всем разнообразии точек зрения на магматическое сульфидообразование, их несомненным достоинством является тот объективный фактический материал, которым они оперируют. При этом из перечня объективных фактов следует исключить аргументацию, опирающуюся на геохимию изотопов серы, из-за некорректной интерпретации данных по изотопному смещению. В свою очередь, наиболее существенным недостатком всех вышеперечисленных гипотез оказывается неспособность объяснить «внезапность» формирования крупных рудных концентраций. Вместо прогноза их возможного местонахождения (что собственно и требуется от хорошей теории) все эти гипотезы, в лучшем случае, вынуждены порождать постфактум различные вспомогательные механизмы для объяснения появления рудных концентраций в местах неудобной, с их точки зрения, локализации. В худшем случае, эти гипотезы сами рождаются как вспомогательный механизм для объяснения тех или иных особенностей рудной локализации.

Концепция серного перехвата позволяет свести в единое целое все существующие взгляды на генезис магматических сульфидных месторождений, устранив их взаимные противоречия, объединив положительные моменты при наиболее полном использовании фактического материала. Эта концепция позволяет объяснить появление крупных концентраций рудной минерализации магматических сульфидных месторождений исходя из особенностей протекания высокотемпературных эндогенных процессов с участием серы. При этом концепцию можно рассматривать как объединяющее начало для всех вышеперечисленных гипотез в области магматического сульфидообразования.

Прежде всего следует отметить, что эта концепция по своей химической сути является концепцией сульфуризации. От существующих вариантов сульфуризационных гипотез ее отличает, во-первых, сам агент сульфуризации (высокотемпературный серный конденсат), а во-вторых, четкое определение физико-химических условий, при которых протекает сброс избыточной серы с последующим сульфидообразованием.

Далее, если обратить внимание на положение старших изобар в приповерхностных условиях (см. диаграммы рис. 11, рис. 22), то очевидна тенденция их смещения в область более низких температур при уменьшении вероятных глубин сульфидообразования. На глубине 200 м сброс основных объемов серы с последующим интенсивным сульфидообразованием протекает в диапазоне температур 320-640°C, на 500 м – в диапазоне 600-770°C, на 1000 м – при 670-830°C, на 1500 м – при 720-930°C. Низкие температуры сульфидообразования в малоглубинных условиях обусловили совокупность фактов, на которые опирается гидротермальная гипотеза (Г.Б. Роговер, Н.А. Елисеев).

Особенности сульфидообразования на глубинах 1000-1500 м (670-930°C) породили группу фактов, ставших основой для инфильтрационно-автометасоматической гипотезы В.В. Золотухина.

На больших глубинах сульфидообразование входит в температурную область существования магматических расплавов. В этой области концепция серного перехвата полностью совместима с ликвационной гипотезой. Это происходит постольку, поскольку концепция предусматривает возможность существования в силикатной магме несмешиваемого с ней сульфидного расплава. Более того, она четко очерчивает причины и условия возникновения несмешивающейся сульфидной жидкости. С этой точки зрения концепцию серного перехвата можно с полным основанием считать ликвационной.

И, наконец, в области наиболее высоких давлений (еще больших глубин) концепция серного перехвата смыкается с ядерно-мантийной гипотезой А.П. Лихачева. С ростом глубины к линии критической температуры серы (см. диаграмму рис. 22) примыкают все более низкие ее относительные изобары, переход серы в высокотемпературный конденсат происходит при все более низких ее относительных давлениях. Тем самым отпадает необходимость в сколь-либо значительном флюидном потоке. Рассеянная сульфидная вкрапленность наиболее глубинных магматических пород, образующаяся при отсутствии признаков деятельности эндогенных флюидов, представляет собой природную совокупность геологических фактов, на которую в значительной степени опирается ядерно-мантийная гипотеза.

---

## Вывод

Рассмотренный выше материал по строению и условиям локализации Норильских магматических сульфидных месторождений показывает, что характерные черты этих месторождений вполне адекватно описываются в рамках концепции серного перехвата. Очень хорошо соответствуют концепции серного перехвата и данные по смещению изотопного состава в сульфидной сере Норильских месторождений, фактически совпадая с изобарами конденсации (сброса) основных объемов флюидной серы.

С другой стороны, использование концепции серного перехвата позволяет выделить несколько типов рудных ловушек, ответственных за образование крупных и сверхкрупных концентраций рудной минерализации. В приповерхностных условиях большое значение для сульфидообразования имеет барическая  $P$ -ловушка и три разновидности закалочных температурных  $T$ -ловушек (фланговая, рассеивания и транзитная). С увеличением глубинности сульфидообразования роль этих ловушек нивелируется, и все большее значение приобретает еще один тип рудных ловушек –  $K$ -ловушек критической температуры. Этот тип ловушек будет рассмотрен в следующей главе. Представления о данных рудных ловушках могут быть полезны в поисках, разведке и доразведке сульфидных магматических месторождений.

В области представлений о магматическом сульфидообразовании сосуществует целый ряд взаимно противоречивых гипотез. Привести эти точки зрения к некоему единому знаменателю до сих пор не удалось. Однако в рамках концепции серного перехвата представляется возможным свести в единое целое все существующие взгляды на генезис магматических сульфидных месторождений, устранив их взаимные противоречия, объединив положительные моменты при наиболее полном использовании фактического материала.

## **Глава 2. Особенности формирования сульфидных магматических месторождений в глубинных условиях – ловушка критической температуры ( $K$ -ловушка)**

Как ранее было показано (см. «Зоны отгонки серы» на стр. 57), эволюция флюида в условиях больших и малых глубин имеет существенные различия. Причем для определения глубинности большое значение имеет позиция критической точки для стартовой зоны серной отгонки. В частности для относительной изобары  $P_S/P_{общее} = 4.6\%$  критическая точка расположена на вероятной глубине около 3 км. В условиях малых глубин, меньших, чем вероятная глубина критической точки (см. верхнюю трассу на диаграмме рис. 22), эволюция высокотемпературных эндогенных флюидов протекает постепенно, сброс серы начинается при более низких температурах, а в зону водного конденсата (а, следовательно, в область преимущественно сульфатного минералообразования) выносятся сравнительно большое количество серы. Напротив, в условиях больших глубин эволюция серусодержащих флюидов протекает контрастно, со сбросом в высокотемпературный конденсат значительных количеств серы сразу при пересечении линии критической температуры.

Например, по нижней трассе диаграммы рис. 22 флюид входит в область зон сброса серы существенно ниже позиции ее критической точки  $K$  при исходном относительном давлении  $P_S/P_{общее} = 4.6\%$ . Эта трасса пересекает линию критической температуры там, где с этой линией смыкается относительная изобара  $P_S/P_{общее} = 1\%$ . Следовательно, в точке входа флюида в зону существования высокотемпературного серного конденсата относительное давление паров серы не может превышать уровень 1%. Поэтому, как только флюид пересечет линию критической температуры, так сразу начинается массовый сброс серы в высокотемпературный конденсат. При этом флюид на входе в область зон серной отгонки сразу сбрасывает в высокотемпературный конденсат более 80% серы. При этом вынос серы в зону водного конденсата сравнительно мал (в нашем примере меньше в 35 раз).

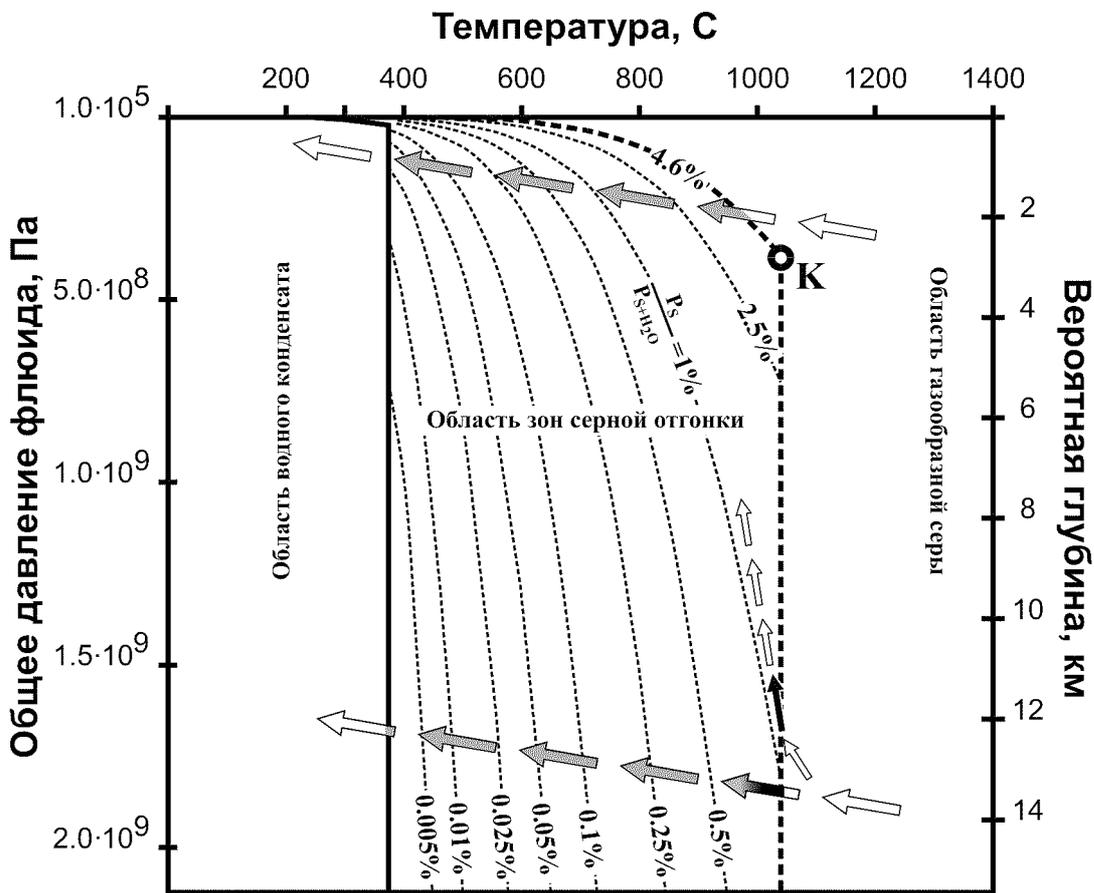
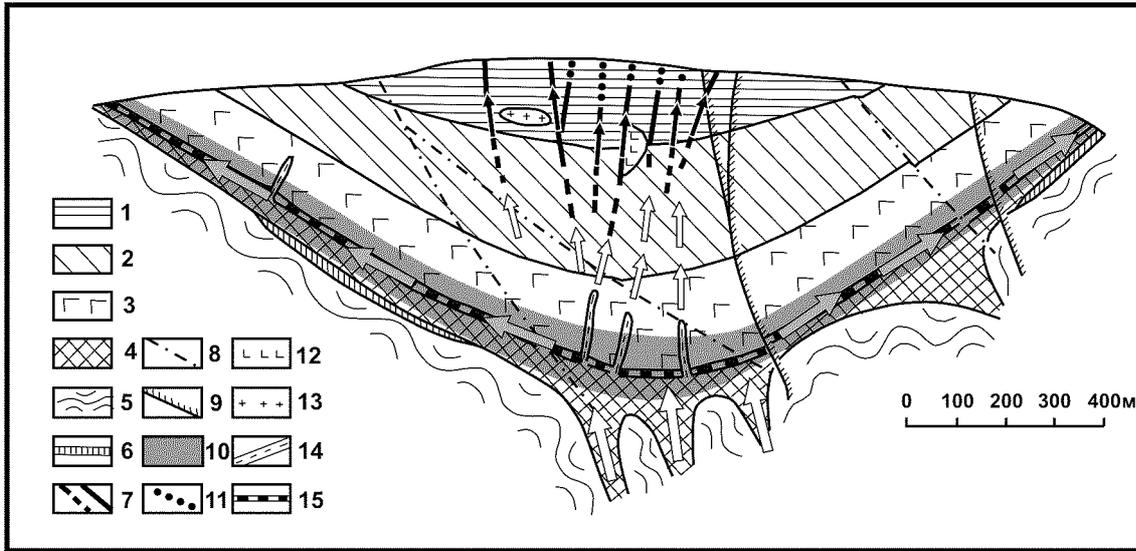


Рис. 22. Рудные жилы Мончегорского плутона как пример рудной ловушки критической температуры (*K*-ловушки). Стрелками показаны трассы движения флюидов в интрузиве и по полю *PT*-диаграммы, плотность заливки соответствует интенсивности сульфидообразования.

Разрез по данным [35]: 1 – бронзитит, 2 – зона перемежаемости прослоев бронзитита и гарцбургита, 3 – плагиоклазовый гарцбургит с редкими прослоями оливинового бронзитита, 4 – норит и габбро-норит, 5 – гнейсы, 6 – диорит, 7 – рудные жилы, 8 – тектонические нарушения, 9 – диабазы, 10 – вкрапленные руды, 11 – диорит-пегматиты, 12 – зональные пегматиты, 13 – пегматоидные бронзититовые шлиры, 14 – габбро-норит-пегматиты, 15 – неравномерно-зернистый плагиоклазовый бронзитит с прослоями такситового гарцбургита и трахитоидного гиперстенита.

---

Все это накладывает определенную специфику на магматическое сульфидообразование. С увеличением глубины постепенно нивелируется значение рудных *P*-ловушек. Это происходит потому, что барический эффект ловушки зависит от относительного возрастания давления. Чем больше глубина флюидной трассы, тем пропорционально большее погружение требуется для достижения одного и того же эффекта в сбросе серы. Закалочные *T*-ловушки с глубиной также теряют свое значение, так как основная масса серы начинает сбрасываться при пересечении линии критической температуры, что также можно рассматривать как своеобразную рудную **ловушку критической температуры (К-ловушку)**. В качестве наиболее характерного примера действия подобной *K*-ловушки можно привести образование рудных жил Мончегорского плутона.

По данным [15] Мончегорский плутон представляет собой ритмично расслоенный интрузив площадью около 50 км<sup>2</sup> и максимальной мощностью 1.5 км. На юго-западе мощной зоной катаклазированных пород Мончегорский плутон отделяется от Мончетундровского интрузива, являющегося юго-восточной частью крупного габбрового массива Чуна-Монча-Волчьей тундры.

По данным [35] максимальная сохранившаяся при эрозии мощность Мончегорского интрузива устанавливается в южной его части и достигает 1.1 км. В западной части плутона преобладают ультраосновные породы псевдослоистой текстуры, а на востоке – нориты и габбро-нориты, тоже нередко полосчатые. Фундаментом интрузива являются мигматизированные архейские гнейсы Кольской серии с подчиненными им прослоями железистых кварцитов. Магнетит и гематит кварцитов в зоне экзоконтактового воздействия ультраосновных пород (мощность 6-8 м) подвергаются сульфидизации. Ультраосновные породы массива выполняют мульдообразное углубление в гнейсах с падением крыльев под углом 25-30° к оси мульды (см. рис. 22), которая наклонена на ЮЗ 201° под углом 5-7°.

В пределах Мончегорского и Мончетундровского расслоенных плутонов выделяется несколько гипсометрических и петрологических уровней концентрирования сульфидного оруденения [15]:

1. В придонной части интрузива (среди плагиоклазовых гарцбургитов, норитов и кварцевых габбро-норитов, а также пород экзоконтакта). Вкрапленность сульфидов различных размеров (от единиц миллиметров до нескольких сантиметров), с которыми ассоциирует прожилковая и шлировая рудная минерализация.
2. В верхней части ультрамафической зоны интрузива, в пегматоидных плагиоклазовых бронзититах и ассоциирующих с ними маломощных прерывистых слоях перидотитов (рудный пласт «330» участка Сопча). Имеет относительно небольшую мощность (до 1.0-1.5 м) с прерывистым строением. В основном сульфиды образуют мелкую интерстициальную вкрапленность.
3. В породах критического горизонта в ассоциации с лейкократовыми габбро-норитами и гранофирами (участок Нюд). Представлено несколькими оруденелыми горизонтами, из которых наиболее мощные два – верхний и нижний. Между ними также может встречаться сульфидная вкрапленность.
4. В породах габброидной части интрузии в оливиновых норитах, локализованных среди лейкократовых норитов (участок Нюд-Поаз).
5. В виде жильных тел массивных сульфидных руд и ассоциирующих с ними сульфидоносных габбро-пегматитов, локализованных исключительно в пределах ритмично расслоенной ультраосновной части разреза Мончегорского плутона.
6. В тонкополосчатой серии пород Мончетундровского интрузива в виде редко вкрапленного сульфидного оруденения.

Общий вертикальный диапазон развития вкрапленного оруденения в Мончегорском плутоне превышает 1000 м, а петрологический диапазон включает практически все разновидности пород интрузива [15]. Помимо горизонтов вкрапленного оруденения, тонкорассеянная сульфидная минерализация отмечается по всему разрезу интрузива. Наименьшее количество тонкорассеянных сульфидов характерно для серии ритмично расслоенных ультраосновных пород, в пределах которых развиты жильные тела массивных сульфидов. Для нас представляет особый интерес локализация оруденения в виде донной залежи и, в особенности, в виде жильных тел массивных сульфидных руд и ассоциирующих с ними сульфидоносных габбро-пегматитов в пределах ритмично расслоенной ультраосновной части разреза Мончегорского плутона.

---

Донная залежь массива Ниттис-Кумужья-Травяная приурочена к горизонту полевошпатовых пород основного состава (плагиоклазовых гарцбургитов, норитов и кварцевых габбро-норитов), а также к породам экзоконтакта. Мощность ее постепенно увеличивается к осевой части, где достигает 20-30 м. Оруденение отделено от контакта интрузива горизонтом безрудных кварцевых габбро-норитов мощностью 5-10 м. Верхняя и нижняя границы залежи устанавливаются по пределам минимального содержания металлов. Сульфиды в породах образуют равномерную вкрапленность от единиц миллиметров до нескольких сантиметров в промежутках между силикатами, иногда замещая их. Нередко с вкрапленным оруденением ассоциирует прожилковая и шлировая рудная минерализация.

Рудный пласт Сопчи, или «пласт 330», пространственно приурочен к слою оруденелых перидотитов в массиве Сопча, выходящему на поверхность на отметке 330 м. Мощность оруденелых пород 2-4 м. Петрографический состав залежи неоднороден: нижняя ее часть сложена оливинитами, выше залегают перидотиты, переходящие в эруптивную брекчию из оливинита и пегматоидного пироксена. Содержание сульфидов и металлов примерно в 1.5 раза выше, чем в донной залежи.

Месторождение вкрапленных руд на горе Нюд приурочено к так называемому «критическому горизонту», располагающемуся в зоне перехода от оливиновых норитов к нормальным норитам. Выделяется несколько морфологических типов сульфидного оруденения: вкрапленный, прожилково-вкрапленный, прожилковый и гнездовой. Наиболее широко распространены вкрапленные руды, которые часто приурочены к участкам вмещающих пород пегматоидной структуры. Приуроченность отдельных участков сульфидных гнезд к системам тектонических трещин и присутствие жильного оруденения указывает на значительную роль тектоники.

Сульфидные жилы месторождения сплошных сульфидных руд Ниттис-Кумужья-Травяная приурочены к крутопадающим продольным трещинам в осевой части массива и образуют рудное поле, состоящее из 57 [35] отдельных параллельно расположенных жил и прослеживаемое на расстояние около 4 км при ширине 250-450 м. Мощность жил от 5 до 50 см, в раздувах увеличивается до 1-3 м; установлено закономерное уменьшение мощности жил с глубиной и полное их выклинивание в интервале 500-600 м выше подошвы интрузива. Ни одна из сульфидных жил не доходила даже до донной залежи вкрапленных руд. В 300-350 м выше подошвы массива (см. разрез рис. 22) жилы разветвляются и выклиниваются, а на продолжении их вниз по падению прослеживаются крутопадающие тектонические зоны. Протяженность жил по простиранию 100-1400 м, по падению 450 м.

В верхних и нижних окончаниях жил присутствуют признаки высокотемпературного отжига сульфидов. На верхних окончаниях жил первоначально отложенный пирротин почти полностью замещается мелкозернистым магнетитом и вместо прежнего парагенезиса минералов (пирротин + пентландит + халькопирит) возникает совершенно новая ассоциация: магнетит + виоларит + халькопирит + кубанит + борнит. В местах выклинивания жил вниз по падению преобладает магнетит (до 50-70%), и появляется пирит (до 5-10%).

Ниже практически безрудного интервала (мощностью в 100-150 м) в тесной ассоциации с жилами габбро-норитового пегматита появляются существенно медные (борнит-халькопиритовые) рудные тела в виде невыдержанных крутопадающих линз, прожилково-вкрапленных зон и т. п. Они залегают только над осевой частью мульды и ограничены по площади размерами жильного поля; ниже донной залежи вкрапленных руд они не продолжают.

Контакты сульфидных жил с вмещающими породами очень резкие. Строение и минеральный состав руд показывает, что они образовались в одну стадию минерализации после застывания материнских пород и внедрения дайкового комплекса. Важно подчеркнуть, что размещение жил имеет четкий вертикальный диапазон. Рудные жилы не выходят за пределы ни выше лежащей пироксеновой серии с горизонтами вкрапленного оруденения, ни нижней серии плагиоклазосодержащих пород с вкрапленным оруденением «донной» залежи.

Для ряда тел массивных сульфидных руд характерна их ассоциация с габбро и габбро-диорит-пегматитами, локализующимися в их верхней части. С другой стороны, в типичных габбро-пегматитах, распространенных в пределах того же уровня стратификации интрузива, отмечается также постоянное присутствие сульфидов, образующих как типично выраженное шлирово-гнездовое оруденение, так и более крупные по масштабам скопления массивных сульфидов. В южной части рудного

---

поля на глубине установлены постепенные переходы руд в грубокристаллические габбро-пегматиты, сменяющиеся затем габбро-норитами.

Особенности строения Мончегорского плутона позволяют считать, что на завершающих стадиях его формирования основным горизонтом-флюидопроводником являлся расположенный в основании интрузива горизонт, представленный неравномерно-зернистым плагиоклазовым бронзититом с прослоями такситового гарцбургита и трахитоидного гиперстенита. Глубина залегания этого горизонта на момент формирования неизвестна. Поэтому ради определенности будем считать, что в данном случае флюид эволюционировал по нижней трассе диаграммы на рис. 22. Сброс серы и последующее сульфидообразование происходили здесь рассредоточено, во многом контролируясь локальными флуктуациями в распределениях температуры и плотности флюидного потока. Скорее всего, наиболее богатое прожилково-вкрапленное и шлировое оруденение соответствует участкам горизонта-флюидопроводника, на которых наиболее мощные струи флюидного потока претерпевали переход в область температур ниже  $1040^{\circ}\text{C}$ . При этом происходил сброс из флюида основной массы серы с последующим захватом серой металлов, транспортируемых флюидом. Однако строго обосновать это не представляется возможным.

То же самое можно сказать и по отношению рудного пласта Сопчи и месторождения вкрапленных руд на горе Нюд. По крайней мере, на связь оруденения горы Нюд с прорывавшимися по тектоническим нарушениям флюидными потоками однозначно указывает приуроченность вкрапленных руд к участкам вмещающих пород пегматоидной структуры, а отдельных участков сульфидных гнезд – к системам тектонических трещин. Здесь, скорее всего, оруденение также соответствует участкам, на которых струи флюидного потока претерпевали переход в область температур ниже  $1040^{\circ}\text{C}$ . Однако строгое обоснование и в этом случае весьма затруднительно.

По иному обстоит дело с субвертикальными рудными жилами. Тесная генетическая связь жил с тектоническими зонами, расположенными в осевой части мульды, их ассоциация и взаимосвязь с пегматоидными породами позволяют считать происхождение этих жил как результат прорыва высокотемпературных летучих из флюидоподводящего канала в осевой части мульды. Прорыв происходил по субвертикальным трещинам в теле практически раскристаллизованного, но еще раскаленного интрузива. Здесь, в отличие от рассеянного флюидного потока в придонной части интрузива, движение летучих было сконцентрировано в пределах трещин. Субвертикальная ориентировка этих трещин, обеспечивала быстрый сброс давления во флюидном потоке, и, следовательно, очень крутое прохождение трассы отрыва на  $PT$ -диаграмме.

Сконцентрированный характер прохождения флюидов по трещинам и крутизна эволюционной трассы флюида на  $PT$ -диаграмме, позволяет четко отождествить момент входа флюида в зону действия  $K$ -ловушки – как только температура движущегося по субвертикальной трещине флюидного потока становится ниже  $1040^{\circ}\text{C}$ , так сразу происходит сброс значительных объемов избыточной флюидной серы. Однако сразу после этого сброс серы (и сульфидообразование) резко прекращается, так как при субвертикальном движении флюида вектор его эволюции на  $PT$ -диаграмме ориентирован более круто по сравнению с относительной изобарой давления паров серы, примыкающей к линии критической температуры в точке ее пересечения трассой флюида. В нашем примере

(рис. 22) это изобара  $\frac{P_S}{P_{общее}} = 1\%$ . Поэтому вместо дальнейшего сброса серы происходит ее час-

тичный вынос из уже образовавшихся сульфидов с переводом их в оксидную форму. В конечном счете, вся область локализации вышеописанных рудных жил контролируется расположением в интрузиве изотермической области  $1040^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, субвертикальные рудные жилы Мончегорского плутона обязаны происхождением исключительно эффекту рудной  $K$ -ловушки, а зона действия этой ловушки фиксируется проявлениями высокотемпературного отжига сульфидов на верхних и нижних окончаниях жил.

### Глава 3. Тектонический фактор в формировании сульфидных магматических месторождений Кольского полуострова

Процесс образования подобных Норильским, но более древних по сравнению с ними, месторождений Кольского полуострова имеет ряд характерных отличий. Сульфидные медно-никелевые месторождения Кольского полуострова генетически связаны с дифференцированными силлоподобными интрузиями габбро-гипербазитового состава. В отличие от Норильских месторождений рудообразование протекало здесь в условиях более высоких давлений, соответствовавших глубинам 3-4 км. Кроме того для локализации руд этих месторождений важнейшее значение имел тектонический фактор.

#### Печенгские месторождения

Печенгские месторождения [11, 61, 66, 75] находятся на самом северо-западном окончании Кольского полуострова. Они залегают в пределах тектонического прогиба, который развился в течение раннего протерозоя вдоль грабенообразной структуры северо-западного простирания на месте соединения двух архейских блоков. Начальная постархейская активность включала опускание и подводный базальтовый вулканизм, что привело к образованию псаммитовых и пелитовых осадков, переслаивающихся с карбонатными горизонтами и вулканическими породами. Все эти породы были смяты в складки в раннюю фазу карельского орогенеза, который сопровождался развитием серии Печенга, состоящей из базальтовых лав и несколько меньшего количества фельзических вулканических пород, переслаивающихся с туфогенными осадками, известняками и кварцитами. Выделяются четыре главные фазы мафического вулканизма, сменявшиеся периодами осадконакопления. За последней фазой вулканизма последовало складкообразование и внедрение рудоносных слоистых мафических-ультрамафических тел в осадочные слои между третьей и четвертой вулканическими толщами.

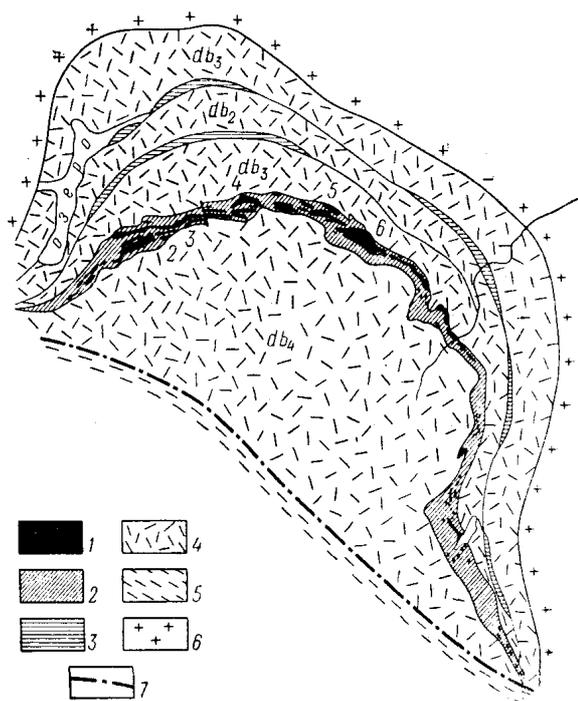


Рис. 23. Распространение основных и ультраосновных интрузивов в Печенгском рудном поле по [75].

1 – ультраосновные и основные интрузивы; 2 – туфогенно-осадочные породы; 3 – доломитизированные известняки и кварциты; 4 – эффузивные диабазы 1-4 покровов; 5 – сланцы тундровой серии; 6 – микроклиновые граниты и гнейсы архея; 7 – разрывные нарушения. Никелевые месторождения (цифры на схеме): 1 – Каула, 2 – Промежуточное; 3 – Фланговое, 4 – Каммикиви, 5 – Киерджибор, 6 – Восточный рудный узел

Эффузивные и туфогенно-осадочные образования, слагающие Печенгский синклиниорий, залегают в виде широкой (до 35 км) дуги, вытянутой в северо-западном направлении более чем на 60 км с крутым падением пород на юго-запад от 30-45 до 80° (рис. 23). Интрузивы контролируются осями складок, причем мощность их базальных богатых оливином порций увеличивается в направлении осей синклиналей. В конечном счете, около 80% постархейского разреза вплоть до верхов серии Печенга на этой площади состоят из мафических магматических пород.

В Печенгском рудном поле выявлено [75] свыше ста рудоносных интрузивов основных и ультраосновных пород и около 60 интрузивных тел габбро-диабазов. Все они размещены в пределах туфогенно-осадочной толщи, имеют пластовую или линзовидную форму, согласно с вмещающими породами повторяют очертания крупных складок и погружаются к юго-юго-западу под углами 30-60° согласно общему залеганию пород. Размеры интрузивов колеблются в широких пределах: мощность – от 2 до 700 м, протяженность – от 200 до 7000 м.

---

Около 75% общего объема интрузивов сосредоточено в центральной части рудного поля, в области максимального прогиба структуры. Здесь же находятся и все известные промышленные медно-никелевые месторождения. Распределение и локализация рудоносных интрузивов в пределах туфогенно-осадочной толщи контролируются, прежде всего, складчатыми структурами. Все значительные интрузивы приурочены к крупным синклинальным складкам и имеют утолщения в их замковых частях.

Рудоносные интрузивы имеют разнообразный петрографический состав. Присутствуют как дифференцированные, так и недифференцированные интрузивы. Разрез первых обычно составляют (снизу вверх) измененные перидотиты – верлиты (серпентиниты), пироксениты, габбро и монцитовые габбро. Вторые обычно имеют сравнительно небольшую мощность и полностью состоят из серпентинитов или габбро. Никаких возрастных различий между ними не установлено. Средний состав первоначальной магмы примерно соответствует меланократовому оливиновому габбро.

Медно-никелевые месторождения сконцентрированы в центральной части рудного поля и группируются в двух рудных узлах. На западном крыле Центрального прогиба месторождения Каула, Промежуточное, Фланговое, Каммикиви и Западное Ортоайви образуют линейно-вытянутый Западный рудный узел. Никеленосные интрузивы и месторождения расположены в пределах одной межпластовой тектонической зоны смятия в верхах рудоносной туфогенно-осадочной толщи. На восточном крыле прогиба, на участке месторождений Киерджибор – Северное Онки, рудоносные массивы и месторождения залегают в нижних частях туфогенно-осадочной толщи, образуя Восточный рудный узел. Этот узел также приурочен к одной межпластовой зоне смятия, расположенной в непосредственной близости от подстилающих диабазов третьего покрова.

Кольская сверхглубокая скважина, расположенная на Северном крыле Печенгской структуры, в интервале 0–6842 м пересекла раннепротерозойскую печенгскую серию и далее до отметки 12262 м прошла по метаморфическим породам архейской Кольской серии [94]. В интервале 1540–1810 м в средней части Продуктивной толщи Кольская сверхглубокая скважина вскрыла ранее неизвестную зону никеленосных ультрабазитов. Вмещающий их разрез характеризуется ритмичным переслаиванием филлитов, алевролитов, песчаников и обилием туфогенного материала. Скважиной вскрыты три массива метаперидотитов. Медно-никелевые руды сопровождают самый крупный интрузив (1541–1677 м), истинная мощность которого составляет около 100 м. Установлено, что руды занимают такую же геологическую позицию, как и на других месторождениях Печенги, будучи приурочены к контакту метаперидотитов с филлитами, осложненному согласной зоной рассланцевания. Характер медно-никелевой минерализации также изменяется сверху вниз: первично-магматические рассеянно- и густо-крапленные руды в метаперидотитах сменяются брекчиевидными в зонах рассланцевания и прожилково-вкрапленными в филлитах. В архейском комплексе на всем вскрытом интервале также зафиксирована сульфидная медно-никелевая минерализация, содержащая элементы платиновой группы. Она представлена убогой (0.3–1.5 об. %) сульфидной вкрапленностью в амфиболитах, флогопит-амфиболовых сланцах и реже в окружающих их гнейсах.

Для месторождений Печенги характерна, с одной стороны, генетическая связь оруденения с массивами ультраосновных и основных пород. В случае дифференцированных интрузивов оруденение приурочено, главным образом, к их нижним перидотитовым (серпентинитовым) частям (рис. 24). С другой стороны, сульфидное оруденение почти на всех известных месторождениях не ограничивается материнскими породами, но распространяется также на некоторое расстояние во вмещающие туфогенно-осадочные породы в виде послонных инъекций, мелких прожилков и вкрапленности. Точно также отмечается масса мелких сульфидных жил и в самих серпентинитах. Некоторые мелкие рудные тела целиком залегают среди филлитов, но и в этих случаях прослеживается связь их с материнскими интрузивами.

Рудные тела имеют в общем асимметричное строение. Обычно самая нижняя часть рудного тела сложена прожилково-вкрапленными рудами в филлитах с невысоким содержанием металлов, среди которых нередко преобладает медь. Затем идет зона брекчиевидных руд с высоким содержанием никеля и меди. Вся верхняя основная часть рудного тела слагается оруденелыми серпентинитами, в которых количество сульфидной вкрапленности и содержание металлов постепенно уменьшаются от лежачего бока к висячему. Сильно оруденелые серпентиниты, содержащие помимо очень густой вкрапленности секущие прожилки сульфидов, располагаются в нижних частях рудных тел.

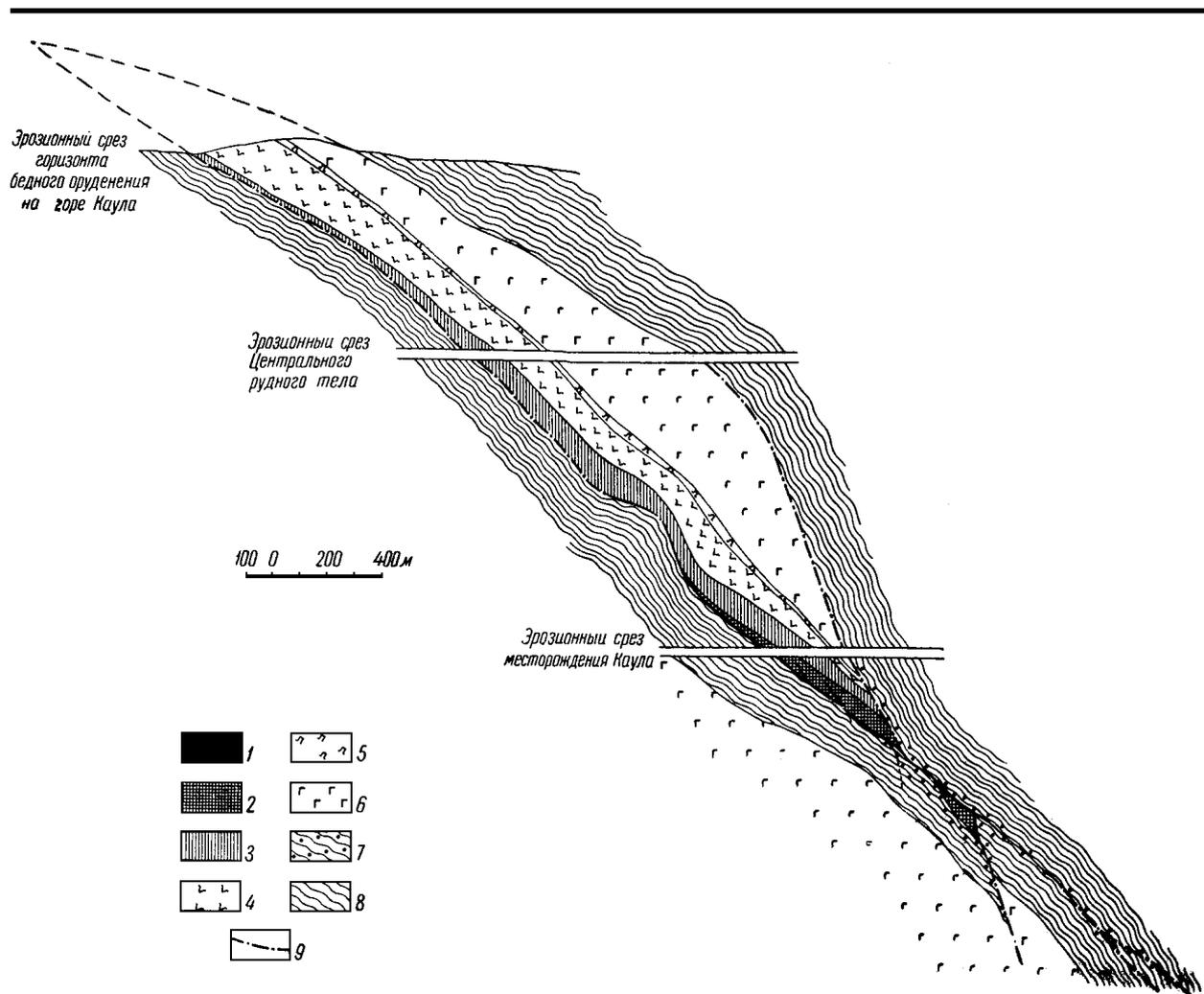


Рис. 24. Обобщенная схема рудоносных интрузивов Печенги по Г. И. Горбунову [11].

1 – брекчиевидные и сплошные руды; 2 – сильно оруденелые серпентиниты; 3 – оруденелые серпентиниты; 4 – безрудные серпентиниты; 5 – пироксениты; 6 – габбро; 7 – оруденелые филлиты; 8 – филлиты; 9 – тектонические нарушения

Средне оруденелые серпентиниты находятся несколько ближе к центру массива, и, наконец, слабо оруденелые и почти безрудные серпентиниты слагают верхние его части и, кроме того, встречаются в виде тел, удлинённых параллельно бокам интрузива.

Эта общая закономерность несколько осложняется в том случае, когда вдоль верхнего контакта рудного массива проходит жила богатых брекчиевидных и сплошных руд. В частности, на восточном фланге месторождения Каула отмечаются богатые вкрапленные руды висячем боку массива вдоль тектонического контакта со сланцами, которые по простиранию и падению присоединяются к основной нижней зоне таких же руд.

Обычно мощность промышленного вкрапленного медно-никелевого оруденения прямо пропорциональна мощности перидотитового слоя рудоносных дифференцированных массивов. В сильно эродированных и метаморфизованных месторождениях Западного рудного узла (Каула, Промежуточное и Каммикиви) этой зависимости не наблюдается, поскольку здесь, по мнению Г.И. Горбунова [11], сохранились лишь корни рудоносных интрузивов. При этом концентрация сульфидов достигает здесь наивысшего предела и сульфиды по тектоническим нарушениям и трещинам выходят даже за пределы материнских массивов.

Густота сульфидной вкрапленности в материнских породах уменьшается снизу вверх, затухание ее совершается постепенно, но никогда не доходит до нуля, поскольку вся масса измененного перидотита в той или иной степени рудоносна. Нередко после небольших перерывов происходит неоднократное сгущение сульфидной вкрапленности, в результате чего в рудоносном массиве, помимо

---

основного рудного тела, появляются параллельные висячие линзообразные рудные залежи. Некоторое уменьшение густоты сульфидной вкрапленности наблюдается и в приконтактных частях рудоносных массивов, что может быть обусловлено относительно быстрым застыванием и кристаллизацией пород в зоне эндоконтакта. Горизонты убогого вкрапленного сингенетического оруденения в дифференцированных массивах расположены также не у самого их основания, а удалены на 5-10 м от него.

Богатые брекчиевидные и сплошные сульфидные руды обособляются также, главным образом, у дна рудоносных массивов. Пространственно они тяготеют к синклинальным прогибам и участкам богатых вкрапленных руд в материнских породах. Локализация брекчиевидных и сплошных сульфидных руд контролируется полностью разрывными тектоническими нарушениями. Среди них первое место занимают межпластовые субширотные тектонические нарушения и поперечные меридиональные взбросы.

При анализе пространственного распределения брекчиевидных и сплошных руд в пределах рудных тел отмечается тенденция к увеличению их количества на глубину. Основная масса сплошных сульфидных руд локализуется в самых глубоких частях рудных тел вдоль тектонических контактов рудоносных интрузивов и в полостях отслоений в филлитах (месторождения Каула, Каммикиви, Западное Ортоайви и др.). Сплошные руды нередко обособляются несколько ниже зоны брекчиевидных руд, как бы в стороне от зоны интенсивных тектонических движений, имевших место как в процессе рудоотложения, так и после него.

Прожилково-вкрапленное оруденение во вмещающих туфогенно-осадочных породах ограничивается узкой зоной экзоконтакта рудоносных массивов. Оно отмечается также в обоих боках оруденелых тектонических зон на расстоянии до 1-2 м, редко до 5-10 м (месторождение Каула).

Все исследователи отмечают большое значение тектонического контроля для размещения оруденения. По мнению Карпова [35], в тех случаях, когда оруденение залегает в гипербазитах (Печенга), оно имеет ярко выраженный эпигенетический характер и контролируется зонами тектонических нарушений. По данным Г.И. Горбунова [11], в рудном поле весьма четко выделяется единая сложно разветвленная широтная тектоническая зона к которой приурочены все месторождения. Зона повсеместно падает к югу под углом от 35 до 60°, в среднем около 40°. Эта зона является важным структурным элементом рудного поля, в целом, и отдельных месторождений, в частности. Она преимущественно залегает вдоль нижних контактов крупных интрузивов, по простиранию и по падению отражает все наиболее значительные изгибы контактных поверхностей, но повсеместно срезает более мелкие складки. Возникновение зоны связывается с сдвигово-надвиговыми движениями пород вдоль нее, сопровождавшимся дроблением и брекчированием, закономерной ориентировкой и вращательными движениями обломков вдоль их длинных осей, ориентированных по падению зоны.

Главная оруденелая тектоническая зона проходит в лежачем боку рудного массива месторождения Каула. Здесь она выполнена брекчиевидными и сплошными сульфидными рудами, погружается на юг под углами 35-40° и пересекает под очень острым углом сильно дислоцированную толщу вмещающих туфогенно-осадочных пород с заключенными в ней мелкими интрузивными телами измененных ультраосновных пород.

В центре месторождения Главная зона образует ряд разветвлений и петель, разбивая рудный массив на отдельные блоки. Здесь же выявлено несколько оруденелых тектонических нарушений, отходящих от Главной зоны к ЮЮЗ и падающих под более крутыми углами на ЮВ. Расщепление Главной оруденелой сдвиговой зоны на ряд перистых расколов привело к образованию апофиз Основного рудного тела в его лежачем боку. Одна из таких апофиз выделяется как Отдельное рудное тело.

В центральных частях месторождения мощность Главной зоны оруденелой тектонической брекчии колеблется от 0.1-0.2 м на флангах до 8-11 м. Резкое увеличение мощности брекчиевидных руд наблюдается в местах сопряжения и пересечения двух или нескольких тектонических зон (ветвей Главной зоны), тектонических контактов, а также в местах резкого изменения ориентировки тектонической зоны.

На рис. 25 изображено наиболее типичное строение Главной оруденелой тектонической зоны в центре месторождения. В приподошвенной части рудного массива вдоль поверхности контакта с филлитами и туффитами проходит зона брекчиевидных руд, в которых округлые расланцованные обломки рудных серпентинитов и, в меньшей степени, филлитов сцементированы сульфидами. Как правило, вблизи зоны брекчии в оруденелых серпентинитах имеется густая сеть переплетающихся

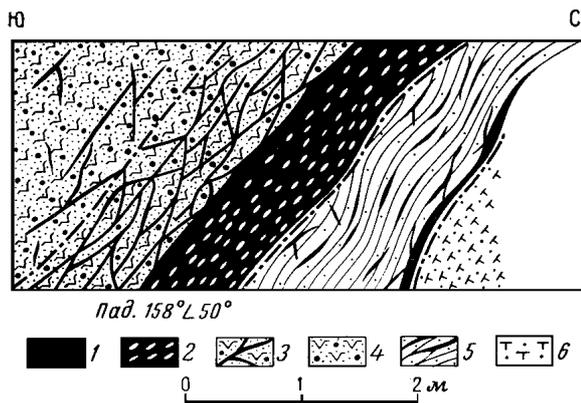


Рис. 25. Строение оруденелой тектонической зоны по Г.И. Горбунову [11].

1 – сплошные сульфидные руды; 2 – брекчиевидные руды; 3 – брекчированные серпентиниты; 4 – сильно оруденелые серпентиниты с прожилками сульфидов, преимущественно халькопирита; 5 – сильно оруденелые филлиты; 6 – оруденелые туффиты

узкими полосами расположены брекчиевидные и брекчиевые руды. Брекчиевидные руды у восточного зальбанда переходят в руды с брекчиевой текстурой, которые далее на восток сменяются сильно раздробленными и оруденелыми серпентинитами с петельчатой или сетчатой текстурой. В последних при удалении от зоны постепенно уменьшается количество сульфидных жилок, и на расстоянии 2-4 м от зоны они переходят в богатые вкрапленные руды с редкими сульфидными прожилками.

На обоих флангах месторождения зона, сохраняя свое широкое простираие, постепенно удаляется от поверхности контакта и переходит в филлиты и туффиты. На рис. 26 изображены детали строения тектонической зоны при ее выходе в филлиты. Здесь слабо оруденелая, но довольно мощная тектоническая зона состоит из серии параллельных более мелких зон, отороченных глиной трения. В промежутках между этими мелкими зонами вмещающие породы – филлиты – разбиты серией чрезвычайно сближенных между собой поперечных трещин растяжения на мелкие пласти, которые под влиянием скольжения слоев изогнуты и приобрели S-образную форму.

На восточном продолжении этой зоны среди филлитов залегает Восточная линза сплошных сульфидных руд.

Далее на обоих флангах зона сложно ветвится, образуя веер из мелких крутопадающих и постепенно выклинивающихся оруденелых тектонических зон (рис. 27). Далее эти зоны переходят в мощную зону межпластовых скольжений, брекчирования, интенсивного оруденения и окварцевания в филлитах.

На восточном продолжении Главной рудной тектонической зоны месторождения Каулы находится месторождение Промежуточное, представленное двумя небольшими рудными телами. Первое из них представляет собой линзу оруденелых и оталькованных ультраосновных пород, приуроченную к ядру синклинальной складки и ориентированную согласно общему падению вмещающих туфогенно-осадочных пород. В лежачем боку этой линзы и проходит Главная тектоническая зона, выполненная здесь брекчиевидной рудой. В восточном крыле рудного тела расположен меридиональный взброс, выраженный зоной дробления, расщепления и сульфидного орудене-

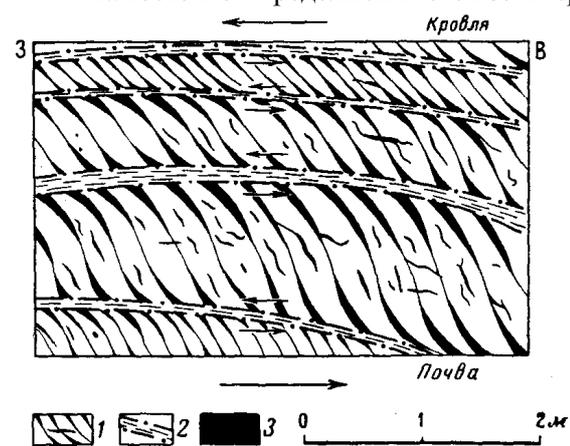


Рис. 26. Детали строения оруденелой тектонической зоны на восточном фланге месторождения Каула по Г.И. Горбунову [11].

1 – смещенные блоки филлитов, пропитанные по трещинам сульфидами; 2 – зоны скольжения, отороченные глиной трения; 3 – сульфидная руда. Стрелками показано предполагаемое направление движения

секущих сульфидных, преимущественно халькопиритовых, жил. В подавляющем большинстве случаев контакт между брекчиевидной рудой и оруденелыми серпентинитами сорван послерудными подвижками с образованием глины трения. Последняя очень часто наблюдается также и по контакту брекчии с филлитами и даже внутри зоны брекчиевидных руд.

В западной части месторождения Каула Главная зона пересекает оруденелый поперечный (меридиональный) взброс, приуроченный к крупному изгибу пластов. Пересечениями с Главной оруденелой тектонической зоной и ее южной ветвью он разбивается на три блока, которые ступенчато смещаются к западу один относительно другого. Тектонический шов взброса висячем боку месторождения имеет незначительную мощность и выполнен хлоритовой глиной. Однако этот же шов, заключенный между Главной сдвиговой зоной и его южной ветвью, выполнен преимущественно сплошными полосчатыми сульфидными рудами. Вдоль обоих зальбандов

ния. Рудное тело продолжается на некоторое расстояние за пределами линзы материнских пород вдоль Главной оруденелой тектонической зоны и взброса, где оно сложено брекчиевидными и вкрапленными рудами в филлитах. Второе рудное тело представляет собой жилу оруденелой тектонической брекчии и смятых оруденелых филлитов, приуроченных к одной из петель Главной тектонической зоны.

Далее к востоку на продолжении Главной оруденелой тектонической зоны находится месторождение Фланговое. Рудное тело этого месторождения представляет сложно изогнутую пластообразную придонную залежь, связанную с дифференцированным ультраосновным массивом. Породы массива претерпели интенсивные изменения. В наибольшей степени изменены перидотиты, которые повсеместно превращены в серпентиниты, а вблизи тектонических зон рассланцованы, оталькованы и карбонатизированы.

Главная оруденелая тектоническая зона, выполненная повсеместно брекчиевидной рудой, вблизи поверхности и на верхних горизонтах месторождения следует почти строго вдоль поверхности нижнего контакта массива. На нижних горизонтах она местами значительно отклоняется от контакта главным образом в сторону филлитов лежащего бока. В центре месторождения от Главной зоны также отходит ряд значительных ответвлений, падающих к юго-востоку под углом 50-60°, часть которых выполнена брекчиевидными и даже сплошными рудами, а другая часть – тальковыми и кальцитовыми жилами. На восточном фланге, где месторождение непосредственно соединяется с рудными телами Каммикиви, снова наблюдается явление сложного разветвления Главной тектонической зоны.

В центре участка месторождения Каммикиви залегает восточное окончание одноименного рудоносного дифференцированного массива. В северо-восточной части участка месторождения залегает второй дифференцированный рудоносный массив, имеющий на выходе округлую форму и сложенный в основном серпентинитами и габбро. Массив дислоцирован разрывными тектоническими нарушениями на ряд блоков. В нижней части каждого блока находится руда. Главная оруденелая тектоническая зона, имея ряд ответвлений, проходит вдоль подошвы обоих массивов.

Размещение брекчиевидных и сплошных руд в зоне неравномерно: на обоих флангах и на глубоких горизонтах рудного тела брекчиевидные руды резко преобладают над сплошными; в центре и на верхних горизонтах, наоборот, резко преобладают сплошные руды. Для сплошных руд характерно полосчатое сложение, обусловленное чередованием полос, обогащенных халькопиритом, пирротином или магнетитом. Полосчатость подчеркивается также ориентированным расположением удлиненных обломков боковых пород параллельно зальбандам зоны.

На участке Каммикиви Главная зона, входя в область поперечной антиклинальной складки, многократно разветвляется, образуя веер расходящихся на северо-восток мелких тектонических зон, которые затем за пределами второго рудного массива снова сближаются. Некоторые на этих ответвлениях так же, как и сама Главная зона, заложены еще до или непосредственно в момент внедрения интрузивов. В результате возникли клинообразные апофизы рудных серпентинитов в филлитах лежащего бока массива. Тектонические зоны, заходящие в рудоносный массив, часто сопровождаются пачками и линзами рассланцованных филлитов. В свою очередь, зоны межслоевого скольжения и брекчирования, выходя в филлиты, несут богатое пирит-пирротинное оруденение.

Еще далее к востоку Главная тектоническая зона трассируется месторождением Западного Ортоайви, являющимся крайней восточной частью единого рудного узла Каула – Каммикиви. Месторождение приурочено к приподошвенной части дифференцированного ультраосновного массива, вдоль нижнего контакта которого продолжается Главная тектоническая зона.

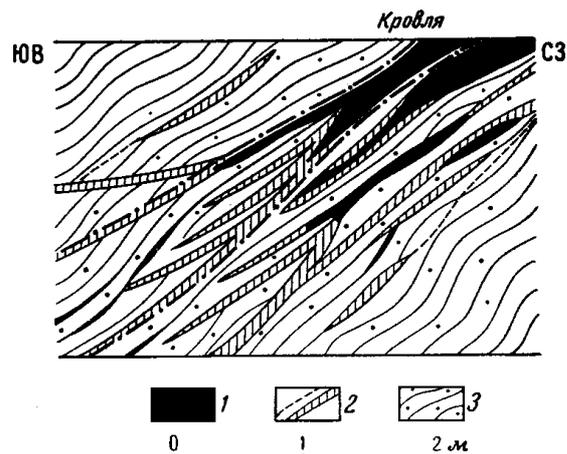


Рис. 27. Выклинивание оруденелой тектонической зоны на западном фланге месторождения Каула по Г.И. Горбунову [11].

1 – сплошная порфировидная руда; 2 – кварцевые жилы с сульфидами; 3 – оруденелые филлиты

Восточный рудный узел (рис. 28) также приурочен к одной межпластовой зоне смятия, расположенной в непосредственной близости от подстилающих диабазов третьего покрова. Рудный узел состоит из шести взаимосвязанных рудных тел удлиненно-линзообразной или пластообразной формы, расположенных в приподошвенной части крупного сложно дислоцированного габбро-перидотитового массива и протягивающихся почти непрерывной изогнутой цепью в юго-восточном направлении.

Центральное рудное тело – самое крупное на месторождении – приурочено к области максимального прогиба дна массива. Мощность рудной залежи увеличивается во всех наиболее значительных прогибах дна массива и, наоборот, уменьшается в областях антиклинальных поднятий.

Кроме шести основных рудных тел в серпентинитах дифференцированного массива установлено несколько десятков маломощных линз убогих вкрапленных руд, размещающихся полосами или линзами параллельно основным рудным телам. Мощность линз колеблется в пределах нескольких метров, длина – десятки метров.

Главная тектоническая зона находится в лежачем боку рудных тел вдоль поверхности контакта рудоносного массива. Морфологически она выражена брекчированием и рассланцеванием оруденелых серпентинизированных перидотитов, местами представлена слабо оруденелой тектонической брекчией и даже сплошными сульфидными рудами. Сульфидное оруденение в зоне наблюдается только там, где она проходит по контакту с рудными серпентинизированными перидотитами и полностью исчезает по мере выклинивания перидотитового слоя.

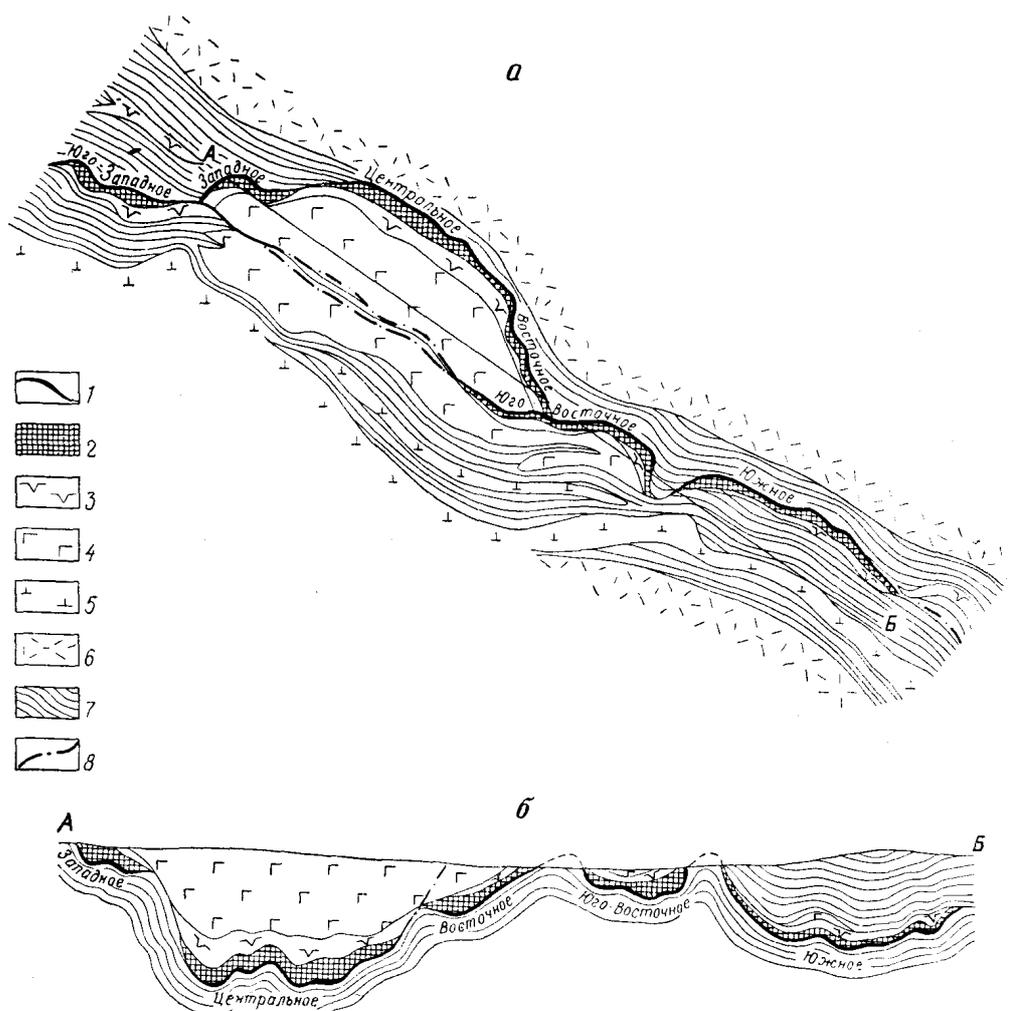


Рис. 28. Схематическая геологическая карта (а) и продольный разрез (б) Восточного рудного узла по [75].

1 – оруденелая тектоническая зона; 2 – вкрапленные медно-никелевые руды в измененных перидотитах; 3 – серпентиниты и перидотиты; 4 – габбро; 5 – габбро-диабазы; 6 – эффузивные диабазы; 7 – филлиты и песчаники; 8 – тектонические нарушения

---

Верхняя тектоническая зона представляет собой круто падающую на юго-запад сравнительно прямолинейную ветвь Главной зоны. Там, где она проходит по контакту с серпентинизированными и оруденелыми перидотитами, она выполнена брекчиевидными и сплошными сульфидными рудами. Но на довольно значительном расстоянии, в центре месторождения, против Центрального рудного тела, где зона полностью залегает среди габбро или следует вдоль узкой пачки филлитов, зажатой между двумя блоками габбро, – она безрудна и морфологически выражена зоной дробления и милонитизации пород мощностью до 10 м. Обе тектонические зоны сопрягаются между собой в районе Западного и Восточного рудных тел.

По мнению Г.И. Горбунова [11, 61, 75], Восточный рудный узел в сущности можно рассматривать как одну крупную рудную залежь, имеющую перерывы и нарушенную крутопадающим согласным сдвиго-надвигом.

Затухание сульфидной вкрапленности в сторону висячего бока интрузива происходит постепенно, не доходя, однако, до полного ее исчезновения, поскольку вся масса перидотита повсеместно содержит то или иное количество сульфидов никеля и меди. Нередко после некоторого перерыва промышленное оруденение появляется вновь в виде изолированных мелких линзовидных тел. Основная масса богатых вкрапленных руд концентрируется в синклинальных углублениях дна рудоносного массива. Такие скопления богатых руд протягиваются с учетом склонения на значительное расстояние в глубину, причем объемы их по мере углубления постепенно возрастают. На глубоких горизонтах гораздо чаще встречаются линзы и жилы сплошных сульфидных медно-никелевых руд.

На своем западном окончании Главная тектоническая зона Восточного рудного узла устанавливается в лежачем боку серпентинитового массива, к которому приурочено месторождение Северное Соукерийоки. Далее к востоку зона прослеживается до месторождения Мирона. На участке месторождения Мирона установлены два дифференцированных массива, разделенных между собой филлитами. Геологическая структура месторождения осложнена серией крутопадающих межпластовых тектонических нарушений, принадлежащих к одной сложной тектонической зоне. Здесь выявлено свыше 27 нарушений, выраженных трещинами и тектоническими швами с зеркалами скольжения и брекчиями трения. Нарушения по простиранию соединяются, затем вновь ветвятся, но грубо параллельны между собой. Эта сложная тектоническая зона продолжается далеко на запад, вплоть до месторождения Северное Соукерийоки и далее, а также в восточном направлении до месторождения Киерджибор. Сульфидное медно-никелевое оруденение на месторождении приурочено к низам верхнего дифференцированного массива и контролируется отмеченной тектонической зоной. Оруденение отмечено также и в нижнем массиве. Рудное тело сложено в основном вкрапленными рудами в оталькованных серпентинитах. В нижней его части проходит жила брекчиевидных руд мощностью от 0.2 до 0.5 м.

На месторождении Киерджибор залегают два пластообразных дифференцированных массива. В середине участка оба массива по одной из ветвей межпластовой тектонической зоны приведены в соприкосновение между собой, основная же ветвь тектонической зоны проходит вдоль лежачего бока нижнего массива. Обе зоны на востоке соединяются с оруденелыми тектоническими зонами Восточного рудного узла, а на западе – с месторождениями Мирона и Райсоайви. Сульфидное медно-никелевое оруденение сконцентрировано главным образом в приподошвенных частях обоих массивов и, частично, в отмеченных тектонических нарушениях. На месторождении выделены четыре пластообразные рудные залежи, вытянутые вдоль нижних контактов интрузивов, и несколько так называемых «висячих» залежей сингенетических вкрапленных руд линзообразной формы, расположенных внутри интрузивов на различных расстояниях от их подошвы.

Месторождение Северное Онки представлено четырьмя линзообразными рудными телами, расположенными в приподошвенной части серповидного массива. По составу и строению все рудные тела совершенно одинаковы: нижние их части сложены богатыми брекчиевидными и сплошными рудами, а верхние – вкрапленной рудой в амфиболизированном и оталькованном серпентините. Сульфидное оруденение во вмещающих сланцах очень незначительно. В структурном отношении рудные тела объединяются приуроченностью к одному и тому же массиву, в подошве которого непрерывно проходит тектоническая зона смятия и брекчирования. Вкрапленное сульфидное оруденение отмечается по всей приконтактной части серпентинитов, однако существенных концентраций оно достигает только в местах наибольшего прогиба дна массива; здесь же происходит накопле-

---

ние сплошных сульфидных руд вдоль поверхности контакта с подстилающими филлитами или же по пластовым трещинам внутри массива.

## Аллареченское месторождение

Аллареченское месторождение можно рассматривать как яркий пример проявления тектонического контроля рудообразующих процессов. Аллареченское месторождение [11, 61, 75] расположено в южной части Печенгского района в области развития древнейших гнейсов. Здесь находится сильно размытый выступ архейского кристаллического основания, сложенного биотитовыми, гранат-биотитовыми и амфибол-биотитовыми гнейсами и сланцеватыми полевошпатовыми амфиболитами. И гнейсы, и амфиболиты интенсивно мигматизированы плагиомикроклиновыми и микроклиновыми гранитами. Последние нередко образуют также самостоятельные массивы больших размеров. Среди поля гнейсов и гранитов мелкими группами и в одиночку распространены небольшие интрузивы ультраосновных и основных пород. Среди интрузивов данного района выделяются две группы. Одна из них представлена более древними и наиболее распространенными никеленосными интрузивами. Вторая группа состоит из относительно менее распространенных интрузивов никеленосных метаперидотитов.

Аллареченский массив приурочен к ядру синклинали складки, расположенной вблизи регионального Алла-Акжарвинского разлома. Складка имеет асимметричное строение: западное крыло довольно круто падает на восток, а в центре участка наблюдается даже обратное падение – на запад; восточное крыло более пологое, местами осложнено дополнительными антиклинальными перегибами. Вдоль крутопадающего западного крыла складки отмечается разрывное тектоническое нарушение типа сброса, которое на севере примыкает под острым углом к региональному разлому.

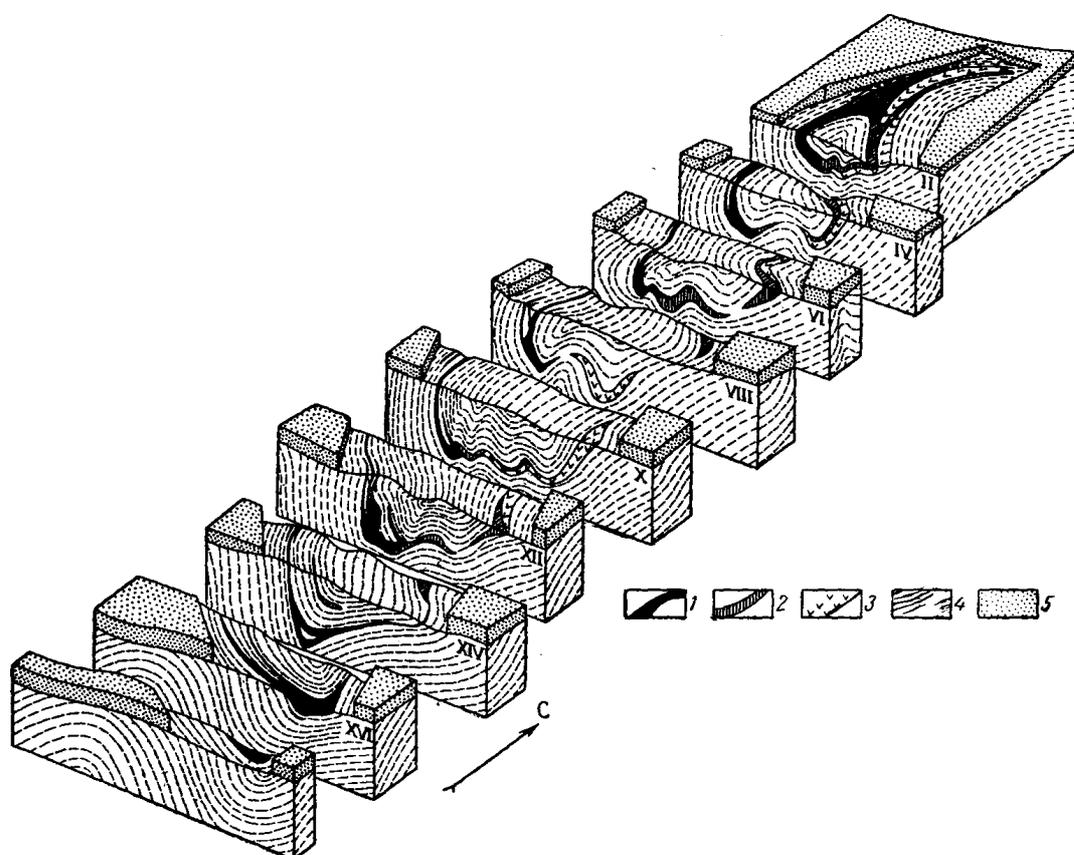


Рис. 29. Блок диаграмма Аллареченского месторождения по Г.И. Горбунову [11]

1 – богатые вкрапленные и сплошные сульфидные руды; 2 – вкрапленная руда в метаперидотитах; 3 – метаперидотиты; 4 – гнейсо-граниты и амфиболиты; 5 – морена

Массив имеет удлиненную чашеобразную форму. Длина его около 1000 м, мощность изменяется от 2-3 до 20 м. По мнению Г.И. Горбунова, массив в современном виде представляет собой лишь корневую часть древнего интрузивного тела. Контакты метаперидотитов с вмещающими породами в большинстве случаев тектонические. Как метаперидотиты, так и вмещающие породы на контакте рассланцованы. Наибольшая мощность зоны рассланцевания (2-6 м) отмечается по западному контакту массива, вдоль упомянутого сброса. К этому же сбросу приурочены жилы сплошных сульфидных руд.

Аллареченский массив почти полностью сложен измененными перидотитами. Характерной особенностью является постоянное присутствие в породах массива вкрапленности пирротина, пентландита и халькопирита.

Аллареченское месторождение (рис. 29, 30) состоит из Основного рудного тела и трех мелких рудных линз, слагающих так называемый Северный участок. Основное рудное тело в соответствии с формой интрузива представляет собой изогнутую корытообразную залежь, вытянутую в меридиональном направлении на 1060 м при изменчивой мощности от 3 до 15-20 м. Вдоль западного борта интрузива сосредоточена основная масса как богатых сингенетических вкрапленных руд в метаперидотитах, так и сплошных сульфидных руд, локализовавшихся в полости крутопадающего сброса и оперяющих его трещинах. При этом жилы сплошных руд распространены в равной мере как во вмещающих гнейсах, так и в породах интрузива. Кроме того, жилы сплошных руд встречены в породах подо-

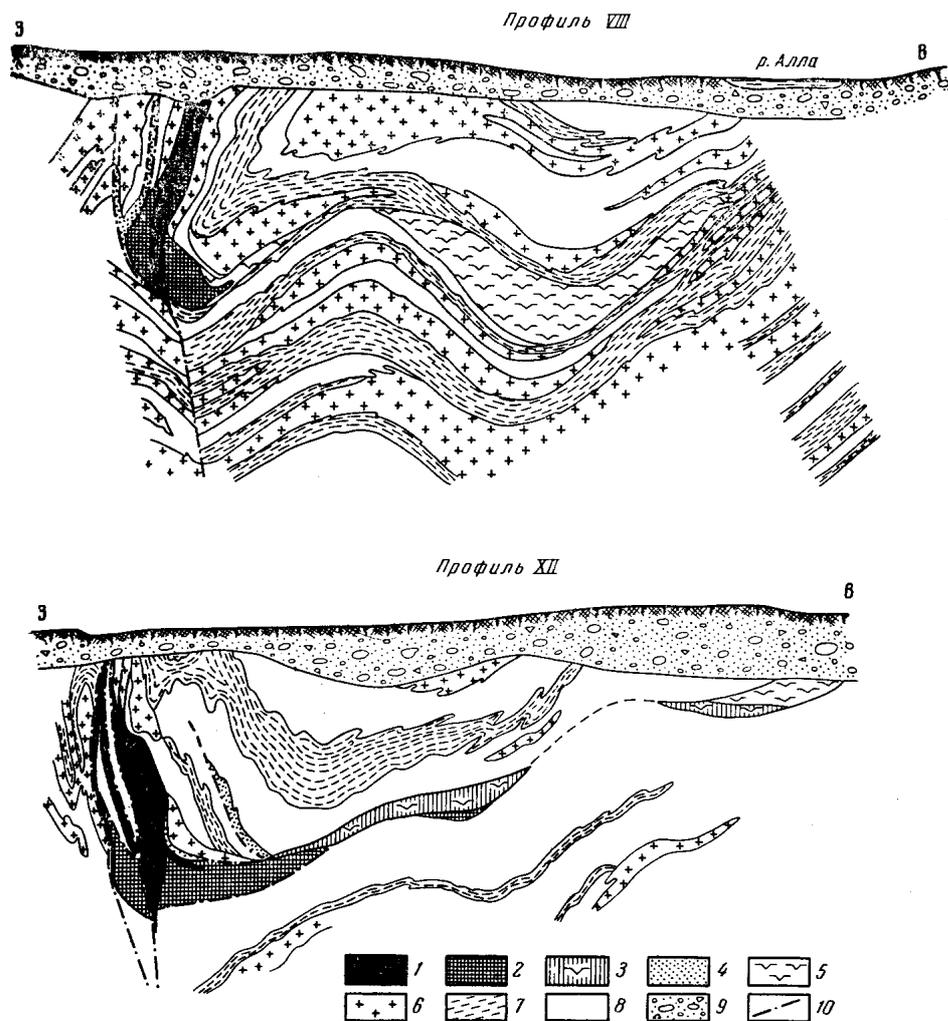


Рис. 30. Геологические разрезы Аллареченского месторождения по Г.И. Горбунову [11]

1 – сплошные сульфидные руды; 2 – богатые вкрапленные руды в перидотитах; 3 – бедные вкрапленные руды в перидотитах; 4 – бедные вкрапленные руды в гнейсах; 5 – перидотиты; 6 – граниты; 7 – полевошпатовые амфиболиты; 8 – биотитовые гнейсы; 9 – морена; 10 – тектонические нарушения

---

швы и кровли массива, причем жилы над интрузивом сложены обычными пентландит-халькопирит-пирротиновыми рудами, а под ним – существенно халькопиритовыми рудами с борнитом.

Восточный борт залежи и примыкающая к нему придонная часть практически на всем протяжении (за исключением южного окончания) слабо насыщены сульфидами. Вкрапленное сульфидное оруденение, составлявшее 80% всех запасов руд, в Основном рудном теле распределено неравномерно: самые богатые руды сосредоточены у его западного края; здесь же размещены и сплошные сульфидные руды. В центре и на восточном краю залежи преобладают бедные вкрапленные руды. Границы сингенетического вкрапленного сульфидного оруденения, как и в других медно-никелевых месторождениях, определяются только опробованием. В приконтактных зонах рудных перидотитов широко развиты более поздние наложенные серии метасоматических халькопиритовых прожилков, параллельных контактам рудного тела.

Специфика локализации богатого сульфидного оруденения на этом месторождении преимущественно в западном борту массива вблизи оруденелого крутопадающего тектонического нарушения создает определенные трудности для генетических интерпретаций с классических позиций ликвационной гипотезы. Чуть ниже мы остановимся на этом вопросе более подробно.

## **Динамика рудообразования**

В ходе изучения и интерпретации условий образований Печенгских месторождений различные точки зрения на время, природу и способ рудообразования оформились в виде двух резко отличающихся друг от друга гипотез: ликвационно-магматической и гидротермальной. В середине 20-х годов прошлого века первые исследователи сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги финские геологи Х. Хаузен и В. Таннер рассматривали образование этих месторождений в полном соответствии с ликвационной гипотезой Фогта. По их представлениям, рудные залежи образовались в процессе магматической дифференциации из ультраосновной магмы путем концентрации сульфидов на контакте со сланцами у лежачего бока интрузивов. По мере исследования месторождений первоначальная ликвационно-магматическая гипотеза их образования постепенно уточнялась и видоизменялась. В ее разработке и модификации в различное время принимали участие Х. Вейринен (1938), Д.Ф. Мурашев (1947), В.К. Котульский (1948), Г.В. Холмов (1958).

Согласно гидротермальной гипотезе, сульфиды выносятся из магмы гидротермальными растворами и отлагаются на контакте интрузивов, вдоль трещин или разрывных тектонических нарушений как в самих массивах, так и за их пределами. Выполнение трещин и полостей сопровождается метасоматическим вкрапленным оруденением и гидротермальным изменением боковых пород. Первым высказался за гидротермальное образование Печенгских месторождений канадский геолог Етс. В первые годы разведки и изучения месторождений Каула и Каммикиви критически относился к ликвационно-магматической гипотезе Г.И. Горбунов. Он также пытался рассматривать образование этих месторождений как результат гидротермального замещения ультраосновных пород, поскольку в них, как ни в каких других месторождениях, весьма отчетливо проявились процессы сульфидного метасоматоза и концентрации богатых брекчиевидных и сплошных сульфидных руд по тектоническим зонам и полостям отслоений в филлитах. В ряде работ весьма определенно высказывался в пользу гидротермального происхождения сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги Н. А. Елисеев.

В ходе разведки и изучения Печенгских месторождений почти все исследователи высказывались об их генезисе. Но большинство из них ограничивалось лишь приведением нового фактического материала в пользу ликвационно-магматического или гидротермально-метасоматического происхождения медно-никелевых месторождений.

Для нас наибольшую ценность представляет точка зрения Г.И. Горбунова [11], который, как уже отмечалось выше, первоначально исходил из гидротермально-метасоматических представлений о генезисе Печенгских месторождений. Однако под давлением всей совокупности фактов, он был вынужден встать на сторону ликвационно-магматической гипотезы. При этом он по-прежнему придавал большое значение гидротермально-метасоматическим процессам в формировании окончательного вида месторождений. Согласно его представлениям, месторождения Печенгского района образовались в результате не одного какого-нибудь процесса, а целого ряда следовавших друг за

---

другом геологических процессов. По его мнению, образование медно-никелевых месторождений нельзя охарактеризовать альтернативным утверждением какой-либо одной гипотезы – ликвационно-магматической или гидротермальной. Необходимо рассмотреть всю совокупность последовательно развивающихся процессов, включая процессы метаморфизма руд.

Длительный регрессивный процесс формирования сульфидных медно-никелевых месторождений Г.И. Горбуновым подразделяется на три главных этапа: магматический, пневмолито-гидротермальный и гидротермальный, внутри которых в свою очередь выделяется ряд стадий минерализации, отделенных значительными промежутками времени, тектоническими подвижками и различающихся физико-химическими условиями минералообразования.

Магматический этап, охватывающий период формирования материнских интрузивов, включает в себя раннемагматическую стадию ликвации сульфидов, дифференциации и кристаллизации магмы и последующую позднемагматическую стадию инъекции и кристаллизации сульфидного расплава.

По его мнению, расщепление магмы на сульфидную и силикатную (ликвация) является наиболее ранним и, в то же время, главным процессом в рудообразовании. Этот процесс, начавшись в глубинном магматическом очаге, продолжался в период ее внедрения и полностью закончился уже после внедрения в ходе раскристаллизации интрузива. Отликвировавшиеся сульфиды благодаря большому удельному весу оседали вниз и концентрировались в нижних (перидотитовых и оливинитовых) частях дифференцированных интрузивов. В некоторых относительно маломощных интрузивных телах, остывавших сравнительно быстро, этот процесс до конца пройти не смог и сульфидная вкрапленность рассеивалась в большом объеме породы или же образовывала так называемые висячие горизонты над застывшей эндоконтактной коркой интрузивов.

Сульфидные массы, образовавшиеся в раннемагматическую стадию, оставались в жидком состоянии даже в то время, когда вмещающие их материнские породы уже были в кристаллическом состоянии. В позднемагматическую стадию процесса, в связи с понижением температуры и проявлением тектоники, меньшая часть сульфидов отщепилась от материнских пород, инъецировалась в трещинные полости и крупные разрывные тектонические нарушения вблизи нижних контактов рудоносных интрузивов и обособилась в виде жил сплошных сульфидных и брекчиевидных руд, а также зон прожилково-вкрапленного оруденения во вмещающих породах. Оставшаяся, большая, часть отликвировавшихся сульфидных капель закристаллизовалась на месте в виде сидеронитовой вкрапленности в материнских породах.

Первичная кристаллизация сульфидов как в материнских породах, так и в жилах сплошных сульфидных руд протекала при температуре 600-400°С. Первым среди сульфидов выделялся пентландит, за ним выпадал никелистый пирротин и в конце кристаллизовался халькопирит. В остаточном расплаве накапливались медь, цинк, платиноиды, арсениды, щелочи, вода и другие летучие. По мере снижения температуры произошел распад твердых растворов: из никелистого пирротина выделился пластинчатый пентландит второй генерации, из железистого халькопирита – кубанит.

В ходе остывания интрузивных тел собственно магматические образования оказались под воздействием более низкотемпературных пневмолито-гидротермальных процессов: автометаморфизма, массовой серпентинизации пород и рудного метасоматоза. При формировании Печенгских месторождений важную роль играли явления наложения на собственно магматические образования более низкотемпературных пневмолито-гидротермальных процессов минерализации: автометаморфизма, массовой серпентинизации пород и рудного метасоматоза. По мере понижения температуры произошли дальнейшие гидротермальные изменения оруденелых ультраосновных пород: амфиболизация, хлоритизация, оталькование, карбонатизация и локальное переотложение сульфидов с перегруппировкой вещества под действием сил кристаллизации. Этот процесс сопровождался образованием сети наложенных сульфидно-карбонатных, серпофитовых и других жил. Сплошные сульфидные и брекчиевидные руды под воздействием гидротермальных постмагматических растворов подвергались метаморфизму, выразившемуся в явлениях дисульфидизации и окислении первичных сульфидов.

Вкрапленные и особенно брекчиевидные и сплошные сульфидные руды под воздействием ориентированного давления и тектонических напряжений испытывали интенсивный динамометаморфизм. В результате руды нередко приобретали брекчиевидно-полосчатую, сланцеватую, плейчатую,

---

полосчатую и другие текстуры. Рудные минералы испытывали катаклаз, пластические деформации и нередко частичную или полную перекристаллизацию. Завершился процесс эндогенной минерализации образованием послерудных кальцитовых и тальк-кальцитовых жил, секущих рудные тела.

Приведенный в работах Г.И. Горбунова [11, 61, 75] высококачественный фактический материал позволяет не только проиллюстрировать роль серного перехвата в генезисе Аллареченского и Печенгских месторождений, но и в значительной степени детализировать общую последовательность взаимодействия вмещающих пород с эволюционирующими эндогенными флюидами. В связи с этим ниже мы будем неоднократно возвращаться к отдельным деталям вышеприведенной схемы Г.И. Горбунова.

Перейдем к рассмотрению генезиса Аллареченского и Печенгских месторождений с точки зрения концепции серного перехвата. О связи сульфидной жидкости с летучими уже на самой ранней стадии сульфидообразования свидетельствует уже тот факт, что вокруг сульфидных каплевидных обособлений, захваченных наиболее ранними силикатными кристаллами, нередко наблюдаются тонкие оболочки серпентина или иддингсита.

По существующим оценкам [75], средний состав первоначальной магмы примерно соответствует меланократовому оливиновому габбро с содержанием  $\text{SiO}_2$  41.88% для массива Пилгуярви и 40.85% для массива Каула. Если основываться на общей тенденции увеличения содержания серы в расплавах с ростом их основности (см. рис. 12 и табл. 15), то экстраполяция этой тенденции в область исходных силикатных расплавов упомянутых массивов дает значения 5.0-5.6% для возможного стартового потенциала относительного давления паров серы.

Для построения физико-химической модели рудообразующих процессов возьмем за основу выводы Г.И. Горбунова об условиях формирования Печенгских месторождений. В частности, в соответствии с его данными [11] будем полагать, что внедрявшаяся магма была очень подвижной, содержала много летучих и в то же время имела крайне незначительный запас свободной энергии, обусловленной низкой температурой кристаллизации. Ради определенности будем считать, что магма интрузива в момент внедрения имела температуру 1100-1200°C.

С другой стороны, поскольку наличие летучих в составе габбро-перидотитовой магмы не вызывает сомнений, то Г.И. Горбунов допускает нижнюю температуру кристаллизации магмы 600-700°C. Однако эта довольно низкая температура имеет отношение к конечной фазе интрузивной деятельности, с которой связано формирование сравнительно редких и маломощных (до нескольких миллиметров) даек диабазов, распространенных главным образом в нижних – перидотитовых частях крупных интрузивов. Эти дайки возникли за счет инъекции в уже остывшие и растрескавшиеся части интрузивов обогащенного летучими и очень подвижного остаточного магматического расплава. Вполне естественно, что преимущественная раскристаллизация интрузива, в результате которой он стал реагировать на внешние воздействия как твердое тело, завершилась при более высоких температурах. Причем, как отмечает Г.И. Горбунов, кристаллизация совершалась постепенно от подошвы интрузивов к их кровле. В связи с этим пироксениты и габбро массивов кристаллизовались гораздо позднее перидотитов. Ради определенности, не влияющей на общность наших построений, будем считать, что преимущественная раскристаллизация нижних – перидотитовых частей интрузивов завершалась при 1000°C, тогда как для верхних габброидных частей разреза это происходило при 800°C. Естественно, что более или менее выраженная гравитационная дифференциация в интрузиве возможна лишь при температурах, превышающих указанные значения.

Оценки глубины формирования интрузивов у Г.И. Горбунова несколько расходятся. С одной стороны, он утверждает, что *«глубина формирования интрузивов определяется мощностью перекрывающего рудоносную толщу эффузивного покрова, которая составляет около 3-4 км. Но если учесть, что район длительное время подвергался денудации, то эта цифра должна быть несколько увеличена»* [11, с. 299]. Если учесть, что обобщенный разрез печенгских интрузивов по вертикали соответствует перепаду глубин 2.5 км (см. рис. 24), то из вышеприведенной цитаты следует, что формирование интрузивов происходило в диапазоне глубин не менее 4-6.5 км. С другой стороны, Г.И. Горбунов высказывает мнение, что *«формирование сульфидных медно-никелевых руд происходило в мезоабиссальных условиях на глубине 3-4 км»* [11, с. 321]. Поскольку сульфидное оруденение приурочено к нижней части обобщенного 2.5-километрового разреза интрузивов, то из последней цитаты

следует, что сами интрузивы располагались в интервале глубин 1.5-4 км. Ради определенности возьмем промежуточный вариант и будем считать, что эволюция обобщенного интрузива печенгского типа происходила в интервале глубин 3-5.5 км.

При построении всех предыдущих моделей в этой работе на основании данных [67] мы принимали за основу в среднем пятикратное превышение флюидного давления по сравнению с литостатическим. Это превышение дает возможность флюиду перемещаться во вмещающие породы, и, следовательно, при подобном превышении систему можно считать находящейся в состоянии активного флюидного режима. В отличие от норильских интрузивов одним из следствий эволюции материнских интрузивов Печенгских сульфидных месторождений в условиях более напряженного тектонического режима является, как правило, пережим магмоподводящих каналов, т.е. своеобразная автономизация эволюции интрузива. В этих условиях основным источником рудообразующего флюида является сам интрузив, тогда как о дополнительном поступлении летучих из более глубоких очагов говорить практически не приходится.

В момент внедрения интрузива, с одной стороны, происходит некоторое расширение магматической системы, а с другой – сброс избыточного давления летучих. В связи с этим давление магматических флюидов в момент внедрения сбрасывается до более низких по сравнению с пятикратным литостатическим эквивалентом значений, и летучие перестают выделяться во вмещающие породы, т.е. магматическая система переходит в состояние пассивного флюидного режима. В то же время давление флюида не может быть ниже литостатического эквивалента. Из этого предельно низкого давления мы и будем исходить при построении модели на начальной стадии эволюции обобщенного материнского интрузива Печенгских месторождений.

Исходя из вышесказанного мы получаем для интрузива область исходных *PT*-условий. На рис. 31 эта область изображена в виде пунктирного прямоугольника. Левее этой области находится наклонная линия АБ, соответствующая температурной границе преимущественной раскристаллизации интрузива. Правее этой границы в той или иной степени возможно протекание процессов гравитационной дифференциации, тогда как левее находится область, в которой интрузив начинает реагировать на внешние тектонические воздействия как твердое тело. Как можно видеть, относительные изобары серы, контролирующие ее сброс с последующим сульфидообразованием, при пониженном абсолют-

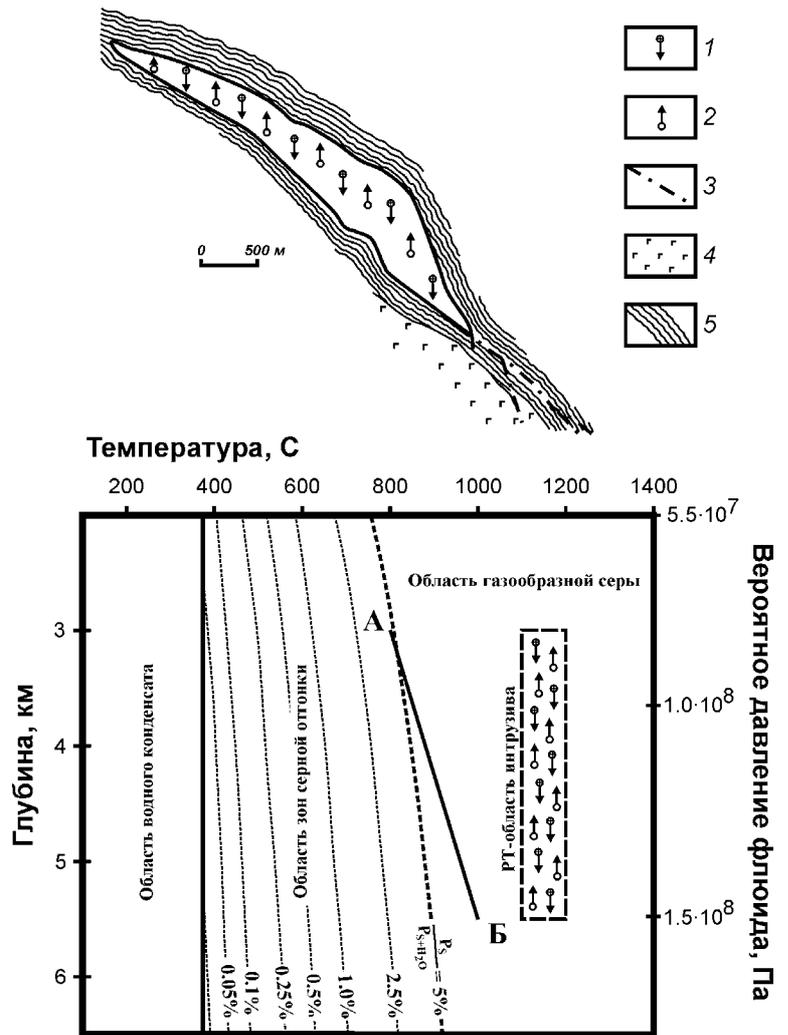


Рис. 31. Эволюция обобщенного материнского интрузива Печенгских месторождений на магматическом этапе – досульфидная стадия. Вероятное давление флюида соответствует литостатическому давлению. Пояснения см. текст.

АБ – линия преимущественного завершения кристаллизации магматического расплава; 1-2 – гравитационная дифференциация: осаждение тяжелых (1) и всплытие легких (2) компонентов магмы; 3 – тектонические нарушения; 4 – габбро; 5 – филлиты

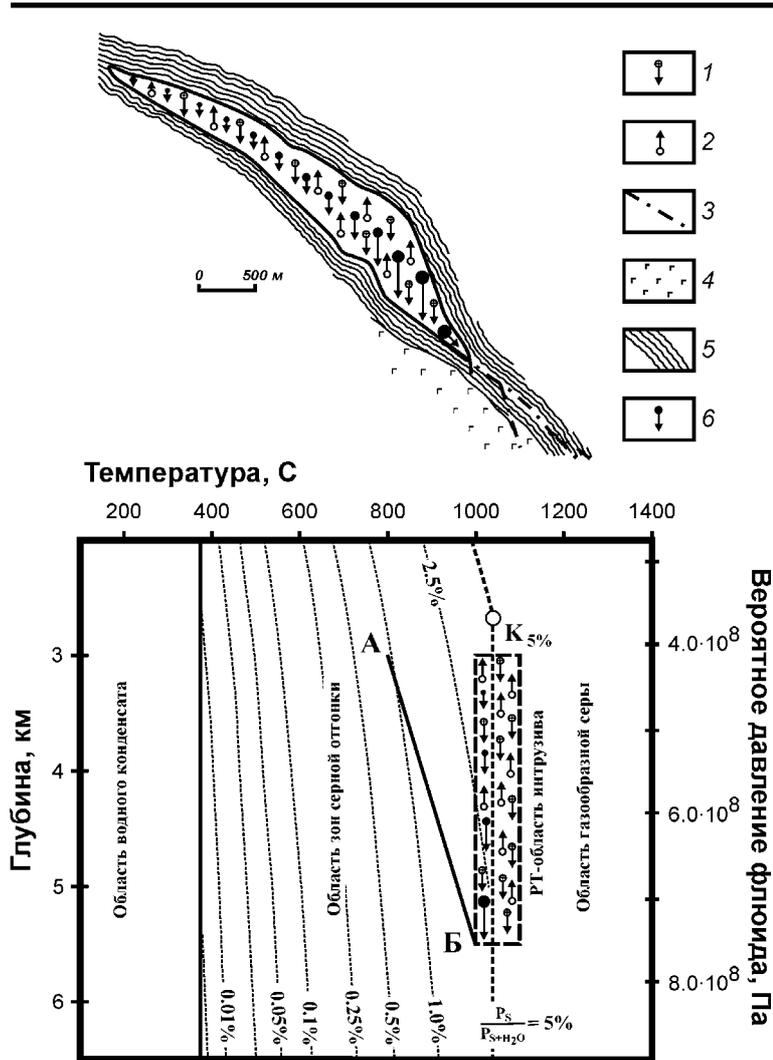


Рис. 32. Эволюция обобщенного материнского интрузива Печенгских месторождений на магматическом этапе – стадия массового сульфидообразования (ликвационная). Вероятное давление флюида соответствует пятикратному литостатическому эквиваленту. Пояснения см. текст.

1-5 – см. рис. 31; 6 – образование и осаждение сульфидов (размер соответствует интенсивности процесса)

идного давления происходит смещение относительных изобар серы. При достижении некоторого порогового уровня начинается отвод летучих во вмещающие породы. То есть система при достижении этого порогового уровня переходит в состояние активного флюидного режима, тогда как рост флюидного давления в интрузиве прекращается. Как это уже оговаривалось, на основании данных работы [67] мы ориентировочно оцениваем, что этот переход происходит при 5-кратном превышении давления его литостатического эквивалента. Вот при этом стабилизировавшемся уровне флюидного давления и рассмотрим вход интрузива в область условий зон серной отгонки. Соответствующую ситуацию иллюстрирует рис. 32.

При относительном давлении паров серы 5% и 5-кратном превышении общего флюидного давления его литостатического эквивалента критическая точка серы находится на глубине 2.65 км. В этом случае остывание интрузива до критической температуры серы приводит к его входу в область зон серной отгонки на больших глубинах по сравнению с позицией критической точки. При этом на глубине 3 км (верхняя часть интрузива) при критической температуре парциальное давление серы не может превышать 4.4%. Избыточная сера, обеспечивавшая до входа в область зон серной

ном давлении флюида расположены еще левее, т.е. в области еще более низких температур. Поэтому выделяющаяся из расплава сера остается в составе флюида в газообразном состоянии или образует соединения с кислородом и водородом ( $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ). В то же время в интрузиве активно протекают процессы гравитационной дифференциации – осаждение более тяжелых кристаллических фаз и встречного движения более легких компонентов магмы.

Как отмечает Г.И. Горбунов, «печенгские никеленосные интрузивы сравнительно маломощны, поэтому застывание и кристаллизация магмы, несмотря на чрезвычайно низкую первоначальную ее вязкость, обусловленную обилием флюидов, а также несмотря на значительную глубину ее залегания, протекала все же относительно быстро» [11, с. 308]. Неизбежным следствием кристаллизации является выделение из остаточного расплава избыточных (по отношению к пределу растворимости) летучих компонентов. Это приводит к так называемому ретроградному повышению флюидного давления в системе.

Таким образом, область интрузива на диаграмме рис. 31 благодаря его остыванию постепенно смещается влево, тогда как навстречу ей, в область более высоких температур, вследствие повышения флюидного

---

отгонки 5%-парциальное давление, сбрасывается в конденсат. Другими словами, в момент остывания интрузива до 1040°C на верхнем замыкании интрузива происходит мгновенный сброс в высоко-температурный серный конденсат около 12% от всей присутствующей в составе флюида серы.

По направлению к нижнему замыканию интрузива тенденция мгновенного массового сброса серы на линии критической температуры резко усиливается. На нижнем замыкании интрузива (т.е. на глубине 5.5 км) при критической температуре парциальное давление паров серы не может превышать 2.4% от общего давления флюида. Следовательно, здесь в конденсат сбрасывается более половины (52%) от всей серы флюида. Естественным следствием появления высокотемпературного и чрезвычайно химически активного конденсата серы является бурное протекание реакций сульфидообразования. Связь сульфидных выделений с летучими показывает хотя бы то обстоятельство, что нередко вокруг сульфидных каплевидных обособлений наблюдаются тонкие оболочки серпентина или иддингсита. А этот факт, в свою очередь, свидетельствуют о том, что захваченная сульфидная жидкость содержала в себе определенное количество летучих.

Данную стадию массового сульфидообразования, протекающую непосредственно в магматическом расплаве и приводящую к образованию несмешиваемой с силикатным расплавом сульфидной жидкости, вполне можно рассматривать как ликвационную. Однако, как следует из нашего примера, в случае печенгских интрузивов, стадия массовой ликвации имеет характерную особенность – по направлению к нижнему замыканию интрузивов интенсивность сульфидообразования существенно возрастает (в нашем примере – более чем в 4 раза). Эту своеобразную ситуацию можно рассматривать как комбинацию описанных выше барической рудной ловушки (*P*-ловушки) и ловушки критической температуры (*K*-ловушки). Далее будем называть эту комбинацию *PK*-ловушкой.

Образовавшись, выделения сульфидной жидкости активно включаются в гравитационную дифференциацию массива. Обладая высокой плотностью, очень мобильные обособления сульфидной жидкости опережают по скорости осаждения силикатные кристаллические фазы. Причем, чем больше размер сульфидного выделения, тем быстрее происходит его осаждение. Поскольку по направлению к нижнему замыканию интрузива, благодаря более интенсивному сбросу серы, размер сульфидных выделений возрастает, то в этом же направлении возрастает и интенсивность гравитационного осаждения сульфидной жидкости.

Таким образом, отмечаемая всеми исследователями Печенгских месторождений приуроченность богатого вкрапленного оруденения к наиболее глубоким перидотитовым горизонтам интрузивов, определяется не одной, а двумя причинами. Первой из них и по времени действия, и по значению для образования рудных концентраций Печенгских месторождений является особенность сброса серы на линии критической температуры, т.е. вышеупомянутая *PK*-ловушка.

Действие гравитационной дифференциации является лишь второй причиной, усиливающей последствия первой. При этом *PK*-ловушка является более универсальной. Она срабатывает даже в том случае, если интрузив на момент охлаждения до критической температуры серы представлен преимущественно раскристаллизованными породами, т.е. и в том случае, когда гравитационная дифференциация невозможна.

Последствия действия *PK*-ловушки в чистом виде можно выделить в эндоконтактных зонах закалки в лежачем боку интрузива. На Печенгских месторождениях концентрация сульфидной вкрапленности в этих зонах в соответствии с общей тенденцией возрастает с глубиной. И в то же время вкрапленные руды 0.5-1.5-метровой зоны эндоконтакта, как правило, оказываются более бедными по сравнению с непосредственно располагающимися над ними горизонтами перидотитов.

В этих же зонах Г.И. Горбуновым были описаны своеобразные образования, которые могут рассматриваться как показатель исходной флюидонасыщенности магмы в момент внедрения. Это так называемые пятнистые руды, в которых на фоне мелкой рассеянной рудной вкрапленности резко выделялись эллипсоидальные выделения сульфидов размером от 2-4 до 15 мм. В некоторых из них отмечалось расслоение сульфидов на существенно халькопиритовую и существенно пирротиновую части, другие же были сложены аллотриоморфнозернистым агрегатом пирротина, пентландита и халькопирита.

---

Эти округлые и сплюснутые выделения сульфидов имеют в большинстве случаев концентрически-зональное строение: внутренняя часть их сложена преимущественно пирротинном с мелкими включениями пластинчатого пентландита – продукта распада твердого раствора пентландита в пирротине, а периферическая часть – существенно халькопиритом с порфирированными выделениями пентландита. Весьма часто по периферии сульфидных выделений отмечается черный аморфный серпофит, нередко концентрирующийся в верхней части вкрапленника. Отдельные вкрапленники местами соединяются между собой тончайшими микротрещинками, также выполненными сульфидами. Наконец, рядом с сульфидными вкрапленниками, в наиболее свежих, слабо рассланцованных приконтактных рудах встречаются точно такие же по форме и размерам выделения черного цвета, сложенные аморфным серпентином. В других же случаях обнаружены сульфидно-серпентиновые вкрапленники. По мнению Г.И. Горбунова, эти крупные вкрапленники сульфидов и серпентина в зоне эндоконтакта возникли путем выполнения «пустот» или пузырьков, первоначально заполненных газами.

Исходя из нашей модели, снижение концентрации сульфидной вкрапленности в зонах закалки пород лежачего бока интрузива свидетельствует о том, что вне зоны закалки интрузив в момент пересечения линии критической температуры серы находился в частично расплавленном состоянии, причем количество и вязкость расплава были достаточны для протекания активных процессов гравитационной дифференциации (см. рис. 32). Но поскольку скорости осаждения сульфидных выделений зависели от их размеров, а размеры, в свою очередь, определялись интенсивностью сброса серы, то и само образование придонных гравитационных концентраций сульфидной вкрапленности стало последствием действия описанной выше РК-ловушки. Таким образом, концентрация сульфидного медно-никелевого оруденения в наклонно залегающих рудоносных интрузивах постепенно увеличивается в направлении их падения и достигает максимальной величины в прикорневых частях.

Однако после пересечения линии критической температуры *PT*-областью интрузива сброс серы с последующим сульфидообразованием не прекращается. Из мгновенного и массового он лишь становится постепенным и полностью контролируется положением относительных изобар серы в области зон серной отгонки. Этот продолжающийся сброс серы ведет к образованию новой сульфидной вкрапленности или к укрупнению уже существующей.

При повышении вязкости застывающей магмы маленькие капли сульфидов уже не способны проникнуть вниз и остаются во взвешенном состоянии, образуя при дальнейшей раскристаллизации так называемые висячие горизонты. Однако одного повышения вязкости оказывается недостаточно для объяснения появления висячих горизонтов, многократно повторяющихся в разрезе. В частности, в Восточном рудном узле кроме шести основных рудных тел в серпентинитах дифференцированного массива выделено несколько десятков маломощных линз убогих вкрапленных руд, размещающихся полосами или линзами параллельно основным рудным телам. Мощность линз колеблется в пределах нескольких метров, длина – десятки метров. На месторождении Киерджибор установлено несколько висячих залежей сингенетических вкрапленных руд линзообразной формы, расположенных внутри интрузивов на различных расстояниях от их подошвы.

С точки зрения рассматриваемой модели объяснение механизма образования висячих горизонтов вкрапленных руд оказывается очень простым и естественным. Поскольку сульфидообразование определяется физико-химической эволюцией магматических флюидов, постольку подобные неравномерности в распределении сульфидной вкрапленности могут быть отождествлены с неравномерностью распределения флюидного потока в пределах интрузива. Следовательно, висячие горизонты и линзы вкрапленного оруденения могут рассматриваться либо как зоны интрузива, изначально обогащенные флюидными компонентами, либо как трассы преимущественной миграции летучих в пределах интрузива. Сброс высокотемпературного конденсата серы из состава остывающего флюида в условиях нарастающей вязкости силикатного расплава и приводит к образованию по этим трассам висячей сульфидной вкрапленности.

При дальнейшем снижении температуры интрузива и смещении на диаграмме его фигуративной *PT*-области влево, его породы попадают в зону преимущественной раскристаллизации (рис. 33), в которой, несмотря на некоторые незначительные количества остаточного расплава, массив начинает реагировать на внешние тектонические воздействия как твердое тело. При этом в условиях преимущественной раскристаллизации первыми оказываются наиболее основные по-

---

роды в нижних горизонтах интрузива. Затем, по мере дальнейшего остывания интрузива, линию преимущественной раскristаллизации АБ на рис. 33 пересекают менее основные породы верхних горизонтов интрузива. Более или менее выраженная гравитационная дифференциация в массиве сохраняется лишь правее линии преимущественной раскristаллизации.

Преимущественно раскristаллизованные части интрузива в условиях напряженного тектонического режима подвергаются интенсивному трещинообразованию. По мнению Г.И. Горбунова [75], широко распространенные на Печенгских месторождениях разрывные тектонические нарушения должны рассматриваться, во-первых, как рудовыводящие и рудораспределяющие каналы, по которым эпигенетические сульфидные массы перемещались из материнского массива во вмещающие породы, и, во-вторых, как рудовмещающие структурные формы для брекчиевидных и сплошных сульфидных руд. Однако, исходя из нашей модели, эти функции пассивного контроля за распределением сульфидных руд должны быть дополнены функцией активного рудообразования, протекающего в пределах тектонических нарушений.

Действительно, если флюидный поток в материнских интрузивах Норильских месторождений был вынужден распространяться в преимущественно раскristаллизованных породах, осуществляя их частичное плавление и (или) перекристаллизацию, то в случае материнских интрузивов Печенгских месторождений, сразу после преимущественной раскristаллизации пород благодаря внешним тектоническим напряжениям возникают нарушения, являющиеся удобными путями для отвода избыточных летучих. Это обстоятельство можно считать второй характерной особенностью эволюции рудоносных интрузивов в условиях напряженного тектонического режима.

Но как только флюидный поток выводится за пределы пород материнского интрузива, оказывающего определенное термостатирующее воздействие, так сразу происходит быстрый сброс температуры флюида и его интенсивное охлаждение. Таким образом, в действие включается весь спектр температурных рудных ловушек, действие которых мы рассмотрели на примере Норильских месторождений.

Прекрасным примером, иллюстрирующим значение тектонических нарушений для рудообразования, является Аллареченское месторождение (см. рис. 29 и рис. 30). Сведения о наличии зон

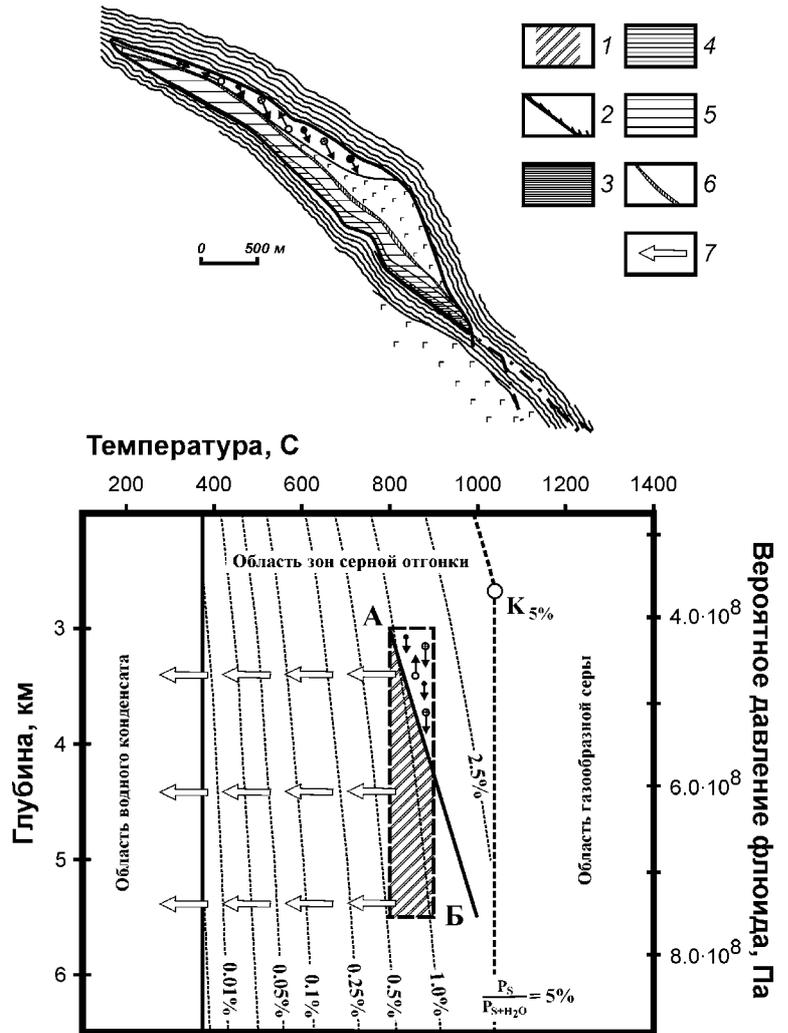


Рис. 33. Эволюция обобщенного материнского интрузива Печенгских месторождений на магматическом этапе – стадия остаточного сульфидообразования. Вероятное давление флюида соответствует пятикратному литостатическому эквиваленту. Пояснения см. текст.

1 – область преимущественной раскristаллизации пород интрузива; 2 – брекчиевидные и сплошные руды; 3 – сильно оруденелые перидотиты; 4 – оруденелые перидотиты; 5 – безрудные перидотиты; 6 – пироксениты; 7 – отвод флюидов по тектоническим нарушениям из преимущественно раскristаллизованной части массива. Остальные обозначения см. рис. 31 и рис. 32

---

относительного снижения концентрации сульфидной вкрапленности в эндоконтакте массива для этого месторождения отсутствуют. А следовательно, отсутствуют и признаки дополнительного обогащения придонных частей массива за счет гравитационной дифференциации. Поэтому есть вероятность, что на линию критической температуры (в зону действия *РК*-ловушки) связанная с месторождением часть материнского интрузива входила уже в состоянии преимущественной раскристаллизации. Если так, то в этом случае мощное тектоническое нарушение в западной части массива вскрыло массив и обеспечило возможность отвода высокотемпературных летучих. Причем произошло это до входа данной части интрузива в зону действия *РК*-ловушки. Поэтому первоначально и наиболее интенсивно процессы сброса серы и сульфидообразования стали протекать на участках выхода летучих по зоне разлома во вмещающие породы (*T*-ловушки). Лишь после охлаждения массива до критической температуры серы за счет остаточных флюидов произошло формирование вкрапленного сульфидообразования по всему объему интрузива благодаря действию *РК*-ловушки.

Вот что пишет об образовании Аллареченского месторождения Г.И. Горбунов: *«Концентрация сингенетической сульфидной вкрапленности в западной придонной части массива вблизи оруденелого сброса говорит о том, что на распределение сульфидов внутри материнского массива, по всей видимости, оказали влияние разрывные тектонические нарушения, которые во времени проявления относятся к завершающему этапу формирования массива, когда силикаты уже полностью затвердели, а отликвировавшиеся капли сульфидов находились еще в подвижном состоянии. Внезапное падение давления в тектонической зоне могло привести к нарушению равновесия в интрузиве и благодаря возникшему градиенту давления жидкие сульфиды устремились в сторону пониженного давления – к западной окраине интрузива. Во всяком случае причины концентрации сульфидов в западной части интрузива находятся в тесной связи с геологическими и тектоническими условиями формирования самого массива, а отнюдь не с вращением Земли, на что указывает Н.А. Корнилов»* [11, с. 257].

Трудно представить возможность возникновения такого градиента давления, при котором плотная сульфидная жидкость не только будет устремляться к разлому, но и мигрировать против сил тяжести вверх по нему. Напротив, плотный сульфидный расплав, выполняющий плоскость разлома, должен обеспечивать обратный эффект, т.е. некоторое избыточное давление на породы придонной части интрузива. Но даже если бы такой феномен действительно имел место, то сам факт его существования перечеркнул бы все представления о магматической гравитационной дифференциации – сульфиды в этом случае должны были бы не осаждаться, а всплывать, перемещаясь в верхние части интрузива, находящиеся под меньшим давлением.

Данный парадокс снимается, а ситуация со специфичным распределением сульфидного оруденения в Аллареченском месторождении полностью проясняется, если эти представления о градиенте давления применить не к сульфидной жидкости, а к флюидному потоку. Под воздействием перепада давления избыточные магматогенные летучие устремились к зоне тектонического нарушения, а затем мигрировали вверх по разлому. На выходе флюида за пределы интрузива, он оказывался в зоне действия температурных рудных ловушек, где происходили интенсивный сброс серы и бурное сульфидообразование. Высокомобильный сульфидный расплав в соответствии с законами тяготения мигрировал вниз по плоскости разлома, а ему навстречу шло непрерывное перемещение в зону сульфидообразования все новых объемов серусодержащих магматогенных газов.

Начиная рассмотрение особенностей генезиса Аллареченского месторождения, мы сделали предположение о преимущественной раскристаллизации материнских пород этого месторождения при более высоких температурах по сравнению с критической температурой серы. В завершение же следует отметить, что на общность изложенной выше схемы сульфидообразования это предположение не влияет. Оно лишь определяет, какого типа рудные ловушки начинают функционировать раньше – *РК*-ловушка или закалочные *T*-ловушки. Но и в том, и в другом случае плоскость тектонического нарушения, по которому происходил отвод первичных или остаточных магматогенных флюидов будет, выполнена богатым сульфидным оруденением.

Таким образом, взаимное расположение линии критической температуры серы и линии преимущественной раскристаллизации массива определяет в какой форме будет протекать преимущественное сульфидообразование – по трещинам с формированием рудных жил или как магма-

---

---

тическая ликвация с последующим гравитационным осаждением. Кроме взаимного расположения этих линий на *PT*-диаграмме эволюции массива для его рудоносности большое значение имеет температура в момент внедрения. Во всех предыдущих построениях мы не без основания полагали, что температура внедрения выше и критической температуры серы и температуры преимущественной раскristаллизации пород, т.е. массив в момент внедрения находится в поле *PT*-диаграммы правее обеих соответствующих прямых.

Ситуацию, в которой температура внедрения ниже температуры преимущественной раскristаллизации пород, мы рассматривать не будем, так как в этом случае речь идет уже не о магматической инъекции, а о тектонических перемещениях блоков только что раскristаллизованных пород. А вот случай, когда температура внедрения выше температуры преимущественной раскristаллизации, но ниже критической температуры серы, представляет определенный интерес. Здесь возникает своеобразная ситуация «безрудности», при которой формируются интрузивы, в которых рудная минерализация или отсутствует или представлена очень бедными рудами.

Действительно, в этом случае *PK*-ловушка срабатывает до внедрения, т.е. еще в магмоподводящей зоне. Это происходит потому, что температура внедрения ниже критической температуры серы. С другой стороны, поскольку температура внедрения выше температуры преимущественной раскristаллизации, то гравитационная отсадка образовавшейся сульфидной жидкости протекает также до внедрения в магмоподводящей зоне. Из-за совместного действия этих двух причин происходит внедрение магматического тела с низким потенциалом флюидной серы и убогой сульфидной вкрапленностью. Это, в конечном счете, и приводит к образованию безрудных массивов, в том числе – серпентинитовых, которые вполне обычны в разрезах Печенгских месторождений.

Сделав это необходимое отступление, вернемся к рассмотрению рудообразующих процессов в условиях тектонических трещин. Если мигрирующие внутри интрузива летучие сбрасывают серу лишь по мере остывания пород самого интрузива, то на выходе флюида во вмещающие породы ситуация меняется. За счет быстрого охлаждения флюидного потока во вмещающих породах происходит интенсивный сброс серы. Причем из-за сравнительно больших глубин в зоне охлаждения сбрасывается практически вся сера. Как следует из диаграммы рис. 33, на барьер водной нейтрализации и в зону образования сульфатов флюид выходит с относительным давлением паров серы порядка 0.005%. Это составляет лишь 0.1% от всего исходного потенциала серы и в 50-100 раз меньше по сравнению с аналогичным выносом при формировании малоглубинных Норильских месторождений. Таким образом в ходе эволюции интрузива 99.9% от всего исходного потенциала серы переводится в сульфидную форму и образует сульфидную минерализацию либо в пределах массива, либо по приуроченным к тектоническим нарушениям трассам выхода флюидного потока.

В результате на выходе из массива и по мере удаления от него сбрасывается практически весь оставшийся потенциал серы. Образующиеся при этом сульфидные жилы, благодаря снижению температуры рудообразования и уменьшению концентрации рудных компонентов, выносимых из массива флюидами, приобретают четко выраженную фаціальную изменчивость.

Исходя из описаний Г.И. Горбунова, халькопирит часто располагается в окончаниях сульфидных жилок и удаляется от первоисточника дальше пентландита и пирротина. За пределами рудного массива месторождения происходит постепенное уменьшение мощности жил, сами руды становятся беднее сульфидами никеля и меди и постепенно сменяются существенно колчеданной рудой с кварцем и кальцитом, не несущей медно-никелевого оруденения. На месторождении Каула медно-никелевые руды удаляются от материнского массива на глубину не более 200-250 м. Зона пирротинового оруденения прослежена до глубины 800 м от поверхности. Точно такое же явление наблюдается и по простиранию рудного тела. Здесь медно-никелевые руды выклиниваются на расстоянии 80-120 м от массива. В полости меридионального взброса дистанция удаления от материнского массива медно-никелевого оруденения еще меньше – всего лишь 40-50 м.

В зонах брекчиевидных руд количество пентландита и халькопирита в цементе брекчии постепенно убывает от центра к периферии рудных тел. На крайних флангах, при заходе тектонических зон в филлиты, сульфидный цемент состоит в основном из пирротина и пирита. В соответствии с этим на обоих флангах, а на Кауле и на глубину, происходит постепенное снижение содержания в руде никеля и меди, вплоть до практически полного их исчезновения. Кроме этого по простиранию рудных тел

количество жильных минералов постепенно возрастает от 1-2% в центре до 8-10% на флангах. При их выклинивании жильные минералы в брекчии преобладают над сульфидами.

На фланговых частях оруденелых тектонических зон, где они, отклоняясь от поверхности нижнего контакта рудоносного массива, полностью залегают в филлитах (см. рис. 27), помимо основной жилы сплошных сульфидных руд с включениями обломков кварца и филлитов в обеих ее боках имеется масса ветвящихся и пересекающихся более мелких сульфидных прожилков, а также жилы кварца и кальцита тоже с сульфидами. Между сульфидными и кварц-кальцитовыми жилами ни на одном из месторождений ни разу не наблюдались взаимные пересечения. Более того, на флангах всех месторождений отмечается постепенный переход сульфидных брекчиевидных медно-никелевых руд сначала в кварц-пирротиновую, а затем в чисто кварцевую брекчию. С нашей точки зрения переход от кварц-пирротиновой к чисто кварцевой брекчии соответствует петрографическому проявлению пересечения флюидным потоком температурных условий барьера нейтрализации и дальнейшей эволюции флюида в условиях водного конденсата.

С точки зрения классических представлений образование инъекционных жил и вкрапленного сульфидного оруденения во вмещающих породах обусловлено высокой подвижностью сульфидного расплава. Однако здесь в логике генетических построений присутствует определенное несоответствие, которое можно охарактеризовать как парадокс сульфидной подвижности. Согласно классических представлений жильообразные тела сплошных сульфидных руд образовались в результате перемещения отликвировавшихся в раннемагматическую стадию жидких сульфидных масс из придонных частей массивов в ниже располагающиеся трещинные полости, возникшие при тектонических движениях еще до момента окончательного затвердения сульфидных масс. В тот момент, когда мельчайшие трещинки проникали в зону скопления сульфидов, последние тотчас же вследствие разности внутреннего и внешнего давления устремлялись по этим трещинкам в полости крупных тектонических нарушений вдоль подошвы массивов, а также по полостям отслоения в подстилающие породы, часто с образованием брекчий с обломками вмещающих пород. А затем вновь остаточный сульфидный расплав, обогащенный медью и летучими и обладающий необычайно низкой вязкостью, проникал по мельчайшим трещинкам и порам в боковые породы, образуя промышленные инъекционные прожилково-вкрапленные руды.

Таким образом, с одной стороны, сульфидный расплав считается достаточно подвижным, чтобы перемещаться по мельчайшим трещинкам, а с другой стороны – он оказывается недостаточно подвижным для удаления от массива на сколь-либо существенное расстояние. Как отмечает

Г.И. Горбунов, тот факт, что жилы сплошных руд не удаляются далеко за пределы материнских массивов, говорит о том, что вряд ли следует преувеличивать значение подвижности, а также внутреннего давления сульфидного расплава, создаваемого летучими компонентами. Этот парадокс подвижности, как и выше рассмотренный парадокс с градиентом давления в образовании Аллареченского месторождения, легко снимается, если представления о подвижности применить не к сульфидному расплаву, а к флюидному потоку. С одной стороны газообразные соединения достаточно подвижны для перемещения и сульфидообразования по мельчайшим трещинам и полостям, с другой – флюидный поток сбрасывает всю имеющуюся серу в опреде-

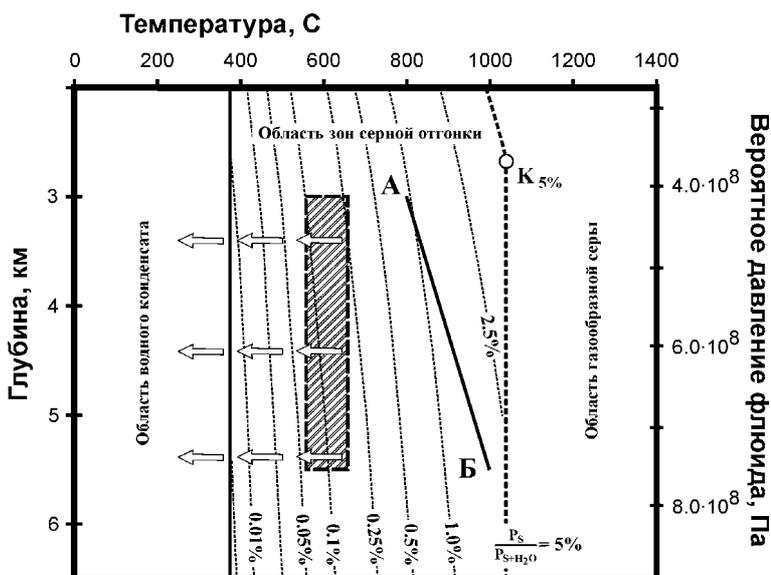


Рис. 34. Пневматолитовая стадия в эволюции обобщенного материнского интрузива Печенгских месторождений. Пояснения см. текст.

ленной температурной зоне внутри и вокруг интрузива, создавая видимость ограниченной подвижности сульфидного расплава.

Дальнейшее остывание интрузива приводит к полной раскristализации пород. В то же время интрузив по-прежнему находится в состоянии высокой флюидной активности – магматогенные летучие выделяются из раскristализованных пород, постепенно освобождаясь из пор микротрещин и межкristаллического пространства. Это состояние интрузива можно рассматривать как пневматолитовую стадию в его эволюции (рис. 34). Постепенный сброс серы и контролируемое им сульфидообразование на этой стадии продолжались, причем каждый градус снижения температуры интрузивных пород на этой стадии сопровождался уменьшением флюидного потенциала серы на 0.1-0.01% от его первоначальной величины (табл. 17).

В пневматолитовую стадию одним из основных процессов, отразившихся в минеральном составе эволюционирующих интрузивов стала начавшаяся кристаллизация сульфидного расплава. По данным Г.И. Горбунова [11], первичная кристаллизация сульфидов как в материнских породах, так и в жилах сплошных сульфидных руд протекала в интервале температур 400-600°C. Начало кристаллизации сульфидных руд во времени теснейшим образом связано с завершением кристаллизации остаточного силикатного расплава и сопровождается лишь незначительными автометаморфическими изменениями материнских пород, массовая серпентинизация которых совершается позднее.

Кристаллизация сульфидной фракции начинается с выделения идиоморфных крупных зерен пентландита первой генерации, затем выделялся никельсодержащий пирротин и последним – халькопирит, располагающийся между зернами пирротина или по периферии сульфидных агрегатов. По мере снижения температуры происходит распад твердых растворов: из никелистого пирротина выделяется пластинчатый пентландит второй генерации, из железистого халькопирита – кубанит и отчасти валлерит.

В жильных сульфидных рудах самые ранние кристаллические фазы были представлены кристаллами пироксена, магнетита и особенно пентландита. Последний нередко концентрируется вокруг включений вмещающих пород, а также выделяется в виде цепочек параллельно стенкам жилы, образуя линейно-полосчатую текстуру сплошных руд. В некоторых месторождениях (Каула, Каммикиви и др.) отчетливо наблюдались переходы таких текстур в типичные «струеобразные», которые, по мнению Г.И. Горбунова, могли возникнуть как за счет движения кристаллизующегося расплава, так и благодаря одностороннему давлению, проявленному в период кристаллизации расплава и при последующем динамометаморфизме руд.

Однако, по нашему мнению, к интерпретации подобных текстур необходимо подходить с особой осторожностью еще и потому, что сульфидные жилы в полностью или частично расплавленном состоянии представляют собой прекрасные флюидопроводники, по которым в пневматолитовую стадию осуществлялся отвод магматогенных газов из интрузивов. Поэтому «струеобразные» текстуры руд могут образовываться под воздействием струеобразного перемещения летучих при относительной неподвижности сульфидного расплава. Движение летучих сквозь сульфидный расплав как фактор, влияющий на рудообразование, Г.И. Горбунов явно недооценивает. Тем не менее его данные свидетельствуют о том, что кристаллизация сульфидного расплава протекала в присутствии летучих, на что указывает наличие в рудах железистого хлорита и карбонатов.

Преобладание в сплошных рудах Печенги петельчатых структур распада пентландита, выделяющегося на границах зерен пирротина, свидетельствует о сравнительно медленном их охлаждении,

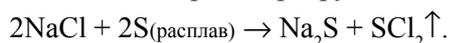
Табл. 17. Доля сброса серы в конденсатную форму в ходе эволюции обобщенного материнского интрузива Печенгских месторождений

Температура °C	Низ интрузива (5 500 м)	Центр интрузива (4 250 м)	Верх интрузива (3 000 м)
1040	51.81%	37.64%	11.65%
1040—950	19.38%	25.08%	35.53%
950—850	14.12%	18.28%	25.89%
850—750	7.84%	10.15%	14.38%
750—650	4.03%	5.21%	7.38%
650—550	1.80%	2.33%	3.30%
550—450	0.72%	0.94%	1.33%
450—350	0.24%	0.31%	0.44%

---

в результате чего пентландит успел почти полностью переместиться из пирротина к границам его зерен. Скопления сульфидного расплава, в свою очередь, служили источником дополнительного флюидного потенциала серы, обеспечивающего образование богатой метасоматической вкрапленности, тяготеющей к слоям песчанистых филлитов. Г.И. Горбунов отмечает, что кристаллизация сульфидов на поздних стадиях связана с растворением кварца и плагиоклазов породы и переотложением их в виде самостоятельных кварцевых жил с альбитом вблизи лежачего бока рудного тела. Явление выщелачивания кварца и замещения его халькопиритом и пирротином, по его мнению, свидетельствует об участии щелочей в составе остаточных рудных расплавов в виде комплексных сернистых соединений типа  $(K, Na)_2S \cdot nMS$ , где М обозначает медь, железо, никель, кобальт, платину и др.

С нашей точки зрения, существование подобных соединений в зоне сброса серы и интенсивного сульфидообразования вполне естественно. Как уже отмечалось, сера активно вытесняет галогены из галогенидов, транспортируемых газовым потоком и перехватываемых в зонах серной отгонки:



Образующиеся сульфиды щелочных металлов активно взаимодействуют как с самим серным конденсатом, так и с сульфидным расплавом, образуя отмеченные Г.И. Горбуновым комплексные соединения.

Дальнейшее понижение температуры интрузива привело к серпентинизации ультраосновных пород массива. В развитии этого процесса Г.И. Горбунов выделяет две стадии. По его данным, начальная стадия серпентинизации достаточно четко устанавливается на обоих главных породообразующих минералах – оливине и пироксене. Оливин замещается поперечно-волокнистым хризотилом с образованием характерной петельчатой микротекстуры. При этом в центре жил хризотила, рассекающих зерна оливина, отмечаются тонкие просечки из вторичного магнетита, фиксирующие положение первичной трещины. В Аллареченском месторождении начальная стадия автометаморфизма оливина выразилась также в образовании каемок и жил серпентина и иддингсита. Моноклинный пироксен частично превращается в коричневый амфибол – керсутит, который в свою очередь замещается зеленой роговой обманкой. Количественное значение продуктов начальной стадии серпентинизации не превышает 20-40% первоначального объема породы. Данную стадию серпентинизации Г.И. Горбунов рассматривает как автометаморфическую. По его мнению, данная стадия серпентинизации связана с летучими компонентами, содержащимися в материнской магме, и протекала на пневматолитовом этапе в интервале температур 500-400°C несколько позднее или одновременно с кристаллизацией сульфидов.

Стадию массовой серпентинизации перидотитов Г.И. Горбунов связывает с моментом ожигения паров воды при температуре ниже 400°C. По его мнению, эта стадия имеет региональный характер распространения и по времени приурочена к периоду трещинообразования, обусловленного тектоническими напряжениями, возникающими при остывании интрузивов. При развитии этого мощного гидротермального процесса прежде всего замещаются бесцветным мелкочешуйчатым антигоритом и изотропным серпентином реликты оливина между петлями хризотила, а также происходят новообразования антигорита и хлорита по раннему хризотилу. Хотя моноклинный пироксен по сравнению с оливином обладает большей устойчивостью, тем не менее, и в нем на данной стадии серпентинизации происходят дальнейшие изменения: за счет керсутита и зеленой роговой обманки возникают актинолит, затем тремолит и, наконец, хлорит и отчасти тальк. При этом габбро подвергаются амфиболизации и хлоритизации пироксена и деанортитизации плагиоклаза.

Что касается источника серпентинизирующих растворов, то здесь Г.И. Горбунов присоединяется к точке зрения А.Г. Бетехтина, согласно которой вода могла выделяться при дифференциации и кристаллизации скрытых на глубине магматических очагов и, возможно, даже тех очагов, магма которых послужила исходным материалом для формирования габбро-перидотитовых лакколитов. С другой стороны, серпентинизация могла быть обусловлена проникновением фреатических вод, действовавших в условиях повышенных температур на глубине.

Отмечается следующая общая тенденция: чем меньше мощность интрузива, тем интенсивнее его серпентинизация. На наш взгляд, эта тенденция может быть обусловлена действием двух различных причин. Первая из них – автометаморфическое воздействие собственных флюидов интрузива. Чем меньше мощность интрузива, тем быстрее его остывание. Чем быстрее остывание,



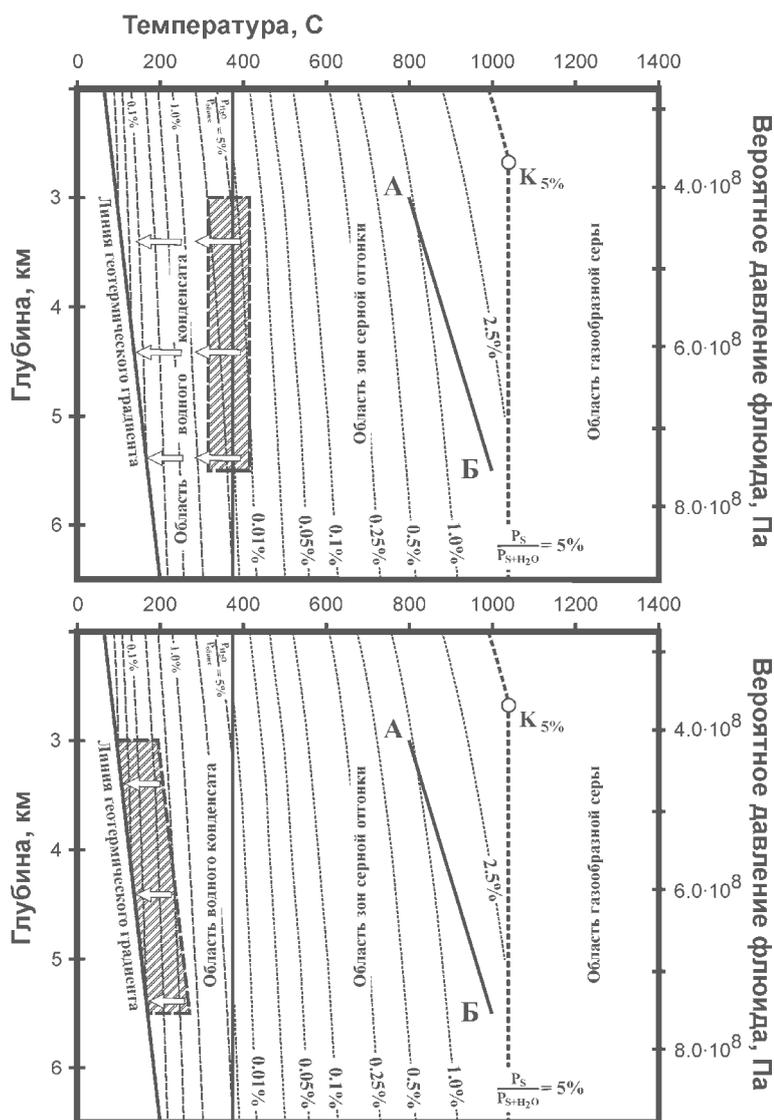


Рис. 35. Гидротермальная стадия в эволюции обобщенного материнского интрузива Печенгских месторождений – вход в зону водного конденсата (вверху) и геотермическое выравнивание (внизу). Пояснения см. текст.

ческой эволюции эндогенных флюидов, изложенной в разделе «Значение фазовых переходов “газ – жидкость” в эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов», то появление больших количеств воды, сброс двуокиси кремнезема и возрастание кислотности растворов на начальной стадии серпентинизации однозначно соответствуют пересечению породами массива барьера нейтрализации (рис. 35) и входу при температуре около  $374.15^{\circ}\text{C}^1$  в область водного конденсата с одновременным началом действия водных кислот.

Как и в случае с серой, в момент достижения породами массива критической температуры воды происходит ее массовый сброс в конденсат. Если до этого вода являлась доминирующей составляющей газовой фазы магматогенных флюидов (до 90% и более от общего давления флюида), то на линии критической температуры остаточное парциальное давление паров воды на глубине верхнего выклинивания интрузива (3 км) не может превышать 5.4% от общего давления газовой смеси. На глубине нижнего выклинивания (5.5 км) это предельное значение составляет 2.9%. Следовательно, на линии критической температуры из состава газовой фазы выводится большая часть воды. Таким образом, ловушка критической температуры для воды по сравнению с

латься более высокотемпературными образованиями по сравнению с вмещающими породами. Одна из причин, по которой концентрации сульфидного расплава могут отставать в своем остывании от вмещающих пород, это выделение скрытой теплоты кристаллизации, что создает определенный термостатирующий эффект. Кроме этого, как уже отмечалось, концентрации сульфидного расплава выполняют функции активных флюидопроводников, по которым осуществляется отвод летучих из интрузива. При перемещении газообразных летучих по сульфидному расплаву совершается механическая работа и выделяется тепло. Этот фактор газовой миграции можно рассматривать в качестве второй причины относительного термостатирования обособлений сульфидного расплава.

Таким образом, из синхронности по времени начальной стадии серпентинизации с завершающими стадиями раскристаллизации сульфидного расплава абсолютно не следует синхронность этих процессов по температурным условиям протекания. Процессы серпентинизации протекают во вмещающих породах в условиях более низких температур по сравнению с одновременными процессами завершения кристаллизации сульфидных расплавов. Если исходить из общей схемы физико-химической эволюции эндогенных флюидов, изложенной в разделе «Значение фазовых переходов “газ – жидкость” в эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов», то появление больших количеств воды, сброс двуокиси кремнезема и возрастание кислотности растворов на начальной стадии серпентинизации однозначно соответствуют пересечению породами массива барьера нейтрализации (рис. 35) и входу при температуре около  $374.15^{\circ}\text{C}^1$  в область водного конденсата с одновременным началом действия водных кислот.

<sup>1</sup> Критическая температура воды



---

Из этого описания следует, что в данном случае рудные жилы служили источником водосодержащего флюида, который на выходе в более холодные вмещающие породы сбрасывал водный конденсат, производя дополнительную серпофитизацию пород. Сульфидообразование в зоне водного конденсата отсутствовало. Напротив, здесь, скорее всего, происходило разрушение ранее существовавшей сульфидной минерализации с выносом серы и сульфидообразующих металлов. Сброс серы и сульфидообразование возобновлялись за пределами действия водного конденсата, приводя к образованию интенсивной сульфидной (халькопиритовой) вкрапленности.

Подобное перераспределение халькопирита вполне обычно. Как отмечает Г.И. Горбунов, на участках метаморфизованных руд, главным образом в зальбандах и в местах выклинивания рудных тел, в тонких отжилках сплошных сульфидов в боковых породах, вблизи послерудных тектонических трещин, большая часть раннего халькопирита растворена и вновь отложилась в виде наложенных метасоматических прожилков и реакционных каемок. Таким путем возникли целые зоны наложенного медного оруденения в богатых вкрапленных рудах вблизи подошвы рудных тел почти на всех месторождениях района.

Рассмотренная ситуация показывает, что сульфидообразование могло протекать и на стадии интенсивной серпентинизации. Однако для наиболее ранних сульфидных обособлений кристаллизация сульфидной жидкости к моменту серпентинизации вмещающих пород уже завершилась. Наступило температурное выравнивание сульфидных обособлений с породами интрузива. В этом случае сульфидные руды сами становятся объектами вторичных преобразований под воздействием эволюционирующих постмагматических флюидов. О наиболее ранних стадиях этого процесса весьма определенно свидетельствует явление образования вторичного магнетита метасоматическим путем по трещинам в пирротине и пентландите, во времени синхронное с образованием каемок и жилок поперечноволоконистого хризотила в оливине (начальная стадия серпентинизации). На наличие тесной генетической связи вторичного магнетита с серпентинизацией указывает также факт образования серпентиновых разделительных просечек в центре магнетитовых жилок. Кроме того, вторичный магнетит окружает большую часть ликвационных сульфидных выделений, включая шпиры, нередко развивается в виде губчатых агрегатов внутри пирротиновой массы.

Образование вторичного магнетита за счет разложения в основном пирротина и менее – пентландита знаменует начало процесса рудного метасоматоза сульфидных медно-никелевых руд. В тесной ассоциации с вторичным магнетитом находятся макинавит и виоларит, возникающие метасоматическим путем по пентландиту, а также борнит, развивающийся за счет халькопирита в беспирротиновых сульфидных медно-никелевых рудах месторождения Киерджипор. Замещение сульфидов железа и никеля окислом железа – магнетитом, пентландита – виоларитом и макинавитом и халькопирита – борнитом при полном отсутствии самостоятельных сульфидов железа, по мнению Г.И. Горбунова, указывает на повышение парциального давления кислорода на данной стадии минералообразования и на возросшую кислотность послемагматических растворов. Все это хорошо соответствует нашей схеме общей эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов, а именно, пересечению породами интрузива условий барьера нейтрализации и их входу в область действия водного конденсата с одновременным повышением его кислотности.

Метасоматические процессы, протекавшие на этой стадии, обусловили перекристаллизацию сульфидов и переработку всей массы вкрапленной руды в целом с изменением минерального и химического состава. Особенностью метасоматического процесса является образование рудных псевдоморфоз по оливину и пироксену с одновременным или почти одновременным замещением сидеронитового сульфидного цемента хлоритом и актинолитом – вплоть до образования своеобразных негативных структур, когда силикаты и сульфиды меняются местами.

Особенно интенсивные метасоматические преобразования отмечаются на участках богатых вкрапленных руд в придонных частях интрузивов. Здесь, как отмечает Г.И. Горбунов, взаимные отношения между сульфидами и силикатами настолько многообразны и сложны, что порой невозможно определить, какие минералы растворялись в первую очередь, а какие во вторую; что являлось причиной, а что следствием в этом процессе. Совершенно отчетливо устанавливается чрезвычайно большая подвижность сульфидов на протяжении всего процесса и способность их к замещению прежде всего оливином, а затем моноклинного пироксена.

---

---

По мере развития гидротермального процесса в сторону понижения температуры минеральные ассоциации пневматолито-гидротермального этапа, а также инъекционные сплошные сульфидные руды, становятся неустойчивыми и в зависимости от степени поступления и химизма метаморфизирующих растворов претерпевают дальнейшие изменения. Наряду с крупными разрывными нарушениями гидротермальные изменения часто связаны с безамплитудными зонами дробления.

В стадию гидротермального метаморфизма, тесно связанного с трещинообразованием, происходит амфиболизация, хлоритизация, оталькование и карбонатизация оруденелых ультраосновных пород. Этот процесс происходит по мере насыщения метаморфизирующих растворов углекислотой и характеризуется выносом окиси магния и обогащением кремнеземом. Тремолит, хлорит, тальк и карбонаты замещают как реликты оливина и пироксена, так и гидросиликаты, возникшие при автометаморфизме и серпентинизации пород. Во вкрапленных рудах отмечается локальное переотложение сульфидов с перегруппировкой вещества под действием сил кристаллизации. Сульфиды выделяются вдоль плоскостей спайности вторичных минералов: биотита, амфибола и талька, нередко в тесных сростаниях с пластинчатым хлоритом и тремолитом. В зонах расщепления сульфиды концентрируются в виде удлиненных по сланцеватости агрегатов.

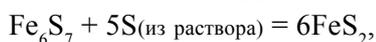
К числу новообразований, связанных с гидротермальным метаморфизмом вкрапленных сульфидных руд, относится образование концентрически-зональных оолитов, состоящих из аморфного серпентина, хлорита и кальцита с включениями мелких зональных сферолитов сульфидов и магнетита.

Перекристаллизация вкрапленных сульфидных руд в связи с гидротермальным метаморфизмом сопровождается образованием сети наложенных сульфидных, сульфидно-карбонатных, сульфидно-магнетитовых и сульфидно-серпофитовых жил, которые пересекают более ранние метасоматические жилы. Среди сульфидов в них преобладает халькопирит, с которым ассоциируют пирит, арсениды, борнит, макинавит, платиноиды, сфалерит и галенит. Фациальные изменения минерального состава по простиранию жил могут свидетельствовать о постепенном раскрытии и выполнении трещин по мере того, как изменяющиеся по составу отлагающихся минералов растворы проникали все дальше и дальше, формируя новые части жил, или выполняли секущие трещины и ответвления. Эту точку зрения высказывает Г.И. Горбунов. По нашему мнению, подобная зональность может возникать за счет локальных вариаций *PT*-условий по простиранию трещины. Перемещающийся по трещине флюид эволюционирует в соответствии с меняющимися *PT*-условиями. Эта эволюция, в свою очередь находит отражение в смене состава минеральных новообразований в пределах трещины.

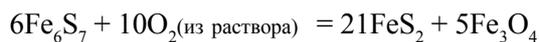
По данным Г.И. Горбунова, в процессе метаморфизма в сплошных сульфидных и брекчиевидных рудах происходят дальнейшие полиморфные превращения и, в ряде случаев, существенные изменения минерального и химического состава. Широко развито явление дисульфидизации пирротина и отчасти пентландита и халькопирита с образованием пирита и магнетита. Этот процесс сопровождается переотложением халькопирита, новообразованиями виоларита, нередко сидерита, борнита, макинавита и выделением таких жильных минералов, как серпентин, хлорит, кальцит, доломит и реже ильваит.

В процессе метаморфизма на месте обычной парагенетической ассоциации пирротин + пентландит + халькопирит возникает новая, по времени образования более поздняя, парагенетическая группировка совместно образовавшихся рудных минералов: пирит + магнетит (вторичный) + сидерит + виоларит + макинавит + халькопирит (переотложенный) + борнит. Эта группировка выделяется в виде прожилков и метасоматических образований в сульфидной массе. Необходимо подчеркнуть, что главное количество пирита, магнетита и сидерита возникло за счет пирротина. В рудах Аллареченского месторождения широко распространено также явление замещения пентландита пиритом и магнетитом.

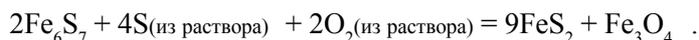
Пирит, являющийся наиболее богатым серой сульфидом железа, может возникнуть, по мнению Г.И. Горбунова, за счет пирротина как в условиях повышенной концентрации серы в растворах по схеме



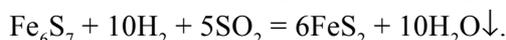
так и в более окислительных условиях, но уже совместно с магнетитом –



или же при одновременном повышении концентрации и серы и кислорода –



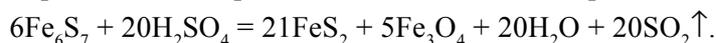
Если исходить из нашей модели геохимической эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов, то протекание первой из трех вышеперечисленных реакций наиболее вероятно в момент пересечения флюидом барьера водной нейтрализации и выхода его в область формирования водных кислот. При этом дисульфидизация возможна благодаря прямой конденсации серы из флюидного потока в ходе реакций ее образования, например,



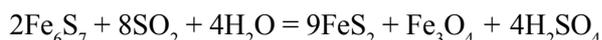
Этой реакции способствует ее протекание в зоне водной конденсации. Кроме этого соответствующий сброс серы возможен при образовании серной кислоты в ходе поглощения водным конденсатом диоксида серы и протекающей при этом реакции диспропорционирования:



Вторая из реакций Горбунова протекает уже на пике волны кислотности за счет действия самой серной кислоты при ее максимальной концентрации:

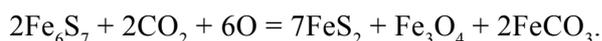


Третья реакция протекает вне пика кислотности, т.е. на стадиях нарастания или спада волны кислотности. Она связана с одновременно протекающими процессами образования серной кислоты (поглощение водным конденсатом диоксида серы и его диспропорционирование) и ее частичном разрушении (взаимодействие с пирротинном):



С проявлением в эволюционирующих постмагматических флюидах волны кислотности при их взаимодействии с сульфидами связано образование виоларита по пентландиту и борнита по халькопириту.

Наконец, как отмечает Г.И. Горбунов, в наиболее сильно метаморфизованных брекчиевидных рудах на крайних флангах рудных тел к числу новообразований добавляется сидерит, свидетельствующий о том, что в конечную стадию минералообразования в химических реакциях принимала участие также и углекислота. Разложение пирротина в данных условиях, по его мнению, могло идти по следующей схеме:



Поскольку в данной ситуации углекислота формально оказывается наиболее сильным кислотообразующим соединением, то можно считать, что в данном состоянии флюид прошел через стадию нейтрализации более сильных водных кислот. Наиболее вероятным поставщиком кислорода в этой ситуации является, скорее всего, сам водный конденсат:



Кроме этого, как отмечает Г.И. Горбунов, повышением химической активности метаморфизирующих гидротермальных растворов, насыщенных углекислотой, в условиях более низких температур и давлений обусловлено выделение в брекчиевидных рудах, залегающих среди филлитов, небольших количеств жильного кварца и альбита наряду с карбонатами.

В целом метаморфические преобразования как сульфидных обособлений, так и пород интрузива соответствуют общей тенденции эволюции постмагматических флюидов в низкотемпературной области: выход из области щелочного режима на барьер водной нейтрализации, образование волны кислотности, ее нейтрализация и повышение роли углекислоты. Эта тенденция прекрасно вписывается в общую теоретическую схему эволюции эндогенных флюидов (см. раздел «Значение фазовых переходов “газ – жидкость” в эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов»). В то же время детальные наблюдения Г.И. Горбунова позволяют в значительной степени конкретизировать вещественные проявления этой схемы на примере метаморфической эволюции Печенгских месторождений и их материнских интрузивов. Прежде всего необходимо отметить следующее из описаний Г.И. Горбунова полное отсутствие в вещественном составе руд и вмеща-

---

ющих пород собственно самородной серы – то незначительное количество серы, которое в составе флюида достигает барьера нейтрализации, полностью поглощается в процессе дисульфидизации пирротина. Образующийся при этом пирит оказывается более устойчивым по отношению к метаморфизирующему воздействию флюидов.

Завершая рассмотрение эволюции сульфидных руд Печенгских месторождений и их материнских интрузивов, следует отметить проявления динамометаморфизма. По данным Г.И. Горбунова, динамическим воздействиям и перекристаллизации подвержены не только брекчиевидные и сплошные сульфидные руды, но и вкрапленные руды в материнских породах вблизи тектонических нарушений. Под действием интенсивного ориентированного давления и высокой температуры в первичных сульфидных рудах происходит дробление, смятие и перекристаллизация минеральных агрегатов, в результате чего в них образуются вторичные текстуры: брекчиевидная, сланцеватая, плейчатая, полосчатая и др. Метаморфическая полосчатость в отличие от первичной сопровождается катаклизмом, пластической деформацией или переотложением рудных минералов с преобразованием изометрической формы в удлиненную или линзовидную.

Перекристаллизации в первую очередь подвергаются халькопирит, затем пирротин. Крупнозернистые массивные руды перекристаллизуются в тонкозернистые массы того же состава, а вкрапленные руды в серпентинитах с реликтовой пойкилитовой структурой – в амфибол-хлоритовые оталькованные породы со сланцеватой текстурой и линзовидной перекристаллизованной вкрапленностью. При этом в пирротине разрушались структуры распада твердого раствора и он полностью очищался от включений пентландита. Во вкрапленных рудах осуществлялась перегруппировка сульфидов в удлиненные линзовидные скопления и полное их очищение от вростков хлорита. Отсутствие структур распада в перекристаллизованных рудах указывает на относительно невысокую температуру процесса динамометаморфизма.

## Выводы

Обобщая все вышесказанное, можно утверждать, что условия образования рассмотренных выше сульфидных месторождений отличались от Норильских месторождений двумя особенностями. Первой из них является более напряженный тектонический режим образования месторождений. Эта особенность их формирования имела следующие последствия:

1. Автономизация материнских интрузивов на ранних стадиях их эволюции, т.е. пережим магмоподводящих каналов и изоляция интрузивов от зоны магматического питания.
2. Интенсивное трещинообразование на стадии преимущественной раскристаллизации интрузивов. Если флюидный поток в материнских интрузивах Норильских месторождений был вынужден распространяться в преимущественно раскристаллизованных породах, осуществляя их частичное плавление и (или) перекристаллизацию, то в случае материнских интрузивов Печенгских месторождений, сразу после преимущественной раскристаллизации пород, благодаря тектоническим напряжениям возникают нарушения, являющиеся удобными путями для отвода избыточных летучих. Контролирующие флюидный поток тектонические зоны по мере падения температуры становились одновременно и зонами интенсивного сульфидообразования.
3. Напряженный тектонический режим обусловил широкое развитие проявлений динамометаморфизма на финальных стадиях эволюции сульфидных месторождений.

Второй особенностью, отличающей условия образования рассматриваемых месторождений по сравнению с Норильскими является большая глубина, на которой происходило развитие рудообразующих процессов. При относительном давлении паров серы на уровне 5% и 5-кратном превышении общего флюидного давления его литостатического эквивалента критическая точка серы находится на глубине 2.65 км. В этом случае остывание интрузива до критической температуры серы приводит к его входу в область зон серной отгонки на больших глубинах по сравнению с позицией критической точки. Здесь стадия массового сульфидообразования имеет характерную особенность – по направлению к нижнему замыканию интрузивов интенсивность сульфидообразования существенно возрастает (в нашем примере с обобщенным интрузивом – с 12 до 52% от всего имеющего в составе флюида потенциала серы, т.е. более чем

---

в 4 раза). Эту своеобразную ситуацию можно рассматривать как рудную ловушку (*PK*-ловушку), представляющую собой комбинацию рассмотренных ранее барической рудной ловушки (*P*-ловушки) и ловушки критической температуры (*K*-ловушки).

Характер сульфидного оруденения рассмотренных месторождений во многом определяется взаимным соотношением температуры внедрения интрузива  $T_v$ , температуры преимущественной раскristаллизации его пород  $T_p$  и критической температуры серы  $T_k$ . Здесь возможны следующие варианты:

1. Классический ликвационный вариант –  $T_v > T_k > T_p$ . Непосредственно после внедрения интрузив находится в состоянии, в котором возможна гравитационная дифференциация его вещества. В момент охлаждения до критической температуры серы происходит мгновенный сброс существенной ее части из состава флюида, вызывающий интенсивное сульфидообразование, т.е. срабатывает рудная *PK*-ловушка. Данную стадию массового сульфидообразования, протекающую непосредственно в магматическом расплаве и приводящую к образованию несмешиваемой с силикатным расплавом сульфидной жидкости, вполне можно рассматривать как ликвационную. Образовавшись, выделения сульфидной жидкости активно включаются в гравитационную дифференциацию массива. Обладая высокой плотностью, очень мобильные обособления сульфидной жидкости опережают по скорости осаждения силикатные кристаллические фазы. Жильное сульфидообразование начинается с охлаждения интрузива до температуры преимущественной раскristаллизации пород. Это наиболее распространенный вариант развития рудоносных печенгских интрузивов.
2. Аллареченский вариант –  $T_v > T_p > T_k$ . В этом случае на линию критической температуры (в зону действия *PK*-ловушки) материнский интрузив входит уже в состоянии преимущественной раскristаллизации. В этом случае тектонические нарушения обеспечивают возможность отвода высокотемпературных летучих до входа интрузива в зону действия *PK*-ловушки. Поэтому первоначально и наиболее интенсивно процессы сброса серы и сульфидообразования протекают на участках выхода летучих по зоне разлома во вмещающие породы (*T*-ловушки). Лишь после охлаждения массива до критической температуры серы за счет остаточных флюидов происходит формирование вкрапленного сульфидного оруденения по всему объему интрузива за счет действия *PK*-ловушки. При этом дополнительное обогащение придонных частей массива за счет гравитационного осаждения сульфидной жидкости невозможно.
3. Вариант безрудных интрузивов –  $T_k > T_v > T_p$ . В случае, когда температура внедрения выше температуры преимущественной раскristаллизации, но ниже критической температуры серы, возникает своеобразная ситуация «безрудности». Ей соответствует формирование интрузивов, в которых рудная минерализация или отсутствует или представлена очень бедными рудами. В этом случае *PK*-ловушка срабатывает до внедрения, т.е. еще в магмоподводящей зоне. Это происходит потому, что температура внедрения ниже критической температуры серы. С другой стороны, поскольку температура внедрения выше температуры преимущественной раскristаллизации, то гравитационная отсадка образовавшейся сульфидной жидкости также протекает еще в магмоподводящей зоне. Из-за совместного действия этих двух причин происходит внедрение магматического тела с низким потенциалом серы и убогой сульфидной вкрапленностью. Это и приводит к образованию безрудных массивов, в том числе – серпентинитовых, которые вполне обычны в разрезах Печенгских месторождений.
4. Варианты тектонического внедрения ( $T_p > T_v$ ). Ситуацию, в которой температура внедрения ниже температуры преимущественной раскristаллизации пород, мы не рассматриваем, так как в этом случае речь идет уже не о магматической инъекции, а о тектонических перемещениях блоков только что раскristаллизованных пород.

После массового сброса серы на линии ее критической температуры дальнейшее сульфидообразование протекает из остаточных магматогенных флюидов по мере их охлаждения. При этом большую роль играют тектонические трещины, выполненные сульфидным расплавом. С одной стороны, они являются путями миграции и отвода за пределы массива газообразных

---

---

соединений, а следовательно и зонами продолжающегося сульфидообразования. С другой стороны, скопления сульфидного расплава служат источником дополнительного флюидного потенциала серы, обеспечивающего образование богатой метасоматической вкрапленности как в материнских, так и во вмещающих породах.

При дальнейшем снижении температуры в материнских породах и сульфидных обособлениях четко фиксируется эволюция флюидного режима, связанная с выходом флюидов на барьер нейтрализации, формированием волны кислотности и ее последующей нейтрализацией с повышением значения углекислоты на завершающих стадиях эволюции. В минеральном составе материнских пород эта эволюция прослеживается в последовательной смене стадий их серпентинизации. При этом стадия начальной серпентинизации соответствует выходу флюидов на барьер нейтрализации, стадия массовой серпентинизации соответствует массовому сбросу конденсатной воды с формированием и нейтрализацией волны кислотности, и на завершающей стадии серпентинизации происходит образование тальк-карбонатной минерализации и формирование кальцитовых и тальк-кальцитовых жил.

В составе сульфидных руд эволюция флюидного режима отражается в процессе дисульфидизации пирротина с образованием пирита на стадии выхода флюидного режима на барьер нейтрализации. Пик волны кислотности соответствует образованию по пирротину вторичного магнетита. Одновременное протекание дисульфидизации и образование вторичного магнетита соответствует стадии нарастания или спада волны кислотности. С проявлением в эволюционирующих постмагматических флюидах волны кислотности при их взаимодействии с сульфидами связано образование виоларита по пентландиту и борнита по халькопириту. Наконец, в последнюю стадию минералообразования к числу новообразований добавляется сидерит, свидетельствующий о том, что на данной стадии минералообразования в химических реакциях принимает участие также и углекислота.

В целом эволюция материнских пород и рудообразующих процессов хорошо соответствует общей тенденции к постепенному остыванию материнского интрузива. Тот факт, что процесс остывания интрузива является непрерывным не позволяет нам согласиться с мнением Г.И. Горбунова, подразделявшего длительный регрессивный процесс формирования сульфидных медно-никелевых месторождений на этапы и стадии минерализации, отделенные друг от друга значительными промежутками времени и тектоническими подвижками. Скорее всего, процессы преобразования материнских пород и сульфидных обособлений протекали непрерывно, но в эпохи раскрытия трещин минеральные новообразования получали дополнительное пространство для заполнения, тогда как в остальное время они рассредоточивались по всему объему пород. Следовательно, дискретность минералообразования – явление кажущееся и возникающее благодаря дискретности трещинообразования на том или ином участке интрузива. Более того, хотя дискретность тектонической активности и весьма вероятна, но, строго говоря, из дискретности трещинообразования на том или ином участке интрузива еще не следует подобная дискретность для массива в целом.

Таким образом, имеющиеся материалы по Аллареченскому и Печенгским месторождениям хорошо согласуются с концепцией серного перехвата. С другой стороны, наблюдения, описания и выводы Г.И. Горбунова [11, 61, 75] позволяют подтвердить общую схему эволюции эндогенных флюидов (см. раздел «Значение фазовых переходов “газ – жидкость” в эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов») и существенно конкретизировать вещественные проявления этой эволюции на примере руд и материнских интрузивов данных месторождений.

---

## Глава 4. Генезис сульфидных лав коматиитовых ассоциаций

Как мы уже отмечали ранее, для ультраосновных расплавов возможные зоны серной отгонки оторваны от температурной области соответствующих магм (см. рис. 13 на стр. 64). В результате сброс серы из флюида, генерируемого ультраосновным массивом, возможен или на выходе из массива, или при быстром остывании последнего. Поскольку ультраосновные расплавы обладают наиболее высоким серным потенциалом, то для генерации промышленно значимых сульфидных месторождений вполне достаточно сравнительно небольших (по объему) интрузивов. С другой стороны, критическая точка для парциальных давлений серы, соответствующих ультраосновным расплавам, максимально приближена к земной поверхности. Поэтому массовый сброс серы и, соответственно, массовое сульфидообразование возможны в условиях сравнительно малых глубин при охлаждении флюида ниже 1040°C. Другими словами, для сульфидообразования в связи с ультраосновными расплавами значение ловушки критической температуры повышается, однако эта ловушка срабатывает уже после практически полной раскристаллизации ультраосновных интрузивов. Рассмотрим особенности сульфидообразования в ассоциации с ультраосновными интрузивами более подробно на примере сульфидных месторождений коматиитовых ассоциаций.

По определению [70], коматиит – собирательное название комплекса древних вулканических ультрамафит-мафитовых пород, слагающих основание разреза архейских зеленокаменных поясов в ряде кратонов (Ю. Африка, Канада, Австралия). Коматиитовые серии состоят из отдельных лавовых потоков, мощных дифференцированных покровов и расслоенных силлов, отдельные члены в которых варьируют по составу от перидотитов до андезитов. Подошва расслоенных членов серии часто образована высокомагнезиальными оливиновыми кумулятами (89-94% форстеритовой молекулы). Выше по разрезу залегают последовательно сменяющие друг друга существенно оливиновые, пироксеновые и пироксен-плаггиоклазовые лавы, в общем соответствующие перидотитовым, пироксенитовым и базальтовым коматиитам. Сильно варьирующий минеральный состав коматиитов отражается на химизме: содержание большинства породообразующих окислов в разных членах серии изменяется в широких пределах. В то же время общими для всех коматиитов являются пониженные в сравнении с аналогичными по минеральному составу, но залегающими в иной геолого-тектонической обстановке породами, железистость, щелочность, глиноземистость, титанистость и повышенная известковистость. Впоследствии было введено более четкое определение коматиитов исходя из их химического состава [48]. Собственно к коматиитам были отнесены вулканические породы – лавы или вулканокласты с содержанием  $MgO > 18\%$ . Для пород с меньшим содержанием  $MgO$  стал использоваться термин коматиитовый базальт. Наиболее характерным признаком коматиитовых лав, отличающим их от любых других сходных вулкаников, является структура пород. Коматиитовые вулканики афировые и обладают структурой спинифекс. Последняя известна как структура «птичьих следов» и определяется развитием небольших скелетных, дендритовидных, резко удлинённых микролитов и кристаллов оливина и (или) клинопироксена, находящихся в сложных боковых срастаниях и погруженных в стекловатую или девитрифицированную основную массу. Спинифекс-структура особенно хорошо проявлена в верхних частях лавовых потоков, а так же по периферии мелких интрузивных (субвулканических) тел. Считается, что ее возникновение обусловлено очень быстрым остыванием пород, вызывающим быстрый рост минералов от кровли внутрь потока. На одной и той же площади обычно развиты как экструзивные, так и интрузивные разновидности коматиитовых пород, иногда с преобладанием первых, а иногда с преобладанием вторых, часто в виде крупных линз массивного дунита.

Ультраосновные породы докембрийских зеленокаменных поясов важны в практическом отношении, поскольку с ними связаны крупнейшие месторождения сульфидно-никелевых руд. По оценкам А. Налдретта и Л. Кабри, с коматиитовым магматизмом связано около половины мировых запасов никеля. Отмечается тяготение месторождений к зеленокаменным поясам позднего архея с возрастом 2.7-2.9 млрд лет.

Среди сульфидных месторождений в докембрийских зеленокаменных поясах, связанных с коматиитами, Налдретт [66] выделяет три группы:

1. Рудные тела, встречающиеся в основании ультрамафических потоков, как правило, небольшие (от 1 до 5 млн *t*), но высокосортные (1.5-3.5% Ni). Примерами их являются месторождения района Камбалда и купола Уиджимулта в Западной Австралии, месторождение Дамба-Силвейн в Зимбабве и рудники Лангмуир и Марбридж пояса Абитиби в Канаде.
2. Месторождения среднего размера (от 10 до 40 млн *t*), довольно высокосортные (1.5-2.5% Ni), локализованные в основании интрузивных тел, которые во многих случаях, как думают, связаны с коматиитовым вулканизмом, возможно являясь подводными каналами вулканов. Типичными представителями этого класса являются месторождения протерозойского зеленокаменного пояса Кейп-Смит – Уакехам-Бей в Унгаве, Канада. С некоторой долей сомнения к этой же группе Налдретт относит месторождение Персиверанс в Западной Австралии и месторождение никелевого пояса Манитобы в Канаде.
3. Очень крупные месторождения (от 100 до 250 млн *t*) низкосортных (0.6% Ni) тонко вкрапленных сульфидных руд в линзах дунита, которые интерпретируются как интрузивные силлоподобные подводные тела коматиитового вулканизма. Примерами этих месторождений являются месторождения Сикс-Майл и Маунт-Кейт около Якабинди в Западной Австралии и никелевое месторождение Дьюмонт в Квебеке.

Из вышеперечисленных групп ниже мы подробно рассмотрим лишь месторождения первой группы как наиболее характерные для сульфидообразования в связи с ультраосновным вулканизмом. Субвулканические месторождения второй и третьей групп можно рассматривать как промежуточные между вулканогенными месторождениями первой группы и рассмотренными в предыдущих главах магматическими сульфидными месторождениями.

## Месторождения района Камбалда

Наиболее детально изученными месторождениями группы 1 являются месторождения района Камбалда в Западной Австралии. Купол Камбалда [73] имеет размеры примерно 3 на 7 км (рис. 36). По своей длинной оси он погружается в северо-северо-западном и юго-юго-восточном направлениях под углами 20-25°, а на флангах – под углом около 40°. На флангах купола выявлено заметное увеличение крутизны погружения базального контакта ультрабазитов.

**Разрез пород** является согласно слоистым, а его мощность превышает 3000 м. Нижнюю часть разреза (рис. 37) составляют базальты лежачего бока, опробованные до глубины почти 1700 м. В них доминируют тонкозернистые массивные метабазальты, не обнаруживающие заметных вариаций состава. Обычны быстро выклинивающиеся по простиранию горизонты подушечных лав и лавовых брекчий с мощностью, как правило, не более 15 м. Миндалекаменные разновидности редки. Более крупнозернистые горизонты достигают мощности 50 м.

Выше по разрезу расположена толща ультраосновных пород мощностью от 240 м до более чем 600 м. Сульфидное оруденение приурочено именно к этой толще, и поэтому она более подробно будет рассмотрена ниже.

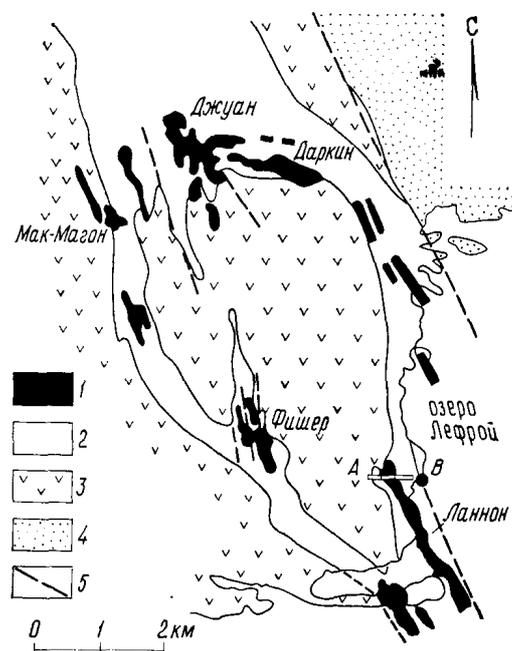


Рис. 36. Упрощенная карта купола Камбалда по Налдретту [66]. Интрузивные образования для простоты не показаны. Контуры рудных тел спроецированы на дневную поверхность.

1 – рудные тела, 2 – ультрамафические потоки, 3 – базальты, 4 – осадки, 5 – сбросы.

Ультраосновную толщу перекрывают две формации metabазальтов. Нижние metabазальты имеют мощность 80-100 м и обнаруживают резкий нижний контакт с ультраосновной толщей. Они характеризуются частым чередованием разновидностей среднего состава вариолитовой структуры мощностью обычно менее 1 м с массивными metabазальтами. На поверхностях раздела этих двух типов пород обычно наблюдаются глазки ранее образованной породы в образованной позднее. Присутствуют интервалы, обогащенные магнием. Нижние metabазальты отделены от верхних пачкой черных графитистых пиритсодержащих сланцев мощностью 1-10 м. В свою очередь верхние metabазальты имеют мощность более 200 м и целиком состоят из массивных тонкозернистых метатолцитов.

Все члены стратиграфического разреза прорываются интрузивами кислого и основного состава. Значительная доля площади распространения интрузивов занята натриевыми гранитами. Кроме них присутствуют натриевые риолитовые порфиры. Они обнаруживают зоны закалки в контактах с интрузивами гранитов и дацитов. Интрузивные дайки и силлы среднего состава являются обычными, но менее распространенными и обладающими меньшей мощностью по сравнению с ассоциирующими натриевыми риолитовыми порфирами. Изредка встречаются тонкие неизменные долеритовые дайки. Они обнаруживают резкие, закаленные контакты с вмещающими metabазальтами лежачего бока. На контакте с ультраосновными породами интрузивы натриевых гранитов, натриевых риолитовых порфир и дацитов окружены чехлами интенсивного изменения мощностью до 0.5 м.

**Ультраосновные породы** Камбалды обогащены магнием – большинство из них в пересчете на сухой остаток содержит 22-44% MgO. Вверх по разрезу ультраосновной толщи наблюдается

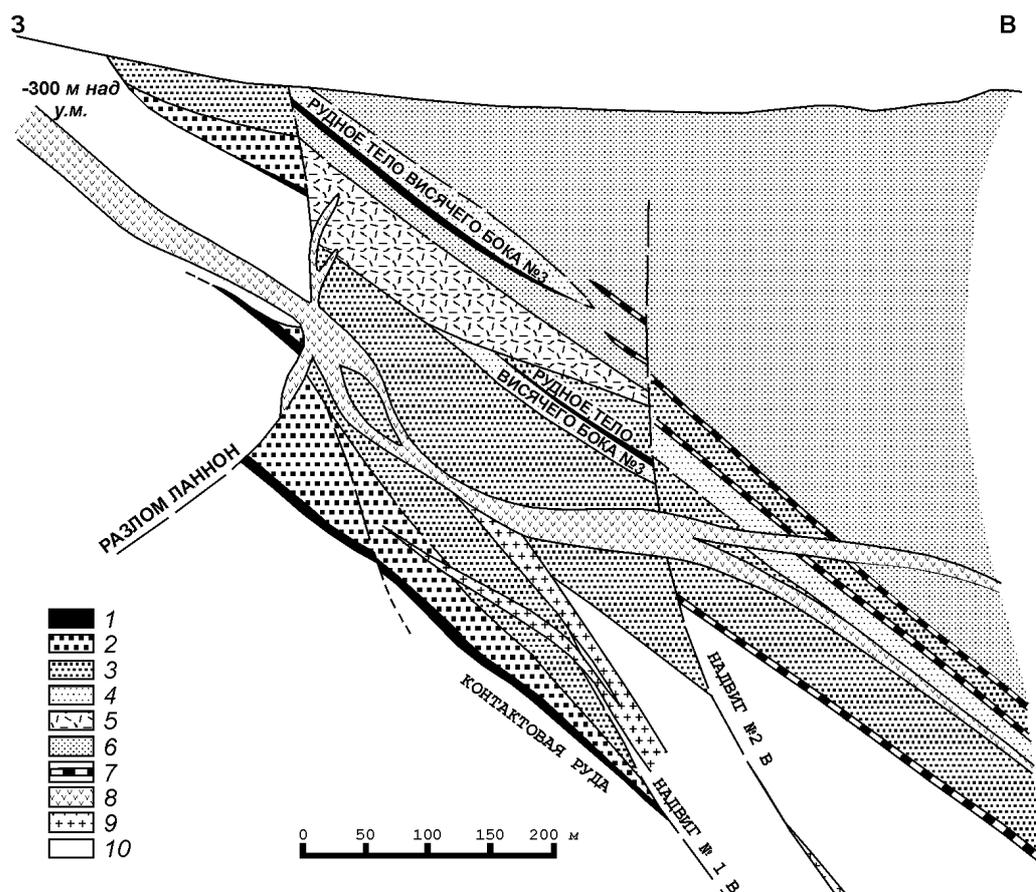


Рис. 37. Обобщенный широтный разрез купола Камбалда на участке рудной залежи Ланнон [73].

1 – никелевые сульфидные руды; 2 – зона бедной рассеянной вкрапленности сульфидов; 3 – оливиновые метаперидотиты; 4 – метаперидотиты; 5 – метапикриты; 6 – маломощные пласты сложного состава; 7 – недифференцированные осадочные породы; 8 – натриевые риолитовые порфиры; 9 – интрузивы дацитового состава; 10 – базальты лежачего бока.

общее уменьшение содержания MgO и увеличение содержаний CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти тренды находят свое выражение в увеличении доли тальк-хлорит-карбонатных и тремолит-хлоритовых пород в верхней половине толщи. Более магнезиальные тальк-карбонатные (магнезит) и серпентиновые породы обычно встречаются в направлении основания толщи. Серпентиновые породы заметно выделяются в нижней части разреза, а также занимают обширные пространства на восточном фланге купола. Большинство из них содержит свыше 38% MgO и обнаруживает единственную серпентиновую фазу – антигорит.

Многие структуры этих пород идентичны первичным магматическим структурам менее измененных архейских ультраосновных пород. Сохранившиеся первичные минералы ограничены лишь немногими находками форстеритового оливина (Fo<sub>93-95</sub>) в серпентиновых породах. Большинство этих оливиновых зерен изометрично и имеет диаметр менее 1 мм. Повсеместное изучение структур в Камбалде свидетельствует о том, что это была обычная форма первичного несkeletalного оливина.

Тремолит-хлоритовые породы называются метапикритами из-за существенного количества в них нормативного плагиоклаза и близости содержаний главных химических компонентов. Переход от тремолит-хлорит-талковой к тальк-хлорит-(тремолитовой) ассоциации соответствует приблизительно 28% MgO. Породы с более высоким содержанием MgO называются метаперидотитами. Породы, содержащие более 34% MgO, называются оливиновыми метаперидотитами. Метапикриты и метаперидотиты доминируют в верхней части разреза, а оливиновые метаперидотиты формируют основной объем его нижней части.

Ультраосновная толща состоит из многочисленных литологических единиц, которые различаются по присутствию закаленных контактов, особенностям структуры, заметным изменениям состава на границах подразделений, тренду состава и обычному присутствию тонкой полоски ультраосновной брекчии на поверхностях раздела. Большинство литологических единиц имеет мощность 0.3-7 м, и их называют тонкими пластами; они преобладают в верхней части толщи, составляя от половины до двух третей ее объема. Содержание MgO в тонких пластах редко превышает 32%, а их обычный минеральный состав ограничен тремолит-хлоритовой, тальк-хлорит-карбонатной и переходными между ними минеральными ассоциациями. Мощность толстых пластов обычно изменяется от 10 до 30 м. Они формируют нижнюю часть толщи, а отдельные их представители наблюдаются в верхней части. Содержание MgO в толстых пластах может перекрывать почти весь диапазон, отмеченный в толще (23-44% MgO). Характерная особенность всех толстых пластов и большинства тонких пластов – заметная дифференциация, связанная с увеличением вниз содержания MgO.

Для распознавания пластов существенным является присутствие структур спинифекс. Большая часть литологических единиц, зарегистрированных на участке залежи Ланнон, обнаруживает беспорядочные и (или) пучкообразные структуры спинифекс. Участки кристаллов вытянутой пластинчатой формы обычно измеряются сантиметрами, однако в подземных выработках они иногда достигают 1 м.

На рис. 38 показан тонкий пласт с участка залежи Ланнон, характеризующийся структурами спинифекс. Верхний интервал (до 15 см длиной) сложен афанитовыми до тонкозернистыми метапикритами, обычно слабо брекчированными, с развитием тонких хлоритовых и хлорит-карбонат-талковых жил, ограничивающих угловатые облом-

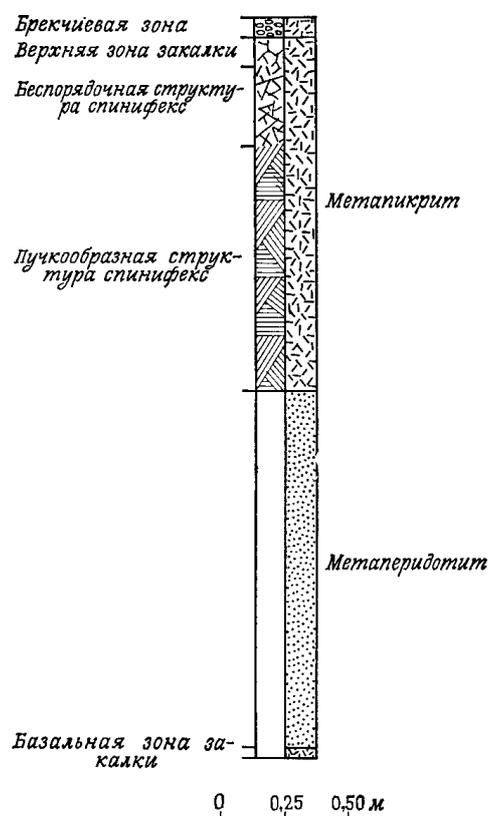


Рис. 38. Диаграмма, иллюстрирующая распределение структур в сечении тонкого пласта на участке рудной залежи Ланнон [73].

---

ки до 5 см в поперечнике. По направлению вниз увеличиваются размеры зерен, и тонкозернистые метапикриты постепенно переходят в структурно оформленные метапикриты с первым появлением беспорядочной структуры спинифекс. Первоначальные вытянутые кристаллические формы могут быть менее 5 мм в длину, но по направлению вниз их размер увеличивается, достигая 2.5 см через интервал 0.3-5 м. На интервале в несколько сантиметров беспорядочная структура спинифекс сменяется пучкообразной. Последняя наблюдается на интервале в 1-2 м, а индивидуальные вытянутые кристаллические формы увеличиваются в длину по направлению вниз приблизительно от 2.5 до более чем 5 см. Во многих пластах такие структуры исчезают при переходе вниз от метапикритов к метаперидотитам. В основаниях пластов, сложенных нацело метапикритами, наблюдаются зоны закалки. При этом следует учитывать, что развитие указанных на рис. 38 структур сильно варьирует; они отсутствуют в одних пластах и широко развиты в других. Встречаются все возможные комбинации пучкообразных и беспорядочных структур спинифекс.

Толстые пласты обнаруживают большинство признаков, присущих тонким пластам. Многие из них имеют в самой верхней своей части зону метапикритов мощностью до 6 м. Все они проявляют отчетливую дифференциацию по направлению вниз к оливиновым метаперидотитам, содержащим более 38% MgO. Присутствие структур спинифекс обычно ограничено верхней частью пластов, не превышающей 6 м; однако отдельные пласты содержат беспорядочные структуры спинифекс в метаперидотитах основания мощностью 1-2 м и характеризуются уменьшающимися вниз размерами вытянутых кристаллов. В нижней четверти или трети многих толстых пластов проявляется обратное направление уменьшения содержаний MgO. Отдельные пласты обнаруживают постепенные переходы к базальным зонам мощностью 8-12 см тонкозернистых метапикритов с редко наблюдаемыми структурами спинифекс, но с уменьшающимися вниз размерами зерен, свидетельствующими о наличии первичного закаленного края.

Большая часть поверхностей раздела пластов обнаруживает развитие брекчиевой зоны, шириной от нескольких сантиметров до 4 м, но, как правило, не превышающей 1 м. Термин «брекчия» охватывает породы в диапазоне от преобладающих округлых до преобладающих угловатых обломков размером обычно меньше 3 см, заключенных в подчиненной тонкозернистой основной массе. Многие брекчиевые зоны имеют отчетливые контакты, другие же обнаруживают слабое расщепление, контрастирующее с прилегающими массивными пластами. Состав обломков обычно соответствует составу подстилающих ультраосновных пород. В некоторых брекчиях встречаются обломки с беспорядочной и пучкообразной структурами спинифекс.

Горизонты осадочных пород встречаются внутри и в основании ультраосновной толщи. Их мощность не превышает обычно 5 м. Они имеют отчетливое полосчатое строение и сложены хлорит- и серицитсодержащими кремнистыми и графитистыми сланцами. Многие из них содержат обильный альбит. Обычно присутствие сульфидов: пирит или пирротин составляет доминирующую их фазу, а халькопирит и сфалерит являются второстепенными компонентами.

**Сульфидная никелевая минерализация** расположена преимущественно в основании ультраосновной толщи на контакте с подстилающими базальтами лежащего бока, образуя так называемую контактовую минерализацию. Здесь сконцентрировано около 80% запасов металлического никеля. Остальные запасы металла в виде сульфидных концентраций заключены внутри ультраосновной толщи и именуется минерализацией висячего бока. Концентрации сульфидов висячего бока обычно не выходят за пределы 100 м от нижнего контакта и располагаются ближе к контактовой минерализации (см. рис. 37). По зонам расщепления и в краевых частях интрузивов происходило локальное перемещение сульфидов, особенно контактовой минерализации. Такая перемещенная минерализация насчитывает менее 10% от всей контактовой руды.

Доминирующими первичными (не претерпевшими изменений за счет процессов выветривания и внедрения интрузивов) компонентами рудной минерализации являются моноклинный пирротин и пентландит. Пирит обычно составляет менее 10% всех сульфидов и окислов, халькопирит менее 2%, а магнетит и хромит редко превышают 10%. В некоторых рудных телах важным компонентом является миллерит.

---

Большей частью контактовые сульфидные концентрации встречаются в виде узких удлиненных тел север-северозападного направления, отчетливо тяготеющих к грабенообразным депрессиям контакта. Типичная залежь состоит из пласта массивных сульфидов, перекрытых более мощным и более протяженным пластом рассеянно-вкрапленных сульфидов. Суммарная мощность обычно менее 3 м, но иногда достигает 8 м.

Пласт массивных сульфидов обычно содержит свыше 90% сульфидов и окислов и в большинстве разрезов обнаруживает резкий контакт как с перекрывающим пластом рассеянно-вкрапленной минерализации, так и с подстилающими базальтами лежачего бока. В большинстве обнажений базального контакта наблюдается локальное проникновение прожилков сульфидов в метабазальты. На контакте пласта массивных сульфидов с базальтами лежачего бока или непосредственно под ним наблюдается заметная концентрация шпинелевых фаз (хромита и магнетита).

Рассеянно-вкрапленные сульфиды образуют ярко выраженный пласт, более мощный и более протяженный по сравнению с подстилающим пластом массивных сульфидов. Он обнаруживает резкий контакт с массивными сульфидами и отчетливый контакт с перекрывающими ультраосновными породами. Содержание сульфидов варьирует от 20 до 65% и весьма устойчиво увеличивается по направлению вниз. Сульфиды могут служить матриksom для силикатных и карбонатных жильных минералов. Обычно заметная концентрация шпинелевых фаз в основании пласта рассеянно-вкрапленных сульфидов. Среднее отношение серы к никелю в рудном теле Ланнон составляет 3.975 : 1 (по 43 пересечениям) для пласта массивных сульфидов и 3.990 : 1 (по 60 пересечениям) для пласта рассеянно-вкрапленных сульфидов. Близость этих отношений указывает на почти идентичный химизм формирования сульфидов.

С большинством контактовых рудных залежей ассоциирует один или больше горизонтов сульфидов висячего бока (см. рис. 37). Эти горизонты могут охватывать до 50% количества руд всего объема залежи, но обычно имеют более низкие средние содержания сульфидов по сравнению с ассоциирующей контактовой рудой. Концентрации сульфидов варьируют от незначительной вкрапленности до массивных, но, как правило, составляют менее 20%. Они представлены неправильными пятнами до 2 см в поперечнике, сферическими или субизометричными «включениями» до 1 см в диаметре и однородной вкрапленностью сульфидных частиц. Массивные сульфиды обнаруживают признаки контактовых руд, такие, как полосчатость, развитие пиритовых зон, базальную концентрацию шпинелей и резкий контакт с перекрывающими рассеянно-вкрапленными сульфидами. В зоне рудного тела Ланнон зафиксирована концентрация хромита в основании рассеянно-вкрапленных сульфидов, перекрывающих массивные сульфиды.

Литологические подразделения ультраосновной толщи имеют, как полагают, изверженное происхождение; это предположение основывается на ряде особенностей, таких, как закаленные контакты, асимметричное распределение структур, зоны брекчирования и согласное залегание горизонтов осадочных пород. Каждое подразделение рассматривается как единственный первичный лавовый поток, а там, где имеются два или более подразделений, подразумевается, что они соответствуют единому эруптивному событию и образуют сложный лавовый поток. Несмотря на то, что могут встречаться отдельные признаки интрузивов, ни один из них не был выявлен на участке рудной залежи Ланнон.

Структуры спинифекс интерпретируются как структуры остывания, образующиеся в ультраосновных магмах с низким содержанием взвешенного оливина в условиях высокого термального градиента. Считают, что исходная магма ультраосновных пород на участке рудной залежи Ланнон была почти жидкой и имела состав, эквивалентный наблюдаемому в мощных метапикритах и включавший варьирующие количества оливина ( $Fe_{0.2}$ ) в виде взвешенных кристаллов.

Все значительные концентрации пирротин-пентландитсодержащих сульфидов, по мнению исследователей [73], имеют магматическое происхождение, хотя местами под воздействием разломов и интрузивов образовались их вторичные концентрации и ремобилизованные скопления. Свидетельств о концентрации сульфидов или металлов под влиянием таких процессов, как серпентинизация и тальк-карбонатное изменение, не имеется.

## Другие примеры сульфидных месторождений вулканогенной группы в ассоциации с ультраосновными расплавами

Месторождения Лангмуир 1 и 2 расположены в поясе Абитиби Канадского щита приблизительно в 40 км юго-восточнее города Тимминс, провинция Онтарио. По данным [66] месторождения расположены на юго-восточном склоне купольной структуры. В ядре развиты базальты и интрузивные граниты. Базальты перекрываются толщей фельзических пирокластических пород, которые в свою очередь перекрыты сравнительно протяженным мощным (30-50 м) горизонтом слоистых железистых кварцитов. Потоки коматиитовой лавы фациально замещают фельзические вулканиты, и по направлению вверх количество их все увеличивается до тех пор, пока они не становятся преобладающим типом пород. Сами они перекрываются базальтовыми коматиитами, магнезиальными базальтами и, в конце концов, очень мощной толщей богатых железом толеитовых базальтов. Неправильные массы перидотитов рассекают фельзические вулканиты и базальты в ядре купола и интерпретируются как подводные каналы коматиитового вулканизма.

В месторождении Лангмуир 2 руда и рудоносные магматические потоки находятся над и по соседству с несогласным массивом перидотитов, который по направлению книзу рассекает подстилающие андезитовые лавы; Грином и Налдреттом он интерпретируется как подводный канал. Минерализация, особенно та, что находится у основания ультрамафической толщи, контролируется сбросами и неровностями рельефа (рис. 39) точно так же, как на месторождении Камбалда. Месторождение Лангмуир 1 расположено в основании серий лавовых потоков со структурой спинифекс. Большая часть руды сильно окислена, превращена в магнетит, который во многих местах псевдоморфно замещает сульфиды в штокверковой структуре руды.

Сульфидные месторождения, связанные с коматиитами, развиты в нескольких районах Зимбабве. Месторождение Троян расположено в зеленокаменном поясе Бинериндже в Биндуре в 80 км западно-северозападнее Солсбери. Месторождения Дамба – Силвейн, Шангани и Ипок находятся в 80 км от Булавайо, соответственно в северном, северо-восточном и восточном направлениях. По данным [66] месторождение Шангани связано с удлинённым телом перидотитов, грибообразным в поперечном сечении, которое внедрилось в фельзические лавы, перекрытые коматиитами. Сульфиды образуют вкрапленность в «шляпке гриба» и особенно концентрируются в основании «шляпки» с обеих сторон «ножки». Зоны менее ультрамафического материала совместно с осадками эксгальционного типа встречаются внутри «шляпки» и распространяются вверх до ее вершины. В пределах месторождения Троян зоны вкрапленных сульфидов расположены внутри тела серпентинизированных перидотитов, которые и подстилаются, и перекрываются подушечными базальтами и толщей полосчатых железистых кварцитов с магнетитом. Небольшие зоны практически однородных сульфидов встречаются вдоль нижнего контакта перидотитов.

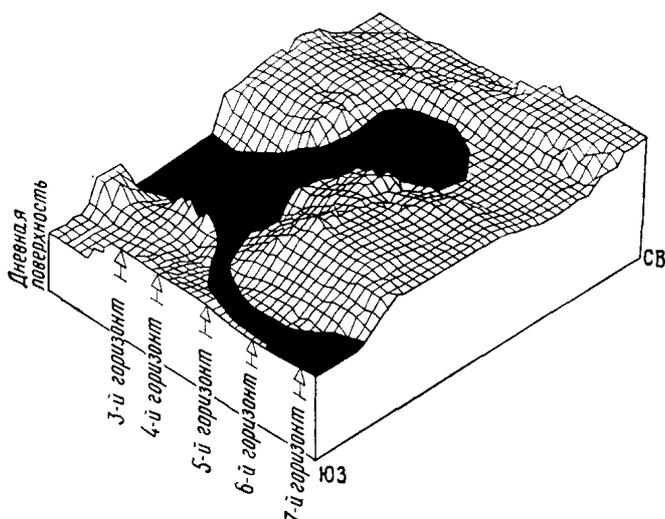


Рис. 39. Трёхмерное изображение месторождения Лангмуир 2, иллюстрирующее распределение массивных руд (черное) по отношению к неровностям верхнего контакта андезитов или перидотитов лежачего бока.

## Генезис коматиитовых сульфидных месторождений

Как следует из обзора, выполненного в работе [26], ярко выраженная специфика месторождений западно-австралийского типа обусловила появление множества самых разнообразных моделей их генезиса. Первоначально предполагалось формирование месторождений при гравитационной отсадке несмешивающихся капель сульфидного расплава из коматиитовой магмы после ее излияния на поверхность, т. е. генезис их

---

трактовался в рамках традиционной ликвационно-магматической концепции. Такого мнения, в частности, придерживались В. Эверс и Д. Хадсон [95], а также А. Налдретт [99]. Позже Дж. Росс и Г. Хопкинс [73] предложили модель образования рудных залежей за счет самостоятельных потоков сульфидных и сульфидно-силикатных магм, отделяющихся от материнских коматиитовых магм в процессе движения.

Дж. Росс и Г. Хопкинс [73] выделяют следующие наиболее характерные черты сульфидной минерализации месторождений Камбалды:

- 1) резкий контакт между пластом массивных сульфидов и подстилающими метабазами и отсутствие краевой зоны закалки в ультраосновных породах на этой поверхности раздела;
- 2) концентрация хромита в основании пласта рассеянно-вкрапленных сульфидов, перекрывающего пласт массивных сульфидов;
- 3) различное пространственное расположение контактовых сульфидов и перекрывающей зоны бедной рассеянной вкрапленности;
- 4) равномерная концентрация сульфидов в зоне бедной рассеянной вкрапленности;
- 5) заметная разница в составе силикатной фракции пласта рассеянно-вкрапленных сульфидов и аналогичной фракции в перекрывающей его зоне бедной рассеянной вкрапленности;
- 6) отчетливый контакт между пластом рассеянно-вкрапленных сульфидов и перекрывающей его зоной бедной рассеянной вкрапленности;
- 7) аномальная концентрация цинка на поверхностях раздела пластов массивных и рассеянно-вкрапленных сульфидов, а также в основании зоны бедной рассеянной вкрапленности;
- 8) расположение горизонтов осадочных пород внутри ультраосновной толщи (см. рис. 37).

По мнению исследователей, первые шесть признаков трудно согласовать с простой моделью, включающей аккумуляцию сульфидного расплава в интрузивной камере под влиянием гравитации. Первый признак указывает на аккумуляцию значительного количества сульфидного расплава, предшествующую отложению. Концентрация хромита непосредственно выше пласта массивных сульфидов свидетельствует о том, что верхняя часть этого пласта кристаллизовалась до образования пласта рассеянно-вкрапленных сульфидов; это предотвращало оседание хромитов сквозь менее плотный сульфидный расплав (обуславливая существующее распределение хромита, образовавшегося при магматическом оседании). Третий признак указывает на раздельное отложение контактовых сульфидов и зоны бедной рассеянной вкрапленности, в то время как четвертый – на условия охлаждения, которое происходило более быстро, чем этого следует ожидать для крупной интрузивной камеры.

В свою очередь, модель сложного интрузивного образования, включающая импульсы сульфидного расплава и ультраосновной магмы, не дает объяснения наблюдаемого расположения горизонтов осадочных пород внутри ультраосновной толщи. Поскольку контактовые сульфиды согласны с перекрывающей их толщей ультраосновных пород, то исследователи считают возможным допустить, что они могут иметь аналогичное подводное изверженное происхождение. Отложение пластов массивных и рассеянно-вкрапленных сульфидов, а также зоны бедной рассеянной вкрапленности из различных лавовых потоков, по мнению исследователей, может легко объяснить каждый из шести рассмотренных выше признаков. Такой способ образования объясняет также смешанную природу зоны бедной сульфидной вкрапленности. В конечном счете, исследователи полагают, что эта модель подводного экструзивного образования является наилучшим объяснением имеющихся в настоящее время фактов. Считается, что рудная залежь Ланнон является типичной для большинства других контактовых сульфидных концентраций в Камбалде, которые могут иметь идентичное происхождение.

Практически одновременно с Дж. Россом и Г. Хопкинсом Дж. Ласк [98], обратив внимание на сходство морфологии никеленосных залежей с залежами колчеданно-полиметаллических руд, предложил вулканогенно-эксгаляционную (гидротермально-осадочную) модель генезиса месторождений. Высказывались также точки зрения, что сульфидно-никелевые месторождения в коматиитах являются продуктом метаморфогенного обогащения магматических сульфидов, рассеянных во вмещающих породах, что образование стратиформного сульфидно-никелевого оруденения происходило за счет обогащения никелем сульфидсодержащих метаосадочных пород, входящих в состав

---

коматиит-толеитовой формации, или, напротив, что сера осадочных пород заимствовалась коматиитовой магмой, которая в итоге претерпела ликвацию.

По мере изучения конкретных месторождений начали выясняться отдельные важные детали, которые в конце концов вынудили австралийских геологов отказаться от всех перечисленных моделей, за исключением схемы Росса-Хопкинса. Лишь эта модель оказалась в состоянии объяснить тот факт, что рудные тела в целом и даже отдельные рудные зоны характеризуются морфологией лавовых потоков, причем рудные зоны отличаются комплексом признаков, свидетельствующих об их пространственной и временной автономности. Этими признаками, как было показано выше, являются: резкие контакты между рудными зонами, а также рудных тел в целом с вмещающими породами; ступенчатый характер уменьшения содержания сульфидов в направлении от зоны массивных к зоне рассеянных руд; концентрации хромшпинелидов в подошвенных частях каждой рудной зоны; выклинивания по простиранию и падению одних зон при выдержанности других. Параллельно некоторые исследователи продолжают придерживаться ликвационно-магматической модели «биллиардных шаров» А.Дж. Налдретта. Модель эта подтверждается разнообразными расчетами, но, по мнению В.В. Золотухина и Б.И. Малюка [26], слабо обоснована фактическим материалом.

Наряду с этими взглядами существует точка зрения [15], предполагающая ведущее значение тектонического контроля для размещения массивных руд. Исследователи, придерживающиеся этих взглядов считают, что сульфидные руды не могли быть продуктами самостоятельных излияний сульфидных расплавов. В условиях морских бассейнов, в которых формируются покровы коматиитов, реакция сульфидной жидкости с водной средой привела бы к интенсивному окислению расплава. На наш взгляд, этот аргумент не вполне корректен, так как сульфидные постройки «черных курильщиков» существуют в подводных условиях несмотря на протекающие процессы окисления. Тем не менее, отрицание самой возможности подводных извержений сульфидного расплава и ряд вышеописанных особенностей структурных условий локализации этого типа оруденения приводит исследователей к выводу о том, что размещение массивных руд контролировалось тектоническими блоковыми структурами подошвы покровов.

Однако даже наиболее популярная модель Росса-Хопкинса испытывает определенные трудности в объяснении всех особенностей этих месторождений. В частности, исходя из традиционных представлений, совершенно непонятно, почему ликвационный процесс оказался столь продуктивным именно на самой первой стадии коматиитового вулканизма, а все последующие коматиитовые излияния были безрудными. Не совсем ясно также, почему ликвации подверглись наиболее магнезиальные магмы – ведь большинство сторонников ликвационно-магматической концепции полагают, что ликвидируют преимущественно мезомафические расплавы (типа базальтовых коматиитов). Кроме того, как считают В.В. Золотухин и Б.И. Малюк, разделение сульфидной и силикатной магмы и последующее их автономное течение, предполагаемое этой моделью, физически нереально.

Существует предположение, что самостоятельные рудные расплавы образовывались при ликвации магмы в пределах промежуточного очага и затем оттуда перемещались к поверхности [96]. Но в этом случае, исходя из логики традиционных представлений, сульфидные залежи располагались бы в верхах коматиитовых толщ, поскольку рудный расплав в силу своей высокой плотности должен концентрироваться в придонной части очага и изливаться на поверхность смог бы только после исчерпания более легких коматиитовых магм. Таким образом, все существующие модели, предполагающие образование рудных сульфидно-никелевых магм в процессе разделения в приповерхностных условиях отликвировавшего сульфидсодержащего коматиитового расплава на субгомогенные силикатную и сульфидную магмы, встречаются с рядом существенных противоречий как теоретического, так и фактического характера.

Пытаясь уйти от этих противоречий, В.В. Золотухин и Б.И. Малюк для западно-австралийских вулканогенных месторождений [26, 27] предложили специальную ювенильно-магматическую модель формирования. В рамках этой модели постулируется мантийная природа сульфидных и сульфидно-силикатных магм. По мнению исследователей, такие магмы должны формироваться в верхней мантии до начала образования собственно коматиитовых бессульфидных расплавов. Для объяснения закономерной смены безрудных базальтов излиянием сульфидных лав, а затем коматиитов исследователи дополнительно вводят предположение о слоистом строении верхней мантии

---

---

в районе образования магм. По их мнению, первыми проявлениями мантийного магматизма были базальты, подстилающие руды, а в отдельных случаях – джеспилиты. При этом магматические очаги располагаются в слое верхней мантии, имеющем эклогит-пироксенитовый состав. В результате подъема геотерм и перемещения области магмогенерации в вышерасположенный слой гарцбургит-оливинитового состава происходит раздельная генерация сначала существенно сульфидных, а затем сульфидно-силикатных расплавов, которым отвечают контактные и богатые рассеянно вкрапленные руды. Далее очаги частично смещаются еще выше и вновь входят в область преимущественного развития эклогит-пироксенитовых пород, где и происходит генерация безрудных коматиитовых и базальтовых магм. При излиянии коматиитовых лав на поверхность сформировавшихся к тому времени залежей сульфидов последние частично расплавляются и, перемешиваясь с материалом коматиитовой магмы, формируют зоны рассеянных руд.

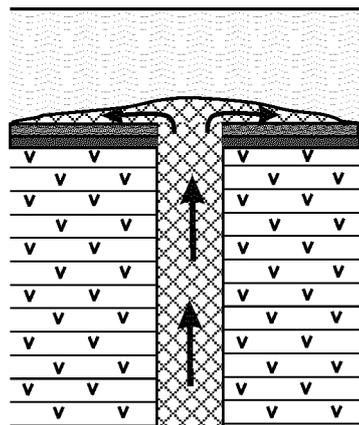
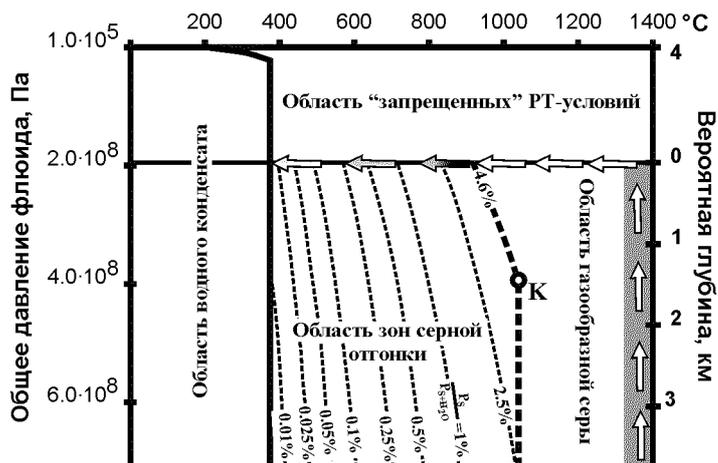
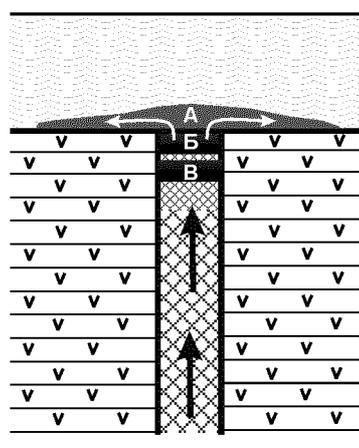
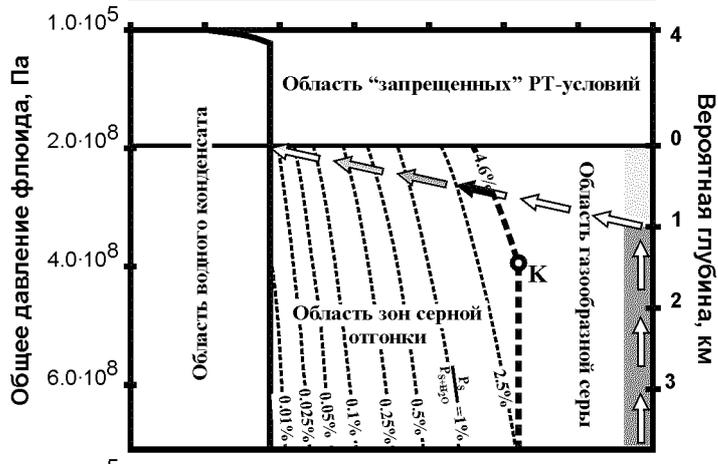
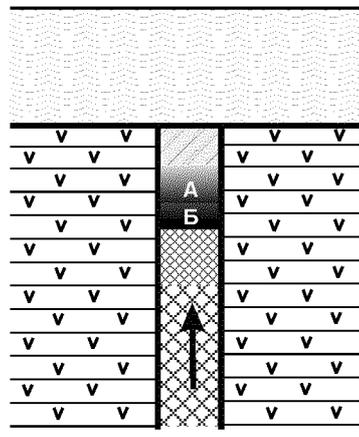
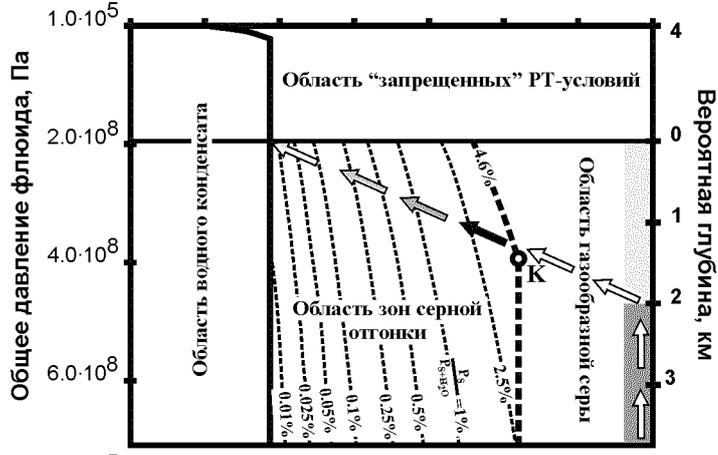
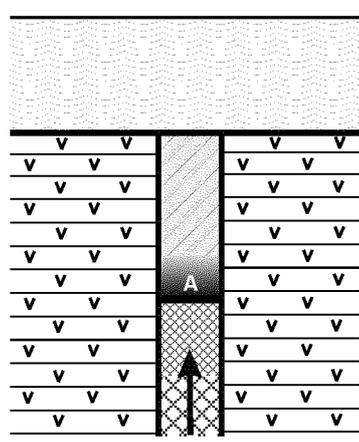
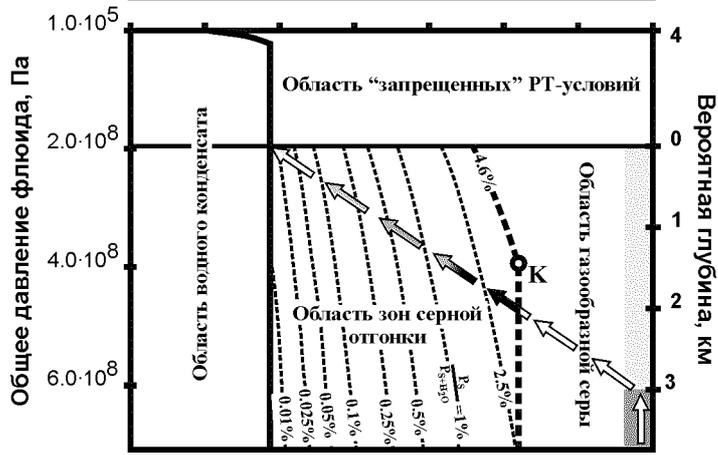
Таким образом, имеющиеся данные по сульфидным рудам коматиитовых ассоциаций типа купола Камбалда наилучшим образом соответствуют модели Росса-Хопкинса, предполагающей излияние сульфидных и сульфидно-силикатных лав на начальных стадиях цикла коматиитовых извержений. Лишь «отсутствие реального механизма образования сульфидно-силикатных коматиитовых магм в малоглубинных условиях» [27, с. 66] вынуждает исследователей привлекать для объяснения их формирования довольно сложные и неочевидные модели с использованием глубинных петрологических процессов. Однако в рамках концепции серного перехвата механизм формирования сульфидных и сульфидно-силикатных лав в ассоциации с коматиитовым вулканизмом оказывается не только реальным, но и вполне естественным.

Как отмечают исследователи [73], сочетание наблюдаемых и аналитических данных свидетельствует об условиях океанического дна при последовательном образовании разреза Камбалды. Отсутствие пузырчатых текстур в базальтовых породах указывает на глубоководные условия. Контактные сульфиды являются первым выражением вулканической деятельности, которая сформировала большую часть перекрывающей ультраосновной толщи. Расположение горизонтов никеленосных сульфидов, осадочных пород и специфических ультраосновных толщ свидетельствует о наличии локального трещинного источника для части этой ультраосновной толщи.

Будем считать эти данные исходными и рассмотрим механизм формирования сульфидных расплавов в ассоциации с малоглубинными ультраосновными магмами. Ради определенности будем считать, что выход трещины, из которой происходят извержения коматиитовых расплавов на океаническое дно, расположен под слоем воды мощностью 4 км. Для субмаринных условий на диаграмме эволюции флюида характерно появление области с «запрещенными» *PT*-условиями. Попадание фигуративной точки флюида в эту область требует перевода в надкритическое парообразное состояние всей перекрывающей толщи океанической воды. Поэтому температура флюида в точке его выхода на поверхность дна океана не может существенно превышать критическую температуру воды.

С другой стороны будем считать, что ультраосновная магма достигает состояния преимущественной раскристаллизации при температуре 1300°C. При более низких температурах в пределах эруптивной трещины возникает зона закалки ультраосновных расплавов. Выделяющиеся при кристаллизации магматического расплава летучие благодаря своей высокой мобильности мигрируют вверх по эруптивной трещине. В результате они отрываются от магматической колонны, а их позиция на *PT*-диаграмме смещается в область все более низких давлений и температур. Конечным пунктом их эволюции является выход на поверхность дна океана с температурой, близкой к критической температуре воды.

В связи с вышесказанным проанализируем модельную схему (рис. 40), согласно которой ультраосновная магма постепенно поднимается по эруптивной трещине из глубин Земли. В состоянии, показанном на рис. 40А, ультраосновная магма с температурой 1300°C находится на глубине около 3 км под поверхностью океана. Над этим горизонтом эруптивная трещина выполнена продуктами закалки и раскристаллизации расплава, т.е. своеобразной лавовой пробкой. Выделяющиеся из магмы летучие мигрируют по эруптивной трещине сквозь зону закалки. Если исходить из линейности трассы *PT*-эволюции флюида после его отрыва от материнского расплава (как это показано на диаграмме рис. 40А), то критической температуры серы 1040°C флюид достигает лишь на глубине около 2 км под поверхностью океана. Именно здесь происходит интенсивный сброс

**Г****В****Б****А**

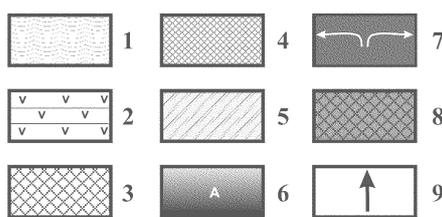


Рис. 40. Формирование коматиитовых сульфидных месторождений. Пояснения см. текст.

1 – водная среда; 2 – базальты лежащего бока; 3 – коматиитовый расплав; 4 – зона закалки коматиитового расплава; 5 – эруптивная брекчия; 6 – зоны сульфидообразования; 7 – потоки сульфидов и направления их растекания; 8 – потоки сульфидно-силикатных лав; 9 – направление движения коматиитовой магмы.

серы и сульфидообразование. Вполне понятно, что образующийся сульфидный расплав, несмотря на его высокую плотность, не может утонуть в более легком коматиитовом расплаве и переместиться в придонную часть магматического очага, так как от расплава он отделен практически километровой толщей твердых пород зоны закалки.

На схеме рис. 40Б показано дальнейшее развитие этого процесса. В результате экструзии коматиитовой магмы граница ультраосновного расплава поднялась до уровня 2 км под поверхностью океана. Сульфидный расплав, формировавшийся на стадии А, оказывается уже на глубине 1 км под дном океана. Однако из-за более пологого наклона трассы *PT*-эволюции флюида, мигрирующие вверх по эруптивной трещине летучие входят в область зон серной отгонки ниже уровня сульфидного расплава стадии А. Поэтому новая зона интенсивного сульфидообразования отделена от магмы примерно 700-метровым интервалом безрудных пород лавовой пробки.

Дальнейшее поднятие магматической колонны по эруптивной трещине приводит к началу излияний сульфидных лав (рис. 40В). При этом верхняя часть магматической колонны расположена примерно на километровой глубине под уровнем дна океана. Над ней, отделяясь уже 500-метровым интервалом безрудных пород располагается зона интенсивного сульфидообразования. Из-за еще более пологого наклона трассы *PT*-эволюции флюида сокращается не только интервал безрудных пород лавовой пробки, но и сама зона сульфидообразования в вертикальном сечении становится более компактной.

И, наконец, на схеме рис. 40Г процесс показан на стадии извержений собственно коматиитовых лав, перекрывающих потоки первоначально преимущественно сульфидных, а затем сульфидно-силикатных лав с содержанием сульфидов от 20 до 65%. При остывании самих коматиитовых лав, содержащиеся в них летучие пересекают *PT*-условия зон серной отгонки в рассредоточенном состоянии, формируя по всему объему потока непромышленную сульфидную вкрапленность. В новом эруптивном цикле эта схема повторяется, формируя в разрезе месторождений сульфидные руды всяческого бока.

При рассмотрении всех фаз схемы рис. 40 мы исходили из предположительно линейного профиля трассы *PT*-эволюции флюида. Любой другой профиль требует дополнительного обоснования. Однако суть вышесказанного не меняется при использовании профиля иной формы. Могут лишь слегка измениться в ту или иную сторону количественные оценки величины безрудного интервала закаленных пород. Неизменным остается тот факт, что верхний уровень существования ультраосновных расплавов в колонне коматиитовой магмы и *PT*-условия зон серной отгонки отделены друг от друга температурным интервалом в первые сотни градусов. В этом интервале располагаются безрудные и практически твердые породы лавовой пробки, разделяющие коматиитовый и сульфидный расплавы. В эруптивном цикле коматиитовых извержений эти породы выполняют функции поршня, обеспечивающего опережающее извержение сульфидных и сульфидно-силикатных лав. Таким образом, концепция серного перехвата вполне адекватно соответствует имеющимся данным по коматиитовым сульфидным месторождениям. Более того, она позволяет качественно улучшить известную схему Росса-Хопкинса, обосновывая как сам факт малоглубинного формирования сульфидных расплавов, так и возможность их излияния на начальных стадиях цикла коматиитовых извержений.

---

## **Глава 5. Возможная роль серного перехвата в формировании магматических оксидных месторождений**

Как ранее отмечалось, существование оксидного аналога для группы магматических сульфидных месторождений сомнений практически не вызывает. Сульфидная и оксидная минерализации магматических месторождений нередко связаны между собой взаимными переходами. Вполне обычны и структуры замещения сульфидов оксидами. На наш взгляд, последовательность этих взаимозамещений отражает лишь изменения абсолютного и относительного парциального давления серы в рудогенерирующем флюиде.

Среди магматических месторождений принято выделять [81] три группы месторождений, отличающимися путями накопления рудообразующих минералов. Прежде всего, постулируется возможность существования магм рудно-силикатного состава. Считается, что подобная магма при охлаждении распадается на две несмешивающиеся жидкости – силикатную и рудную, раздельная кристаллизация которых приводит к обособлению ликвационных магматических месторождений. Типичными представителями ликвационной группы наряду с рассмотренными выше сульфидными медно-никелевыми месторождениями считаются хромит-титаномагнетитовые, связанные с габбровой формацией.

Ко второй группе принято относить раннемагматические (сегрегационные, кумулятивные) месторождения, в которых металлы входят в состав минералов ранней кристаллизации, концентрирующихся в магме еще до полного отвердевания оставшейся безрудной части расплава. К раннемагматическим месторождениям относят зоны вкрапленников и шпилы хромитов, в том числе скопления хромитов в перидотитах, содержащие редкие зерна платины и алмазов. К ним также относят аналогичное титаномагнетитовое оруденение в габброидах. Для раннемагматических месторождений характерны:

- 1) плавный переход от рудных тел к магматическим породам, отсутствие резко очерченных границ;
- 2) отчетливый идиоморфизм рудных минералов, сцементированных позднее выделившимися породообразующими силикатами;
- 3) рассредоточенный характер оруденения и общее убогое содержание ценных компонентов, редко создающих значительные месторождения хромитов и титаномагнетитов.

В третью группу выделяют позднемагматические (гистеромагматические, фузивные) месторождения, в которых металлы и их оксиды кристаллизуются при более низких температурах, после затвердевания главной массы породообразующих силикатов, из остаточных расплавов, содержащих повышенное количество летучих соединений. Среди позднемагматических месторождений для нас представляют интерес хромитовые, связанные с перидотитовой формацией, и титаномагнетитовые. Считается, что формирование позднемагматических месторождений обусловлено остаточными расплавами, обогащенными газовой жидкими минерализаторами, которые служат природным флюсом, задерживающим раскристаллизацию таких расплавов до конца отвердевания массивов материнских пород. Для позднемагматических месторождений типичны следующие общие признаки:

- 1) часто эпигенетический характер рудных тел, представленных секущими жилами, линзами и трубками;
- 2) ксеноморфный облик рудных минералов, цементирующих ранние породообразующие силикаты и создающие сидеронитовую структуру руды;
- 3) крупные масштабы месторождений достаточно концентрированных руд.

По всем вышеперечисленным группам месторождений существует огромное количество опубликованных работ, посвященных как описанию отдельных месторождений, так и рассмотрению общих вопросов их генезиса. Чтобы не утонуть в этом море информации, построим рассмотрение возможной роли серного перехвата в формировании оксидных месторождений следующим образом. Прежде всего, вернувшись к вышерассмотренным сульфидным медно-никелевым месторождениям, проанализируем проявления оксидного рудообразования на этих месторождениях и

---

их возможную связь с серным перехватом. После этого рассмотрим некоторые типичные оксидные магматические месторождения. И завершим свой анализ построением теоретических схем формирования оксидных месторождений, учитывающих особенности физико-химического поведения серы в высокотемпературных эндогенных процессах.

## **Оксидная минерализация в составе сульфидных магматических месторождений**

### ***Норильские месторождения***

В норильских интрузивах рудная минерализация присутствует не только в сульфидной, но и в оксидной форме. Оксидная рудная минерализация представлена магнетитом, хромитом и хромшпинелидами. Имеются многочисленные свидетельства взаимных переходов между сульфидной и оксидной формами рудной минерализации. В частности, как отмечает М.Н. Годлевский [9], колебание в соотношении парциальных давлений кислорода и серы ведет к неоднократному возникновению и исчезновению различных генераций магнетита. Магнетитовые оторочки нередко образуются на контактах сульфидных жил и интрузивных пород. Норильским полнодифференцированным интрузивам свойственны повышенные содержания хрома, который на различных стадиях кристаллизации магматических расплавов фиксируется либо в силикатных фазах, главным образом клинопироксенах, либо образует собственную шпинелевую фазу [84].

Распределение оксидной рудной минерализации в разрезе полнодифференцированных норильских интрузивов неравномерно. Так, по данным В.В. Золотухина [20], в нижних контактных габбро-долеритах имеется значительное количество выделений магнетита неправильной формы, величина которых иногда достигает 0.6 мм при средних размерах 0.03-0.08 мм в диаметре. Здесь же присутствуют аналогичные выделения сульфидов, причем особенно характерны дендритовые выделения в плагиоклазах, по спайности и трещинам. Расположенные выше по разрезу такситовые габбро-долериты являются основной зоной развития вкрапленного сульфидного оруденения. Здесь сульфиды активно замещают магнетит, судя по его остаткам среди сульфидов. Кое-где поздними сульфидами (пирит) замещается даже магнетит, «сброшенный» при серпентинизации оливина. Местами в такситовых габбро-долеритах присутствуют неправильные пятнообразные участки выделений октаэдрических зерен хромита (точнее, судя по рентгенометрическим данным, промежуточной разности в ряду хромит-магнетит) со средней величиной зерен 0.01-0.03 мм. В виде густой сыпи они наблюдаются как включения во всех минералах породы.

В расположенных еще выше пикритовых габбро-долеритах распределение выделений хромита крайне неравномерно. В породе может присутствовать довольно большое количество выделений хромита, и в то же время довольно часты случаи его незначительного проявления и даже почти полного отсутствия. Выделения представлены октаэдрическими зернами диаметром 0.15-0.5 мм. В одних случаях они более или менее равномерно распределены по всей породе. Тогда они присутствуют во всех минералах породы, в том числе в сульфидах и биотите. В других случаях зерна хромита располагаются отдельными пятнами без какой-либо закономерности. Вытянутые жилковидные выделения магнетита располагаются вдоль трещин в псевдоморфозах серпентина по оливину. Подобные жилки позднего магнетита кое-где пересекают выделения сульфидов и биотит. Поздний магнетит присутствует в контакте сульфидов с серпентинизированным оливином. Магнетитом часто выполняются центральные части жилок серпентина. Совместно с серпентином здесь часто появляется карбонат.

В пикритовом горизонте наблюдаются максимальные концентрации хромита. Здесь выделяются [84] два морфологических вида хромитовой минерализации. Первый вид представлен относительно равномерно распределенными мелкими идиоморфными и округлыми зернами хромита, образующего включения во всех пороодообразующих минералах. Второй представляет собой густо насыщенные хромитом изометричные скопления размером от первых сантиметров до нескольких десятков сантиметров и весьма редко до 1 м. Эти скопления приурочены, в основном, к нижней части пикритовых габбро-долеритов.

---

Среди рассеянного хромита можно выделить два типа зерен. Первый тип представлен округлыми изометричными мелкими темными зернами, образующими вростки в оливине, клинопироксене и плагиоклазе. Второй тип включает идиоморфные правильные более светлые кристаллы. Иногда светлый хромит обрастает темные хромшпинелиды. Для светлых хромитов характерной особенностью является обедненность хромом (19-26 %) и глиноземом и обогащенность железом. Весьма существенно эти хромиты обогащены ульвошпинелевым компонентом, при содержании  $TiO_2$  до 12.5%. Известны единичные зерна с содержанием  $TiO_2$  до 17%. Подобные содержания являются наиболее высокими для хромитов.

Хромитовые обособления представляют собой одно из наиболее ярких образований гипербазитового горизонта полнодифференцированных интрузий. Концентрация хромита достигает в них 25-30% от объема обособлений. Границы обособлений с вмещающими их породами чрезвычайно четкие и резкие и не наблюдалось, чтобы происходили постепенные переходы от этого типа минерализации к рассеянной минерализации. Однако порообразующие минералы, среди которых преобладают плагиоклаз и клинопироксен и реже встречается оливин, могут одной частью кристалла входить внутрь обособления и быть насыщенными включениями хромита, в то время как остальная часть кристалла находится за пределами обособления и совершенно лишена хромитовых вросток. Следует отметить, что порообразующие силикаты, ассоциирующие с хромитовыми скоплениями, обычно крупнее, чем силикаты в окружающей породе.

Важнейшая особенность скоплений хромита – постоянная приуроченность к ним глобулярных образований, сложенных пренитом, биотитом, ангидритом, карбонатом, цеолитами, апатитом, хлоритом, тальком и иногда сульфидами в сростании с этими минералами. Обычно глобулы приурочены к центральной части скоплений, а в крупных обособлениях может встречаться несколько глобуль, относительно равномерно распределенных по площади. Границы глобуль весьма четкие, и слагающие их минералы отсутствуют в остальной части обособления. Вместе с тем хромит внутри глобуль всегда отсутствует, но цепочки зерен хромита обычно оконтуривают внешнюю границу глобуль. Важно также отметить, что помимо минералов, содержащих летучие компоненты, в составе глобуль могут встречаться плагиоклаз и клинопироксен. Обычно зерна этих фаз продолжают из обособления во внутреннюю часть глобулы, но тогда внешняя часть глобулы насыщена хромитом, а часть кристалла, входящая в глобулы, лишена хромита.

Для хромитов весьма четко проявлена взаимосвязь обогащения их титаном и увеличения концентрации  $Fe^{+2}$ . В определенной мере изменение состава хромита продолжается и в хромсодержащих магнетитах, ассоциирующих с хромитами. Наиболее богаты хромом (36-44%  $Cr_2O_3$ ) хромиты шлировидных скоплений.

По данным В.В. Золотухина [20], в расположенных над пикритами оливин-биотитовых габбро-диоритах реликты магнетита встречаются среди сульфидов. Выделения тех и других имеют неправильную форму и размеры от 0.08 до 0.8 мм. Обычно магнетит доминирует над сульфидами. В кристаллах оливина наряду с цепочками газовых включений по залеченным трещинам располагаются и дендритовидные выделения магнетита (редко сульфидов). Магнетит формирует сидеронитовую структуру в клинопироксенитовых гранулированных участках. Более поздний магнетит связан с псевдоморфозами вторичных минералов по оливину. Здесь он имеет размеры частиц 0.015-0.03 мм. Достаточно много выделений магнетита содержится в оливиновых габбро-долеритах. Они имеют размеры в среднем 0.3 мм. Неправильные дендритовидные выделения позднего магнетита присутствуют в псевдоморфозах вторичных минералов по оливину.

Доля выделений титаномagnetита, вплоть до образования сидеронитовой структуры, возрастает по мере приближения к кровле интрузии и к участкам распространения верхних такситовых габбро-долеритов и габбро. Значение этих пород в разрезе норильских интрузивов настолько велико, что они выделяются как самостоятельная рудная формация – хромитоносное такситовое габбро [7].

В целом верхняя габбровая серия норильских интрузивов представляет собой разнообразный по составу, текстуре и структурным взаимоотношениям комплекс пород (рис. 41). Породы верхней габбровой серии имеют мощность в среднем до 30-40 м и перекрывают основную расслоенную серию интрузивов. Собственно хромитоносное такситовое габбро представляет собой породы с чрез-

вычайно пестрым обликом, представленные ассоциацией лейкогаббро и меланократовых обособлений. Они обнаруживают тесные сростания друг с другом, а иногда имеют резкие контакты, но без зон закалывания. Сростания меланократовых обособлений и лейкогаббро, широкие вариации зернистости и состава пород придают этим образованиям такситовый облик. Мощность такситовых габбро верхнего эндоконтакта обычно не превышает первых метров, но иногда они составляют и более мощную зону, достигающую нескольких десятков метров, когда их появление фиксируется в призматически-зернистых габбро-долеритах и даже более низких горизонтах интрузива. Породы отличаются обильными сегрегациями хромита вплоть до появления жилок хромитов, наличием зеленого хромсодержащего клинопироксена, сульфидной и платиновой минерализацией, широким проявлением аутометаморфических процессов, развитием биотита, апатита, сфена, эпидота, карбонатов, пренита, хлорита, амфибола.

Пегматоидные шлиры повсеместно фиксируются и в вышерасположенном горизонте призматически-зернистых габбро-долеритов и габбро-диоритов. По составу они мало отличаются от вмещающих их пород. Пегматоидные разности пород присутствуют и в нижерасположенных горизонтах интрузивов, включая верхнюю часть основной расслоенной серии, но их объем по мере перехода сверху вниз от кварцсодержащих безоливиновых габбро-долеритов к оливинсодержащим довольно резко сокращается.

Внутри хромитоносного такситового габбро исследователи [7] условно выделяют три слоя (см. рис. 41), из которых верхний и нижний характеризуются сравнительной однородностью состава и структуры, тогда как средний, напротив, обладает большим разнообразием и большей частотой перемежаемости различных петрографических типов и структурных разновидностей пород.

Средний слой горизонта хромитоносного такситового габбро представляет собой пятнистую породу, в которой более темные и мелкозернистые неправильной формы «пятна» окружены крупнозернистой лейкократовой породой. Размер «пятен» изменяется от первых до десятков сантиметров и

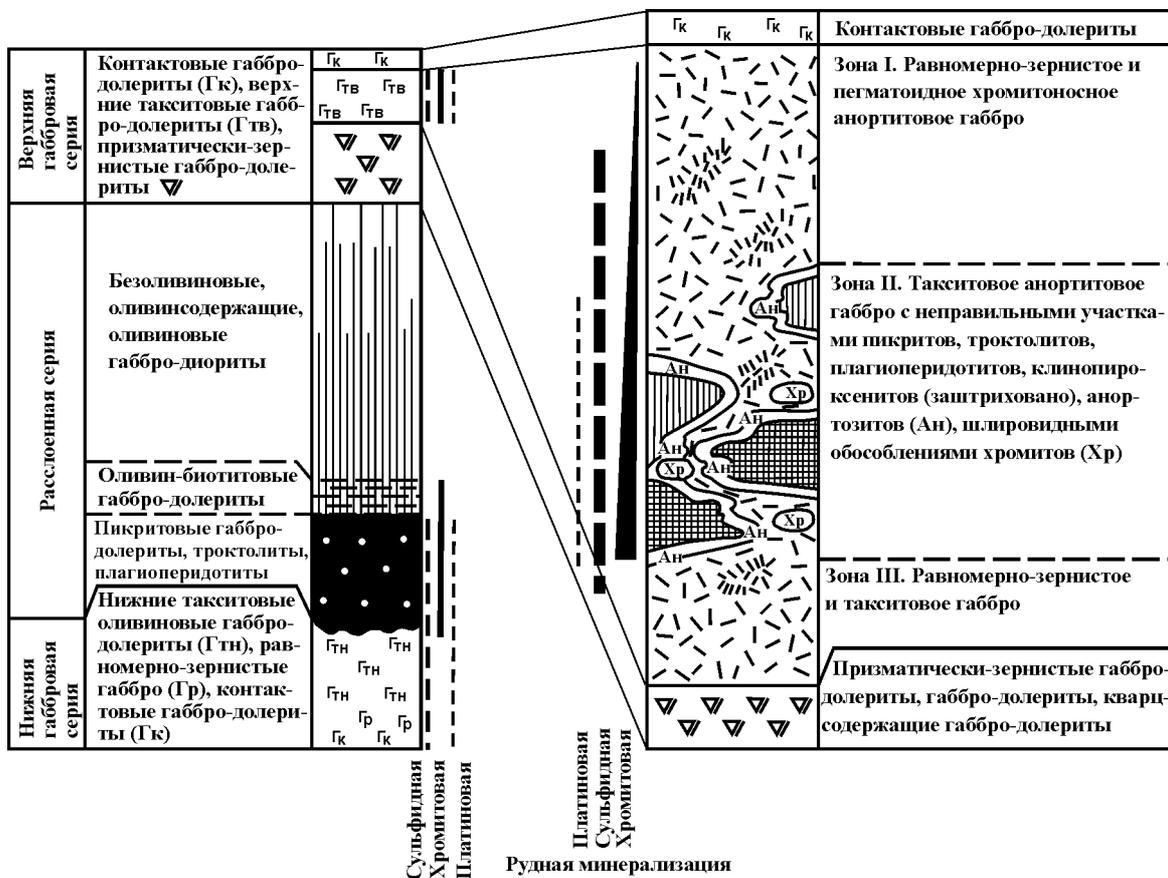


Рис. 41. Положение в разрезе и внутреннее строение верхней габбровой серии Талнахского интрузива по данным [7]

---

достигает нескольких метров в поперечнике в интрузии Норильск I. В основной массе темные обособления состоят главным образом из троктолитов. Клинопироксен местами образует достаточно крупные существенно мономинеральные или с подчиненным количеством плагиоклаза обособления. Границы троктолитовых и клинопироксеновых участков, как правило, весьма четкие, и их внешние контуры подчеркиваются малоомощной (до 0.5-1.0 см) мономинеральной плагиоклазовой оторочкой. Кроме относительно крупных скоплений, клинопироксен образует прерывистые каймы на периферии троктолитовых обособлений. Другой тип меланократовых обособлений может быть представлен существенно двупироксеновой породой с подчиненным количеством плагиоклаза.

Обособления пород всех петрографических типов включены в габброидную вмещающую массу. По структурным особенностям среди габброидов выделяются лейкократовые равномерно-крупнозернистые и пегматоидные разновидности. В равномерно-крупнозернистом габбро отдельные участки обогащены оливином, образующим скопления мелких кристаллов округлой формы. Структурная и минеральная неоднородность пород этого слоя усугубляется широким развитием скоплений вторичных минералов, образующих чаще всего округлые обособления, содержащие миндалины и пустоты, выполненные хорошо образованными кристаллами флогопита, карбоната, апатита и других минералов. Отдельные неправильной формы скопления вторичных минералов сложены тремолитом, пренитом, флогопитом, карбонатом, серицитом, тальком. Широко распространен ильваит.

Исследователи [7] отмечают несколько типов выделений хромита. Один из них представлен рассеянными зёрнами в лейкократовом габбро, распределенными внутри- и межзерновом пространстве плагиоклаза. Участки, обогащенные хромитом, могут быть приурочены к скоплениям гранулированных зёрен оливина. Второй тип выделений хромита представлен также рассеянной вкрапленностью, приуроченной к троктолитам. Количество хромита в этих породах существенно выше, чем в габброидах, и его распределение характеризуется большей равномерностью. К третьему типу выделений относятся хромитовые обособления, представляющие собой округлые или неправильной формы скопления, в которых количество хромита не менее 30-50 об. %. Хромитовые обособления имеют много общего с аналогичными образованиями в пикритах основной расслоенной серии.

Видовой состав силикатных фаз, ассоциирующих с хромитом, в рассматриваемых обособлениях в значительной мере отличается от минерального состава окружающих пород. Из минералов габброидов обычно присутствует плагиоклаз и реже – клинопироксен, образующие включения в хромитовой массе. Распространенными минералами хромитовых обособлений являются пренит, амфибол, флогопит, серпентин, тальк, хлорит, ильванит. Иногда отмечаются карбонаты и ангидрит. Этот же комплекс минералов встречается в составе миндалины, в которых, однако, хромит отсутствует.

Горизонт хромитоносного такситового габбро характеризуется постоянным присутствием сульфидной минерализации. Рудная минерализация распределена неравномерно. В верхней части горизонта количество сульфидов обычно не превышает 1-3 об.%. Чаще всего сульфиды приурочены к участкам пород с пегматоидной структурой. В нижней части горизонта концентрация сульфидов более высокая и нередко достигает 5-7 об.%. Сульфиды часто приурочены к участкам развития ассоциации вторичных водосодержащих фаз. В троктолитах рудная вкрапленность отмечается постоянно, но ее количество, как правило, не более 1 об.%. Практически всегда сульфиды встречаются в составе хромитовых скоплений.

Горизонту хромитоносного такситового габбро свойственна в целом относительно повышенная концентрация платиновых металлов. В средней части горизонта, представляющей собой комплекс пород с широко развитой хромитовой минерализацией в виде как рассеянных хромшпинелидов, так и хромитовых обособлений, концентрация платиновых металлов существенно возрастает. Эта часть разреза является основной платиноконцентрирующей зоной в верхней габбровой серии. При этом между содержаниями платиноидов и хрома отмечается наличие четкой корреляции.

### **Мончегорский плутон**

Из всего спектра сульфидной минерализации Мончегорского плутона ранее мы рассматривали лишь рудные жилы в качестве наиболее характерного примера действия рудной K-ловушки. Напомним, что по данным Р. В. Карпова [35] в верхних и нижних окончаниях жил присутствуют признаки высокотемпературного отжига сульфидов. На верхних окончаниях жил первоначально от-

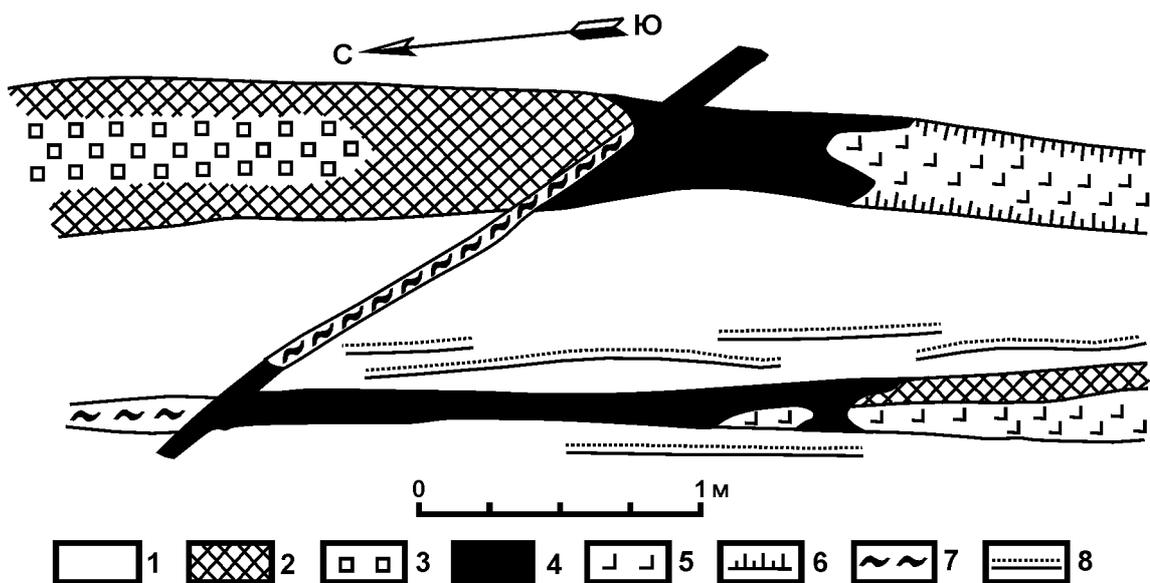


Рис. 42. Магнетитовая минерализация в зоне перехода сульфидных жил в диорит-пегматиты по Р.В. Карпову [35].

1 – бронзитит, 2 – мелкозернистые халькопирит-пентландит-пирротиновые руды, 3 – порфировидные выделения пентландита, 4 – магнетит с вкрапленностью сульфидов, 5 – лейкократовый диорит-пегматит, 6 – меланократовый диорит-пегматит, 7 – зона рассланцевания, 8 – жилки оталькования и карбонатизации в бронзитите

ложенный пирротин почти полностью замещается мелкозернистым магнетитом и вместо прежнего парагенезиса минералов (пирротин + пентландит + халькопирит) возникает совершенно новая ассоциация: магнетит + виоларит + халькопирит + кубанит + борнит. В местах выклинивания жил вниз по падению преобладает магнетит (до 50-70%), и появляется пирит (до 5-10%). Сильно обогащены тонкозернистым магнетитом и участки перехода рудных жил в пегматиты (рис. 42). Здесь магнетит составляет до 80-90% рудной массы. Р.В. Карпов подчеркивает, что в рудных жилах отмечается несколько генераций как раннего, так и позднего магнетита. Ранний магнетит часто замещается сульфидами, особенно пирротинном.

### Печенгские месторождения

Как уже отмечалось выше, сульфидные руды Печенгских месторождений сопровождаются магнетитовой минерализацией. Исследователи связывают ее образование с метаморфическими преобразованиями сульфидных руд под воздействием водных растворов. В некоторых случаях образующаяся подобным образом магнетитовая минерализация получает очень широкое распространение. По данным Г.И. Горбунова [11], особенностью состава сплошных руд Западного Ортоайви, в частности, является повышенное содержание в них магнетита, достигающее нередко 40% от общего объема руды. Содержание магнетита и во вкрапленных рудах в серпентинитах этого месторождения гораздо выше, чем в рудных телах месторождения Каммикиви. Руды месторождения Северное Соукерийоки имеют повышенное содержание вторичного магнетита, развивающегося метасоматическим путем по пирротину. Он содержится в сульфидных вкрапленниках в виде губчатых агрегатов. Из-за этого резко снижается качество сульфидных руд. Высокое содержание позднейшего магнетита, образовавшегося метасоматическим путем по пирротину и пентландиту, характерно для руд месторождения Мирона. Здесь в ряде случаев количество магнетита равно количеству сульфидов и достигает 10% от объема породы.

В северном (нижнем) рудном теле месторождения Киерджибор встречена разновидность оруденелых черных серпентинитов, в которых отсутствует пирротин и присутствуют халькопирит, пентландит, борнит, магнетит и ильменит. Сульфидно-магнетитовые вкрапленники обычно состоят из магнетита (30-50%), халькопирита с включениями борнита (30-40%) и пентландита (15-20%), при этом сульфиды всегда располагаются в центре вкрапленника, а магнетит – по периферии. Борнит, явно гипогенного происхождения, встречен Г.И. Горбуновым в такой ассоциации впервые. Сам факт

значительного распространения беспиротитовых медно-никелевых руд – свыше 200 м по простиранию и 10 м по мощности – говорит об их большом значении.

Замещение сульфидной минерализации магнетитом для медно-никелевых месторождений представляет собой вполне обычное явление. В частности на Подколотновском месторождении Воронежского массива [75] помимо сульфидных рудных залежей в пределах массива среди серпентинитов встречаются многочисленные зоны сульфидно-магнетитовой минерализации. Сульфиды во вкраплениях почти нацело замещены магнетитом в ассоциации с серпентинитом; при этом можно наблюдать все стадии процесса их замещения. По текстурно-структурным особенностям сульфидно-магнетитовая минерализация в серпентинитах обладает удивительным сходством с обычными вкрапленными и гнездово-вкрапленными сульфидными рудами в перидотитах и дунитах. Здесь под воздействием интенсивного гидротермального метаморфизма сульфиды никеля и меди в значительной мере подверглись замещению вторичным магнетитом вплоть до образования полных псевдоморфоз (так называемые тневые руды).

В рассмотренных выше примерах образование магнетитового оруденения можно рассматривать как следствие метаморфического отжига первичного сульфидного оруденения, протекавшего параллельно с серпентинизацией материнских пород в присутствии водного конденсата. Однако в печенгских интрузивах описано [59, 60] титаномагнетитовое оруденение, сформировавшееся на более высокотемпературной стадии эволюции интрузива и классифицированное исследователями как раннемагматическое.

Серпентинизированные перидотиты, обогащенные титаномагнетитом, приурочены к переходной зоне с габбро. В качестве примера исследователи приводят интрузивный массив на участке Пильгуярви, где подобная зона была лучше всего изучена. Расположенный на этом участке наклонный стратифицированный массив сложен в нижней части перидотитами, в верхней части – габбро (рис. 43). Между перидотитами и габбро расположен сравнительно маломощный слой пироксенитов. Титаномагнетитовое оруденение приурочено к средней части интрузии – к переходной зоне от перидотитов к габбро и представлено вкрапленностью титаномагнетита в перидотитах, пироксенитах, и, в меньшей степени, в габбро. Оруденелая зона подсечена многими скважинами и представляет выдержанный рудный горизонт.

Во всех случаях пересечения скважинами горизонта вкрапленных титаномагнетитовых руд (рис. 44) зона между перидотитами и габбро состоит из трех слоев:

а) верхнего слоя пироксенитов с вкрапленностью титаномагнетита (2-7 м), б) среднего слоя перидотитов с максимальным количеством титаномагнетита (1.5-5.5 м), в) нижнего слоя мелкозернистых пироксенитов, почти не содержащих титаномагнетита (7.5-25 м).

Пироксениты верхнего слоя макроскопически представляют собой среднезернистые меланократовые породы темно-зеленого цвета, по внешнему виду сильно отличающиеся от ниже залегающих перидотитов, с которыми они имеют отчетливый контакт. Граница же пироксенитов с вышележащими габбро менее ясная, что обусловлено постепенным увеличением (сверху вниз – от габбро к пироксенитам) содержания пироксена и соответственным уменьшением количества плагиоклаза. Однако под микроскопом граница между

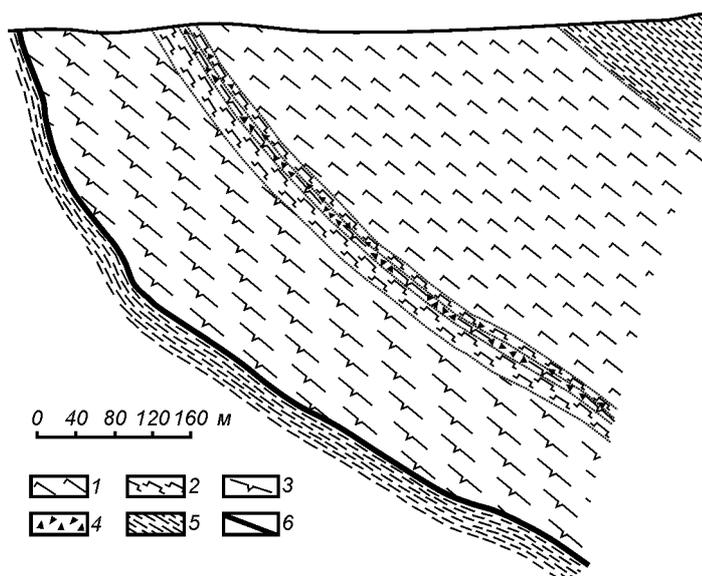


Рис. 43. Разрез интрузивного массива с титаномагнетитовым оруденением по В.А. Масленикову [59].

1 – габбро; 2 – пироксенит; 3 – перидотит; 4 – вкрапленность титаномагнетита; 5 – туффиты и филлиты; 6 – тектоническая зона.

габбро и пироксенитами устанавливается очень отчетливо по изменению структуры породы: для пироксенитов характерен резко выраженный идиоморфизм пироксена по отношению к плагиоклазу, тогда как в габбро пироксен и плагиоклаз обычно обладают одинаковым идиоморфизмом.

Титаномагнетит наблюдается в виде хорошо ограненных зерен октаэдрического габитуса, дающих квадратные, треугольные и восьмиугольные сечения, и, кроме того, зернами с неправильными изометричными контурами. Большая часть титаномагнетита включена в плагиоклаз, но довольно часто можно наблюдать идиоморфизм его и по отношению к пироксену: кристаллы титаномагнетита частично вдаются в пироксен или полностью включены в него. Изредка наблюдаются срастания титаномагнетита с пироксеном, напоминающие графические структуры.

Особенностью титаномагнетита верхнего горизонта является его сильная измененность и превращение в лейкоксен, содержащий решетку мелких пластинок ильменита. При более интенсивных процессах изменения решетка исчезает, а ильменит переотлагается здесь же в виде более крупных округлых и неправильной формы зерен. Количественное содержание титаномагнетита в пироксенитах подчинено определенной закономерности: в верхней части слоев оно составляет 6-8%, постепенно увеличиваясь книзу и достигая у подошвы слоя 20-25%.

Выделения магнетита сопровождаются минералами, свидетельствующими о повышенной роли летучих в процессе их формирования. На стыке пироксена с титаномагнетитом или в непосредственной близости к выделениям титаномагнетита развивается амфибол (керсутит). Около выделений титаномагнетита, либо нарастая на последний, либо в непосредственной близости от него, в незначительных количествах (1-2%) присутствует биотит. Здесь же обычно ассоциируют с биотитом мелкие идиоморфные кристаллы апатита, располагаясь в промежутках между кристаллами пироксена и никогда не бывая включенным в пироксен или титаномагнетит.

Сульфиды – пирротин, халькопирит, редко сульванит и пентландит – выделяются в очень малых количествах (1-3%) мелкими неправильными зернами в хлоритовой массе и по трещинкам в зернах пироксена.

Перидотиты среднего слоя макроскопически представляют собой плотные мелкозернистые породы темного, почти черного цвета, и имеют резкие, отчетливые контакты с выше- и нижерасположенными пироксенитами. В нижней части слоя, но несколько выше его подошвы, перидотиты обогащены титаномагнетитом, составляющим до 60% объема породы. Породы имеют неравномернозернистую пойкилитовую структуру, характеризующуюся развитием крупных (1.5-2 см длиной) кристаллов моноклинного пироксена, пойкилитически включающих мелкие (0.3-1.0 мм) зерна оливина и идиоморфные кристаллики титаномагнетита. Иногда наблюдаются выделения титаномагнетита в виде мелких (0.05-0.2 мм) круглых зернышек. Второстепенные минералы – автометаморфи-

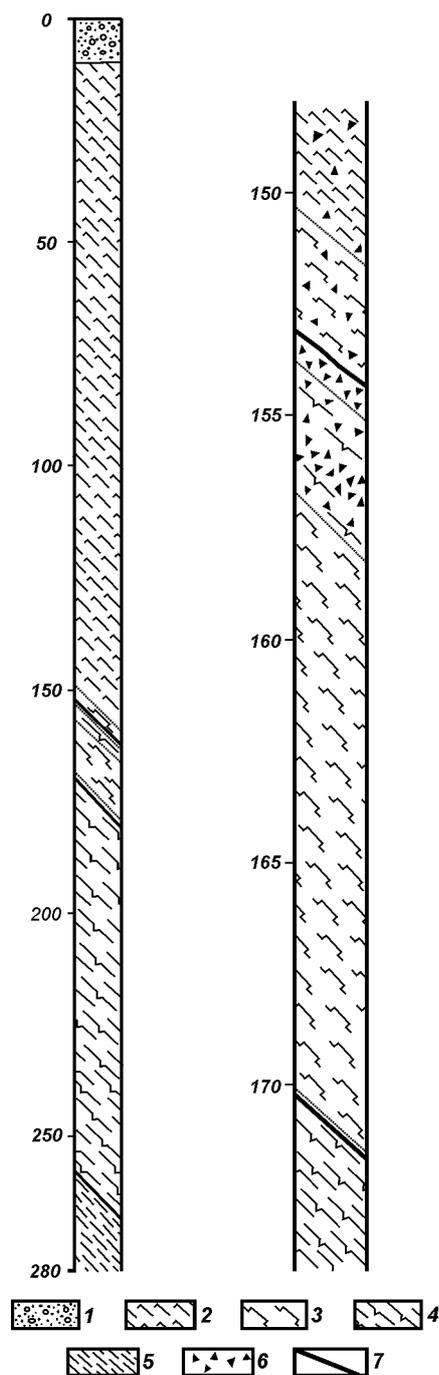


Рис. 44. Пример колонки одной из скважин на участке Пильгуйarvi по В.А. Масленикову [59]. Справа в более крупном масштабе показано строение промежуточной зоны между перидотитами и габбро, к которой приурочено оруденение.

1 – морена; 2 – габбро; 3 – пироксенит; 4 – серпентинизированный перидотит; 5 – филлиты и туффиты; 6 – вкрапленность титаномагнетита; 7 – тектоническая зона. Глубина в метрах.

---

ческие амфиболы (керсутит, зеленый амфибол, актинолит, тремолит), биотит, хлорит. В очень малых количествах присутствуют: апатит, сфен, магнетит, сульфиды (пирротин, халькопирит, редко сульванит и пентландит).

Титаномагнетит в этом слое содержится в количестве от 5-6 до 60% по объему. Содержание его в разрезе перидотитового слоя меняется: в верхних частях слоя титаномагнетит присутствует в количестве около 20%; книзу содержание его постепенно увеличивается, достигая максимума несколько выше подошвы слоя; нижние горизонты слоя резко обеднены титаномагнетитом, количество его не превышает 5-6%. По отношению к оливину титаномагнетит ксеноморфен и при количественном преобладании над оливином образует участки псевдосидеронитовой структуры; по отношению к пироксену титаномагнетит идиоморфен и во всех наблюдаемых случаях кристаллы его пойкилитически включены в крупные зерна пироксена, в результате чего образуется столь характерная для перидотитов пойкилитовая структура. Титаномагнетит перидотитов совершенно не затронут процессами изменения (за исключением зон тектонических подвижек).

Пироксениты нижнего слоя макроскопически представляют собой мелкозернистые породы, отличающиеся от пироксенитов верхнего слоя более светлым зеленым цветом. Они имеют четкие границы с выше и ниже лежащими перидотитами. Внутри слоя пироксенитов наблюдается определенная дифференцированность состава: верхние горизонты слоя сложены полевошпатовыми пироксенитами с пойкилитовой структурой (мелкие идиоморфные кристаллики пироксена включены в крупные зерна полевого шпата); нижние горизонты представлены почти бесполевошпатовыми пироксенитами с равномерной зернистой панидиоморфной структурой. Обе разновидности связаны друг с другом постепенными переходами.

Главными минералами, слагающими породу, являются моноклинный пироксен и плагиоклаз (частично замещенный хлоритом): в небольших количествах присутствуют лейкоксен и ильменит (по титаномагнетиту), биотит, апатит, кальцит, обычные амфиболы (керсутит, зеленый амфибол, актинолит, тремолит), сульфиды (пирротин, халькопирит). Титаномагнетит этого слоя нацело разложен на лейкоксен и ильменит, которые образуют неправильной формы выделения с разведенными, причудливыми контурами. Количество их не превышает 5% объема породы. Форма и размеры псевдоморфоз хлорита и тремолита по оливину свидетельствуют о частичном растворении первоначальных более крупных кристаллов оливина. Иногда наблюдаются случаи, когда маленькое круглое зерно оливина расположено в центре обрастающего его кристалла моноклинного пироксена.

Важная особенность нижней зоны пироксенитов – приуроченность к ней гнезд крупнозернистых пород типа габбро-пегматитов. Размеры гнезд по скважинам установить невозможно, в керне же они занимают интервал от 10 см до 1 м. Обычно почти в каждой скважине встречаются одно гнездо или два, редко три и более. Контакты их с пироксенитами нерезкие, но отчетливые. В составе габбро-пегматитов принимают участие те же минералы, что и во вмещающих породах.

Таким образом, пространственное распределение титаномагнетита в разрезе интрузии характеризуется следующими особенностями: в габбро, слагающем верхнюю половину массива, титаномагнетит присутствует как второстепенный по количеству минерал, образующий не густую, но постоянную вкрапленность; в пироксенитах промежуточной зоны между габбро и перидотитами количество его по мере движения вниз постепенно возрастает; ниже, в перидотитовом слое (расположенном между пироксенитами), происходит дальнейшее увеличение содержания титаномагнетита и количество его достигает максимума – около 60% объема породы. Далее, еще в пределах нижних частей перидотитового слоя, количество титаномагнетита резко уменьшается до 5-6 %, а в пироксенитах нижнего слоя становится еще меньше. В перидотитах, слагающих нижнюю часть интрузии, титаномагнетит отсутствует. Встречающийся здесь магнетит генетически связан с сульфидным медно-никелевым оруденением. Формы его нахождения и отчасти условия образования были охарактеризованы выше.

Структурные соотношения между титаномагнетитом и остальными породообразующими минералами во всех породах, по мнению В.А. Масленикова, показывают, что кристаллизация титаномагнетита происходила в раннюю магматическую стадию – после кристаллизации оливина, но в главной массе до кристаллизации пироксена, лишь частично одновременно с пироксеном образуя графические

---

срастания. Плагиоклаз во всех случаях кристаллизуется позже и пойкилитически включает кристаллы и округлые зерна титаномагнетита (и пироксена). В постмагматическую стадию титаномагнетит, содержащийся в полевошпатовых породах (габбро и плагиоклазовых пироксенитах), претерпевает автометаморфические изменения и почти нацело замещается лейкоксенном и ильменитом. В то же время в перидотитах и мономинеральных пироксенитах титаномагнетит остается неизменным.

В конечном счете, исходя из фактических данных, В.А. Маслеников делает вывод, что к концу периода кристаллизации оливина в магматической камере плутона образовалось два слоя: нижний, частично закристаллизованный, представляющий собой «кашу» из кристаллов оливина, и верхний – расплав, имеющий состав габбро. Вторым после оливина начал кристаллизоваться титаномагнетит, образование которого происходило во всем объеме габбрового расплава. Вследствие большой разницы в удельном весе титаномагнетита и расплава выделившиеся кристаллы титаномагнетита опускались вниз и осаждались на поверхность оливинового слоя. При этом В. А. Маслеников отмечает, что строение всей зоны титаномагнетитового оруденения в целом не может быть объяснено только явлениями гравитационно-кинетической дифференциации, так как ряд ее особенностей свидетельствует о протекании более сложных процессов. В частности он не исключает возможность развития реакционных взаимоотношений между перидотитами и габбро, как между химически различными средами.

### **Коматиитовые месторождения**

Для коматиитовых месторождений образование оксидной рудной минерализации обусловлено в основном процессами регионального метаморфизма. В частности на месторождении Камбалда уровень оксидной минерализации довольно низок. Здесь шпинелевые фазы (магнетит и хромит) редко превышают 10% от общей суммы сульфидов и окислов [73]. При этом заметная концентрация шпинелевых фаз (хромита и магнетита) наблюдается на контакте пласта массивных сульфидов с базальтами лежащего бока или непосредственно под ним. Наблюдается также концентрация хромита в основании пласта рассеянно-вкрапленных сульфидов, перекрывающего пласт массивных сульфидов. На месторождении Лангмуир 1 (пояс Абитиби Канадского щита), расположенном в основании серий лавовых потоков со структурой спинифекс [66], напротив, большая часть руды сильно окислена, превращена в магнетит, который во многих местах псевдоморфно замещает сульфиды в штокверковой структуре руды. Тем не менее, следует отметить, что по генезису сульфидным коматиитовым месторождениям в оксидном рудообразовании соответствует группа субаэральных железорудных эффузивных месторождений. Эти месторождения, как и условия их образования, будут рассмотрены ниже.

### **Медно-титаномагнетитовые месторождения**

Месторождения этого типа формально можно рассматривать как промежуточную форму между сульфидными и оксидными магматическими месторождениями. Своеобразие месторождений этого типа заключается в том, что, по сравнению с типичными месторождениями сульфидных медно-никелевых руд, его руды не содержат ни пирротина, ни пентландита. Вместо обычного магнетита в них широко распространен ванадийсодержащий титаномагнетит. Вместо халькопирита и кубанита распространены гипогенный борнит и халькопирит. Наиболее изученным представителем этого типа месторождений является Волковское месторождение на Среднем Урале. Характерной особенностью руд этого типа является также присутствие апатита, парагенетически тесно связанного с титаномагнетитом и часто с сульфидами меди. Необходимо также указать, что пирит в рудах почти полностью отсутствует, что резко отличает руды Волковского месторождения от вкрапленных медных сульфидных руд других более кислых интрузивных пород. По сравнению же с типичными титаномагнетитовыми месторождениями Урала, залегающими в габбровых массивах и пироксенитах, руды Волковского месторождения содержат явно повышенное количество меди, фосфора и ванадия.

### **Волковское месторождение**

Волковское месторождение [38, 75] расположено в северной части Среднего Урала, на его восточном склоне. Оно находится в пределах платиноносного пояса габбро-перидотитовой формации Урала. Волковский габбровый массив, к которому приурочено одноименное месторождение, пред-

---

ставляет собой северную часть Тагильского массива и характеризуется развитием интенсивного вкрапленного медно-сульфидного оруденения.

Волковский массив в плане представляет собой вытянутое в северо-северозападном направлении интрузивное тело. В строении его принимают участие габбро, габбро-диориты, диориты, кварцевые диориты и комплекс мелкозернистых ороговикованных пород. Наибольшая часть массива сложена различными разновидностями габбро (пироксеновыми с габбровой и офитовой структурами, биотитсодержащими, оливковыми и оливинсодержащими, гиперстенсодержащими). Кроме темноцветных минералов в породах массива существенно меняется состав плагиоклазов. В направлениях с юга на север и от периферии к осевой части массива состав плагиоклазов постепенно меняется от лабрадорного до битовнитового и анортитового. Основность плагиоклаза увеличивается также с глубиной.

Отмечается вертикальная зональность: кварцевые диориты и диориты занимают верхнюю часть разреза, пироксеновые габбро – среднюю, а оливин- и гиперстенсодержащие – нижнюю. Медно-сульфидное и титаномагнетитовое оруденение находится висячем боку габбрового массива. Промышленные концентрации меди приурочены главным образом к пироксеновым габбро. В пределах массива оруденение концентрируется в виде рудной зоны, согласной с простиранием и падением вмещающих пород. Протяженность ее по простиранию свыше 3 км. Рудная зона, в свою очередь, состоит из серии плоских линзовидных залежей, расположенных более или менее параллельно друг другу. Всего на месторождении выделено свыше 200 рудных тел. Руды характеризуются постепенным переходом в безрудные породы, так что границы рудных тел являются условными и определяются только по данным опробования. Большинство рудных залежей сложено как медно-сульфидными, так и титаномагнетитовыми и апатитовыми рудами, реже встречаются самостоятельные тела медно-сульфидных руд или титаномагнетитовых руд.

Максимальные скопления рудных минералов отмечаются в такситовых меланократовых разновидностях габбро. По внешнему облику меланократовое неравномернозернистое габбро представляет в основном мелкозернистую породу, в которой наблюдаются более крупные кристаллы пироксена или небольшие скопления их. Местами же эти кристаллы в породе настолько часты, что габбро приобретает облик крупнозернистой породы. Почти постоянно меланократовое габбро содержит титаномагнетит и апатит, но распределение их крайне неравномерно. Если на отдельных участках присутствуют лишь редкие, мелкие зернышки, то на других габбро настолько обогащено титаномагнетитом и апатитом, что представляет собой магнетит-апатитовую породу. Подобные магнетит-апатитовые шпиры имеют весьма различные размеры – от нескольких сантиметров до десятков метров.

Несмотря на то, что чаще всего медно-сульфидное и титаномагнетитовое оруденение встречается совместно, в расположении их в вертикальном разрезе массива наблюдается некоторая разобщенность: медно-сульфидное оруденение занимает более высокое положение по отношению к титаномагнетитовому. Последнее чаще всего встречается в пироксеновых, преимущественно битовнитовых габбро, тогда как медно-сульфидное располагается в пироксеновых, преимущественно лабрадорных габбро. О несколько более поздней кристаллизации рудных минералов по отношению к порообразующим плагиоклазу и моноклинному пироксену свидетельствует расположение титаномагнетита, борнита и халькопирита в промежутках между силикатными минералами с образованием сидеронитовой структуры.

Титаномагнетитовое оруденение проявляется в следующих формах:

- 1) в виде редкой вкрапленности титаномагнетита во всех разновидностях габбро;
- 2) в виде богатой вкрапленности и мелких шпиров, местами вместе с сульфидами, в меланократовом габбро;
- 3) в виде сравнительно крупных шпиров и жильных обособлений, главным образом в пироксенитах;
- 4) в виде жил среди пегматоидной разновидности роговообманкового габбро.

Образование титаномагнетита в габбро происходило, в основном, позднее силикатов. При этом титаномагнетит наблюдается не только в виде ксеноморфных зерен между силикатными зернами. Изредка он наблюдается также в виде включений внутри зерен пироксена. Форма этих включенных зерен округлая, каплевидная, т. е. напоминает собой форму жидких включений. С.А. Кашин [38] в дан-

---

ном случае считает возможным, что рудное вещество было захвачено при кристаллизации силикатов еще в жидком виде. Изредка можно наблюдать явно идиоморфные, но очень мелкие зерна титаномагнетита, включенные в силикаты. Некоторые включения бывают окаймлены тонкой полосой роговой обманки. Характерно, что зерна эвгдральной формы приурочены к границам между пироксенами, или между пироксенами и плагиоклазами, тогда как между плагиоклазами они обычно ангдральные.

В некоторых случаях идиоморфные зерна титаномагнетита располагаются вокруг пироксенов, тогда как отдельные зерна округлой формы включены внутрь их. На участках, обогащенных титаномагнетитом, чаще встречаются зерна неправильной формы. Они располагаются между силикатами и часто образуют сидеронитовую структуру, переходя местами в сплошные титаномагнетитовые участки. Зерна силикатов подвергаются нередко частичной коррозии. В габбро с оливином чаще встречаются зерна титаномагнетита резко ксеноморфных очертаний. Отмечены случаи, когда титаномагнетит вместе с сульфидами развивается по спайности пироксена.

Титаномагнетитовое оруденение почти всегда сопровождается апатитом, содержание которого находится в прямом отношении к скоплениям титаномагнетита. Среднее содержание апатита по месторождению около 2-3%. В меланократовом габбро оно увеличивается до 5-8%. Апатит является широко распространенным минералом в габбро Волковского месторождения. Его мелкие кристаллики включены в пироксен, оливин и плагиоклаз. Основной же объем этого минерала образовался позднее силикатов, несмотря на ясно выраженный идиоморфизм, скорее всего несколько ранее или одновременно с главной частью титаномагнетита. В местах, обогащенных титаномагнетитом, апатит образует иногда даже как бы сплошные полосы, причем его зерна почти всегда имеют идиоморфные очертания. Постоянно можно наблюдать идиоморфные кристаллы, включенные в титаномагнетит или цементируемые им. Местами же, наоборот, кристаллы апатита окружают титаномагнетит или тесно срастаются с ним. Наконец, были встречены трещинки в апатите, заполненные титаномагнетитом.

В единичных случаях апатит в виде кристаллов или идиоморфных зерен встречался в борните, и в этом же зерне апатита наблюдались очень мелкие кристаллики борнита. Нередко апатит располагается в промежутках между зернами борнита, но почти всегда он сохраняет свои кристаллографические формы. Установлены также случаи явно ксеноморфных зерен этого минерала по отношению к силикатам в некоторых участках габбро. При этом его зерна достигают крупных размеров и располагаются между плагиоклазами. Характерно также, что подобные ксеноморфные зерна появляются в лейкократовых участках габбро, содержащих биотит, а также в габбро с офитовой структурой, содержащих незначительные количества титаномагнетита. Каких-либо явлений замещения апатита другими минералами ни разу не наблюдалось. По данным С.А. Кашина [38] минерал относится к фтор-apatиту.

Сульфидное оруденение встречается преимущественно в пироксеновом габбро и приурочено, в основном, к мезократовому габбро такситовой текстуры. Главными носителями меди в сульфидных рудах являются борнит и халькопирит, в незначительном количестве присутствует первичный халькозин. От общего содержания меди в руде на долю борнита приходится 75-80%, халькопирита 20-25% и халькозина 2-3%. Кроме медных минералов широко распространены в рудах ванадийсодержащий титаномагнетит и апатит, реже встречаются пирротин и пирит и еще реже – сфалерит и галенит. Сульфиды железа, в частности пирротин, совершенно отсутствуют. Лишь пирит изредка наблюдается как вторичный минерал.

В зоне оруденения сульфиды меди присутствуют в следующих формах:

- 1) в виде вкрапленности борнита и халькопирита в пироксеновом и оливинсодержащем габбро;
- 2) в виде вкрапленности в меланократовом габбро в местах, обогащенных титаномагнетитом («медистые титаномагнетиты»);
- 3) в виде мелких прожилков и вкраплений халькопирита (без борнита) вдоль зон гидротермального изменения габбро по трещинам отдельности;
- 4) в виде выделений халькопирита и, реже, борнита по плоскостям тончайших трещинок в габбро.

Преобладающей формой сульфидного оруденения является вкрапленность борнита в тесной ассоциации с халькопиритом в габбро. Остальные указанные формы играют незначительную роль.

---

---

При этом борнит Волковского месторождения имеет в основном гипогенное происхождение. В целом халькопирит распространен шире, чем борнит. Кроме обычной вкрапленности он встречается также в переходной зоне между диоритами и габбро, в зонах смятия и дробления среди габбро (борнит в этом случае встречается очень редко). Но в основной массе сульфидоносного габбро преобладает борнит; здесь он составляет 60-70% всего количества сульфидов. Кроме борнита и халькопирита на месторождении встречается гипогенный халькозин. Он находится в ассоциации с борнитом, с которым образует графические сростания, развивается по трещинкам и окаймляет зерна борнита, а также наблюдается в виде неправильных мелких агрегатных выделений.

Сульфиды выделяются между зернами силикатов и значительно реже между зернами титаномагнетита и апатита. Изредка борнит и халькопирит наблюдаются в виде единичных, очень мелких, хорошо образованных кристалликов, включенных в зерна титаномагнетита. Характерно, что в таких кристаллах борнита не обнаружено структур распада твердых растворов, тогда как в целом на месторождении подобные структуры широко распространены. Кристаллики борнита отмечены также внутри кристаллов апатита, чаще по краям.

Для главной массы сульфидов меди характерны ксеноморфные очертания зерен, местами с очень неправильными контурами. В наиболее обогащенных участках они как бы цементируют зерна силикатов, разъедая их и проникая между ними, создавая местами подобие сидеронитовой структуры. Нередко можно наблюдать, как борнит и халькопирит развиваются по спайности в пироксене или роговой обманке. В ряде случаев мелкие неправильные зерна сульфидов располагаются друг за другом, образуя цепочки.

Халькопирит второй генерации сравнительно часто встречается в зонах вторичного изменения габбро вдоль трещин отдельностей. Наряду с ним при этом выделяются также типичные минералы гидротермального происхождения: эпидот, цоизит, хлорит, кальцит, пренит и др. В отдельных случаях халькопирит появляется в зальбандовых участках гидротермальных прожилков нерудных минералов, присутствуя также внутри прожилков кальцита, эпидота и др. В этих более поздних процессах он отлагался почти без борнита.

Сульфиды довольно часто замещают нерудные минералы и титаномагнетит. По титаномагнетиту развиваются легче всего пирит (там, где он встречается), затем борнит и халькопирит. Борнит замещает титаномагнетит обычно по периферии зерен или по границе ильменитовых пластинок; при этом замещается только магнетит, а пластинки ильменита остаются не затронутыми борнитом. Более часто титаномагнетит замещается халькопиритом как с периферии зерен, так и по трещинкам в них. Сульфиды, особенно борнит, замещают нерудные минералы, выделяясь в виде мельчайших включений в периферических частях их. В нерудных минералах образуются как бы оторочки, состоящие из мелкой вкрапленности сульфидов. Большая часть нерудных минералов, замещающихся сульфидами меди, относится к амфиболу – актинолиту.

На Волковском месторождении имеют весьма широкое распространение реакционные каемки в силикатах, образующихся на границе с рудными выделениями. Отмечаются тонкие соссюритовые каемки на границе плагиоклаза и титаномагнетита, тонкие каемки роговой обманки на границе пироксена и титаномагнетита, а также появление чешуек биотита вокруг зерен титаномагнетита. Реакционные каемки часто наблюдаются на границе борнита или халькопирита с плагиоклазом и, преимущественно, вокруг мелких зерен сульфидов. Каемки неоднородны по составу: непосредственно у зерна борнита или халькопирита наблюдается тонкая каемка, повторяющая все очертания сульфидов, состоящая из агрегатов зерен эпидота и цоизита; за ней следует более широкая расплывчатая кайма или «оболочка» соссюрита с распыленными точечными выделениями сульфидов. Сами зерна сульфидов часто располагаются между кристаллами плагиоклазов, почти не подверженными соссюритизации. Изредка встречаются зерна сульфидов, включенные в неизмененные монокристаллы плагиоклаза, и в этих случаях они окружены каемками соссюрита.

Менее часто вместо эпидота или цоизита вокруг сульфидных зерен появляется пренит. Местами он, аналогично эпидоту или цоизиту, дает четкую каемку вокруг сульфидных зерен, но обычно образует агрегат призмочек вокруг сульфидов и также окружается соссюритом. Значительно реже вокруг зерен борнита или халькопирита появляются в виде оторочек зерна кварца или таблички альбита, но и за альбитовой каемкой также следует каемка соссюрита. Изредка встреча-

---

ются участки, в которых вокруг зерен сульфидов наблюдается только четкая узкая каемка эпидота или цоизита, а сосюритовая оболочка отсутствует.

Эти реакционные взаимоотношения, которые С.А. Кашин связывает с локальным автотаморфизмом материнских пород, свидетельствуют о большой роли летучих в процессе рудообразования. Об этом же свидетельствуют такситовый облик пород, к которым приурочено оруденение, и широкое распространение апатита.

## **Магнетитовые и титаномагнетитовые магматические месторождения Урала**

Считается [17, 54, 57], что образование месторождений этого типа связывается с процессами кристаллизации остаточных расплавов в габброидных магмах. По мнению исследователей, об этом неоспоримо свидетельствует сидеронитовая структура руд, в которой магнетит ксеноморфен и является как бы цементом между зернами других минералов. Дополнительные основания для этой точки зрения дает тесная связь рудообразующего процесса с активностью летучих компонентов магмы. Примеры этих месторождений хорошо известны, но поскольку нас интересует связь рудообразующего процесса с летучими с точки зрения возможности формирования рудных концентраций за счет серного перехвата, то имеет смысл проиллюстрировать эту связь на некоторых примерах, взятых из вышеперечисленных классических работ.

В частности, А.Н. Заварицкий [17] отмечает, что в остаточном расплаве должны естественно концентрироваться и некоторые летучие составные части. В качестве следов воздействия летучих он рассматривает изменение первичные магматических минералов, особенно пироксена, который превращается в роговую обманку и иногда хлоритизируется. Причем эти изменения в залежах магнетита представляют собой вполне обычное явление.

### **Кусинское месторождение**

Кусинское титаномагнетитовое месторождение [54, 57, 74] расположено на западном склоне Южного Урала в 23 км к северу от г. Златоуста. Рудные тела залегают в северной части габбро-амфиболитового интрузива. Интрузив вытянут в северо-восточном направлении на расстояние около 15 км, тогда как его ширина в районе месторождения составляет всего 0.3-0.8 км. Тело интрузива круто, местами почти вертикально, падает на юго-восток. Вмещающими интрузив породами с северо-западной стороны являются протерозойские доломиты, с юго-восточной – гнейсо-граниты.

Кусинское месторождение занимает участок длиной 2.8 км в центральной части интрузива и было представлено до отработки четырьмя субпараллельными, вытянутыми по простиранию интрузива пласто- или жиллообразными телами сплошных титаномагнетитовых руд, а также зонами вкрапленного оруденения. Тела сплошных руд приурочены к пачке полосчатых метагабброидов из чередующихся тонких псевдослоев бесполовошпатовых и гранатсодержащих полевошпатовых амфиболитов. Вкрапленные руды развиты преимущественно в меланократовых амфиболитах, вероятно апопироксенитовых.

Протяженность тел сплошных руд от 180 до 2500 м, мощность преимущественно 2-3 м, местами до 8 м. В верхних горизонтах месторождения тела сплошных руд залежали моноклиально, круто падая на юго-восток, местами вертикально. При разведке глубоких горизонтов выявилось плавное изменение направления падения рудных тел с переходом по всему простиранию на западное, затем горизонтальное и снова северо-восточное, пологое.

На месторождении выделяются два основных типа руд – сплошные и вкрапленные. Сплошные руды на 90-95% сложены рудными минералами – титаномагнетитом, магнетит-ильменитом (ильменит с вростками магнетита), ильменитом, магнетитом. Два последних являются поздними генерациями, возникшими при метаморфизме двух первых. Названные рудные минералы содержат также спорадически включения хёгбомита, шпинели, корунда, рутила. В малых количествах в рудах присутствуют хлорит, биотит, гранат, гематит, пирит, пирротин, халькопирит, карбонаты, кварц. Сплошные руды часто смяты, трещиноваты. В трещинках выделяются хлориты, флогопит, биотит, гранат, сульфиды, турмалин, кварц, кальцит. Вкрапленные руды содержат те же главные рудные

---

минералы, среди прочих преобладает амфибол, присутствуют гранат, хлорит, плагиоклазы, сульфиды, сфен, спорадически апатит.

В отношении Кусинского месторождения И.И. Малышев [57] сделал ряд выводов, которые он впоследствии [54] распространил на все месторождения этого типа. В частности, эти выводы включают следующие положения:

1. Сидеронитовая структура габбровых пород, вмещающих месторождения; гранатизация плагиоклазов на контакте с рудными выделениями; образование келифитовых кайм на контакте рудных зерен с плагиоклазом, пироксеном и роговой обманкой, состоящих из вторичной роговой обманки, хлорита, биотита и граната; сосюритизация плагиоклазов; форма и характер рудных выделений; взаимоотношения рудных тел с вмещающими их породами – все это, по мнению И.И. Малышева, с несомненностью указывает на образование рудных тел из остаточных, обогащенных железом и титаном, расплавов габбровой магмы.
2. Наличие хлоритовых зальбандов у рудных жил Кусинского месторождения, приуроченность хлорита и биотита преимущественно к рудным зонам, процессы автопневматолита, максимально проявленные в рудных телах и их зальбандах, образование габбро-пегматитовых структур в непосредственной близости от некоторых рудных тел Копани и Маткаля, – все это указывает, по мнению И.И. Малышева, на присутствие в остаточном рудном растворе летучих компонентов, главным образом воды.
3. В целом, согласно представлений И.И. Малышева, формирование рудных тел происходило путем отфильтровывания – отжимания (иногда многократного) под давлением остаточного расплава из междузернового пространства ранее закристаллизовавшихся силикатных породообразующих минералов. При этом форма рудных тел предопределяется трещинами и ослабленными зонами, которые образуются в интрузиве во время его кристаллизации.

### **Копанское месторождение**

Упомянутое выше Копанское месторождение [57] относится к той же группе, что и Кусинское, и расположено в 40 км к юго-западу от последнего. Как отмечает И.И. Малышев, Копанское месторождение весьма сходно с Кусинским по условиям залегания и образованию. Оба месторождения связаны с одним и тем же габбровым комплексом; существенное различие имеется лишь в интенсивности метаморфических процессов. Характерным для Копани является почти полное отсутствие метаморфизма. Поэтому детали проявления связи рудообразующего процесса с магматогенными летучими мы проиллюстрируем на примере именно этого месторождения.

На этом месторождении в пределах рудоносной полосы прослеживается переход от среднезернистого нормального габбро в периферической части к более грубозернистому и обогащенному плагиоклазом – в центральной части. Эти явления особенно сильно развиты вблизи рудных залежей, где можно наблюдать участки крупнозернистого габбро-пегматита с величиной кристаллов от 2 до 10 см. С приближением к рудным залежам наблюдается повышение основности плагиоклазов. Избыток плагиоклаза обособляется в отдельные плагиоклазовые участки, в дальнейшем сильно эпидотизированные. Значительная часть плагиоклаза, кроме того, обособляется вместе с рудой, давая участки рудно-плагиоклазового габбро, т. е. породы, состоящей только из плагиоклаза и рудных минералов, а иногда даже самостоятельные плагиоклазово-рудные жилы, по форме аналогичные основным рудным залежам месторождения. Кроме того, плагиоклаз в центральной зоне габбровой интрузии нередко обособляется в самостоятельные полевошпатовые шпалы, в дальнейшем сильно эпидотизированные. В рудоносном габбро встречаются апатит и, как продукты разложения других минералов, лейкоксен, хлорит и вторичная роговая обманка.

Руда в этих породах представлена, в большинстве случаев, неправильными выделениями с плавными контурами, причем отдельные зерна часто связаны между собой и вытянуты в одном направлении, придавая породе параллельную текстуру. В этих случаях, как отмечает И.И. Малышев, руда производит впечатление более позднего образования – жилы внедрившейся в породу. Это впечатление усиливается повсеместно распространенным явлением гранатизации полевого шпата в соприкосновении с рудой, так что непосредственного контакта руды и плагиоклаза нигде

---

наблюдать не удастся. Эти минералы всегда отделены друг от друга более или менее широкой каймой граната, иногда нацело уничтожающей небольшие кристаллы плагиоклаза. Авгит в соприкосновении с рудой изменен значительно меньше, давая иногда оторочку вторичной роговой обманки. Однако наряду с таким характером рудных выделений удастся наблюдать мелкие идиоморфные кристаллики руды, включенные в авгите.

Весьма характерными для Копанского месторождения являются процессы, выраженные в зальбандовых частях рудных залежей, где прекрасно можно наблюдать внедрение по мельчайшим трещинкам рудной фракции и разъединение рудой плагиоклазов и пироксенов (первые гранатизируются, а вторые иногда нацело замещаются, создавая псевдоморфозы рудных минералов по пироксену). Кроме того, часть рудных зерен, особенно вблизи рудных тел, представлена как бы псевдоморфозами рудных минералов по пироксену.

Копанское месторождение в отличие от Кусинского представлено большим разнообразием типов руд, которые И.И. Малышев классифицирует следующим образом.

1. Рудные залежи, представленные исключительно грубозернистым титаномагнетитом без примеси нерудных минералов.
2. Титаномагнетит с переменным количеством включений идиоморфных зерен плагиоклаза с гранатовыми каемками, причем количество плагиоклаза в этом типе руды варьирует весьма широко, от нескольких процентов до 50% и выше, обособляясь на некоторых участках в плагиоклазово-рудные жилы.
3. Титаномагнетит с большей или меньшей примесью пироксена с периферической каемкой роговой обманки, иногда хлорита.
4. Титаномагнетит с включениями плагиоклаза, пироксена и роговой обманки в переменных количествах, дающий большое разнообразие типов в зависимости от различных комбинаций входящих сюда компонентов.
5. Смешанный тип, наиболее распространенный, когда центральная часть залежи представлена чистым титаномагнетитом, а периферическая обогащается плагиоклазом или пироксеном и роговой обманкой, или же тем и другим минералом вместе. Нередко наблюдается на одном и том же рудном выходе по протяжению рудной залежи смена типов руд.
6. Кроме вышеуказанных типов, свойственных рудным залежам, на месторождении значительно развиты шлировые вкрапленные руды, в которых шлиры имеют вытянутую согласно с общим направлением рудных залежей форму.

Обычные вкрапленные руды месторождения чаще всего представлены рудно-плагиоклазовым габбро, т.е. породой состоящей из идиоморфных зерен плагиоклаза с междузерновым пространством, выполненным рудой или участками обогащенного рудой обычного габбро. Переходы от рудных залежей к породам нормального типа довольно резкие – зона зальбандов не превышает 20 см. Зальбанды представлены сильно оруденелым, иногда весьма сильно гранатизованным габбро. Контактные зоны между рудным вкрапленником и породой аналогичны контактам нормальных рудных залежей.

Первоначально в связи с широким распространением грубозернистых пород исследователи [57] относили рудные тела Южно-Уральской группы к типичным пегматитам, но впоследствии И.И. Малышев [54] счел необходимым сделать это утверждение менее категоричным: по существу рудные тела этих месторождений не являются типичными пегматитами в полном смысле этого термина, скорее их можно назвать позднемагматическими – пегматоидными.

### **Первоуральское месторождение**

Первоуральское месторождение [54, 57, 74] расположено в 44 км западнее г. Екатеринбурга. Месторождение приурочено к Ревдинскому массиву, который вытянут в меридиональном направлении. Массив, имеющий ширину 2000-3000 м, характеризуется зональным строением. Его центральная часть сложена горнблендитами, тогда как периферические участки – породами габбрового состава. На участке месторождения полоса горнблендитов имеет ширину от 1 км на севере до 100-150 м на юге.

---

Горнблендиты представляют собой массивные кристаллические породы, состоящие почти нацело из зерен роговой обманки, иногда с небольшим количеством полевых шпатов, эпидота и цоизита, которые образуют неправильной формы гнезда и прожилки. В тех или иных количествах в горнблендитах всегда присутствует титаномагнетит. Зерна титаномагнетита обычно имеют неправильную форму и выполняют промежутки между зернами роговой обманки. Местами по периферии зерен титаномагнетита развивается лейкоксен. В районе месторождения, наряду с обогащением горнблендитов титаномагнетитом в виде рассеянных в породе зерен, титаномагнетит концентрируется также в виде сгустков, струек, жилок, иногда сложных штокверков и линз сплошной руды. Крупные линзы размерами до нескольких десятков кубических метров встречаются редко и являются исключением. В основном руда представлена породой с неравномерной вкрапленностью, мелкими сгустками и шлирами рудных минералов.

Наиболее рудоносной является восточная часть полосы горнблендитов. Падение рудных разностей близко к вертикальному. В зоне восточного контакта между горнблендитами и габбро часто прослеживаются участки крупнозернистого такситового габбро, имеющие неправильную форму и представляющие переходную зону от горнблендитов к среднезернистому габбро. По крупности зерен И. И. Малышев [54] выделяет среди горнблендитов мелкозернистые (с размерами зерен меньше 1 см), среднезернистые (1-2 см), крупнозернистые (2-5 см) и особо крупнозернистые (крупнее 5 см). Последние иногда достигают 0.8 м длины и 15-20 см толщины.

В западной части горнблендитовой полосы наиболее широко распространены мелкозернистые разности горнблендитов, а в восточной (рудоносной) ее части развиты неравномернозернистые разности. Здесь нередко среди среднезернистых разностей встречаются шширообразные участки крупнозернистых горнблендитов, отдельные кристаллы которых достигают в длину нескольких десятков сантиметров. Участки крупнозернистых горнблендитов иногда имеют очень четкие контакты со средне- и мелкозернистыми. Местами они залегают в виде жилок и штокверков. На контактах между мелкозернистыми и крупнозернистыми разностями горнблендитов иногда развит в виде жилок и гнезд полевой шпат, представленный альбит-олигоклазом. Внутри самих жилок крупнозернистого горнблендита местами встречаются угловатые включения полевого шпата. В некоторых случаях между горнблендитами разной зернистости наблюдаются плоскости скольжения, по которым развита хлоритизация. В горнблендитах восточной части полосы иногда встречаются участки крупнозернистого пегматоидного габбро.

Горнблендиты всюду содержат в тех или иных количествах титаномагнетит в виде вкрапленности или мелких сгустков и шширов. Из других рудных минералов в горнблендитах встречаются в незначительных количествах ильменит, халькопирит, еще реже – пирит, халькозин, борнит и сфалерит. Из нерудных преобладает обыкновенная роговая обманка, хлорит (клинохлор, реже пеннин), эпидот (по периферии зерен роговой обманки и часто вместе с хлоритом), гранат (часто вместе с хлоритом в непосредственной близости с рудными зернами, а иногда и в виде мелких жилок вместе с хлоритом), полевой шпат. Последний представлен альбит-олигоклазом в прожилках и гнездах, розовым за счет развития тулита – марганцевого цоизита.

Титаномагнетит занимает, как правило, междузерновое пространство среди роговых обманок, а также местами заполняет трещинки в зернах роговой обманки. Размеры рудных зерен колеблются от долей микрона до 5-6 мм при наиболее распространенных размерах 0.2-0.3 мм. Массивные руды имеют незначительное распространение. Наиболее широко развиты вкрапленные руды той или иной весьма неравномерной концентрации, иногда в виде струек, сгустков, прожилков и т. д. Отмечается характерная особенность, заключающаяся в том, что наиболее обогащены рудой крупнозернистые и неравномернозернистые горнблендиты. В мелкозернистых горнблендитах оруденение, как правило, слабое. Западная и северная части горнблендитовой зоны, не содержащие промышленного оруденения, представлены исключительно мелкозернистыми горнблендитами.

По мере возрастания относительного количества рудной части, в горнблендитах наблюдается интенсивное замещение роговой обманки хлоритом, эпидотом и гранатом. Силикатная часть массивных руд представлена почти исключительно хлоритом и частично эпидотом, гранатом, иногда также встречаются шпинель, корунд, диаспор и карбонаты. Роговая обманка и полевой шпат иногда встречаются в массивных рудах в виде крупных порфиroidных выделений, которые обычно отде-

---

лены от рудной части реакционной каймой хлорита и эпидота. Изредка встречается пироксен, при этом он всегда очень сильно амфиболизирован.

Широко распространены на месторождении (особенно в юго-восточной части горнблендитовой зоны) мелкие жилообразные участки сплошных и богатых вкрапленных руд. Силикатная часть, присутствующая в небольшом количестве в составе богатых руд, представлена кислым плагиоклазом (альбит-олигоклазом), хлоритом и другими автопневматолитическими и гидротермальными минералами. По характеру образования участки с крупными и особо крупными кристаллами амфибола с включенными в них рудами близки к пегматитам. К ним чаще всего приурочены и сульфиды железа и меди, а иногда и сфен, в виде прожилков. Здесь же развиты прожилки хлорита, эпидота, граната, альбита и кварц-карбонатные прожилки.

### **Качканарское и Гусевогорское месторождения**

Группа Качканарских месторождений [54, 57, 74, 86] представлена собственно Качканарским и Гусевогорским месторождениями, расположенными в Качканарском габбро-пироксенитоперидотитовом массиве. Массив расположен примерно в средней части платиноносного пояса Урала. На эрозионном срезе он имеет изометричную форму и занимает площадь около 110 км<sup>2</sup>. Все породы массива в той или иной мере содержат рудные минералы, но наиболее обогащенными являются некоторые зоны пироксенитов и оливинитов. Пироксениты слагают половину площади интрузива и представлены двумя массивами: Гусевогорским на востоке и Качканарским на западе. Гусевогорский пироксенитовый массив, частично сложенный перидотитами, горнблендитами и габбро, вытянут в меридиональном направлении на 8.5 км при ширине 1-3.5 км. Качканарский пироксенитовый массив, в составе которого участвуют также оливиниты и перидотиты, вытянут в северо-восточном направлении на 5.5 км при средней ширине 3.2 км.

Преобладающая часть Гусевогорского пироксенитового массива сложена пироксенитами весьма неравномернозернистыми от мелко- и среднекристаллических до крупнокристаллических (размер зерна 3-5 см), нередко такситовой структуры; крупнокристаллические разности приурочены преимущественно к центральной части массива. Массив имеет полосчатый облик, в отдельных полосах пироксенита содержатся различные количества оливина, полевого шпата, роговой обманки и рудных зерен, вследствие чего и создаются те или иные разновидности пород. Некоторые зоны значительно обогащены титаномагнетитом. Последний всегда ассоциирует с пироксеном и оливином, образуя цепочки, вытянутые сгустки, линзочки, полосы.

Разведочные работы на Гусевогорском месторождении позволили выделить шесть разобщенных рудных залежей: Главную, Промежуточную и Восточную в центральной части месторождения, Северную – в северной, Южную и Выйскую – в южной. Наиболее крупными из них являются Главная и Северная залежи. Падение залежей крутое восточное, под углом 70-85°. Глубина оруденения превышает 600 м. Как и на горе Качканар, титаномагнетитовое оруденение с промышленным содержанием приурочено главным образом к диаллагитам. Наибольшая концентрация вкрапленных титаномагнетитовых руд приурочена к пегматоидным диаллагитам. В габбро оруденение не дает промышленных скоплений.

Качканарское пироксенитовое тело представлено в основном диаллагитами, постепенно переходящими в габбро через полосчатые и линзообразные разновидности тех и других пород. В пироксенитах встречаются зоны, обогащенные в той или иной степени оливином, представляющие переходы к перидотитам и оливинитам. Оливиниты и перидотиты имеют подчиненное распространение и залегают в виде линзообразных тел среди диаллагитов и оливиновых их разностей.

В Качканарском теле все породы содержат вкрапленность титаномагнетита, но наиболее обогащены им оливиниты. Полосчатость в Качканарском массиве проявлена резче, чем в Гусевогорском и выражается в шпирово-полосчатом обособлении рудных выделений в пироксенитах, а также в полосчатом расположении оливина в пироксените и в полосчатом обособлении рудных оливинитов. В пироксенитах, кроме полосчатого распределения рудных зерен и зон вкрапленных руд, имеет место концентрация руды в виде мелких линзочек мощностью от 0.5 до 10-15 см небольшого протяжения, более крупные линзочки встречаются редко.

---

В пределах Качканарского интрузивного массива титаномагнетитовое оруденение морфологически представлено вкрапленниками и шлирами, а также в виде струек, сгустков, небольших прожилков и линз, редко достигающих по мощности 1 м и нескольких метров в длину. Рудные вкрапленники представляют собой ксеноморфные выделения титаномагнетита среди силикатных минералов. Шлиры имеют такой же характер, но отличаются от вкрапленников большими размерами. Прожилки титаномагнетита встречаются редко. Значительная часть Качканарского тела также представляет собой вкрапленную титаномагнетитовую руду, для которой характерны постепенные, часто совершенно неуловимые, переходы в безрудные породы. Контуры рудных тел устанавливаются только на основе химических анализов.

Рудные минералы представлены главным образом титаномагнетитом с низким содержанием титана, очень редкими зернами ильменита, халькопирита, пирита, пентландита и борнита, в поверхностных зонах наблюдается мартит.

Нерудные минералы, в зависимости от петрографических разновидностей пород, к которым приурочена рудная вкрапленность, представлены непостоянным количеством оливина, диаллага, как первичными, так и вторичными амфиболами (часто развитыми в значительных количествах вместе с рудой), плагиоклазом, эпидотом, цоизитом, клиноцоизитом, серпентином и хлоритом. Таким образом, наряду с первичными магматогенными минералами, в значительной мере здесь развиты минералы автопневматолитические и, частично, гидротермальные.

Высокая активность летучих обусловила образование пегматоидных разновидностей рудных пироксенитов, частичный переход их в горнблендиты, с появлением автопневматолитических минералов – эпидота, хлорита, цоизита, биотита и других, преимущественно приуроченных к рудным вкрапленным зонам. Пироксениты процессами автопневматолитизации в некоторых зонах превращены в горнблендиты, а местами – в пегматоидные пироксениты. На отдельных участках пегматитовый облик свойственен и для габбровых пород.

Как отмечает И.И. Малышев [54], во всех месторождениях подобного типа можно видеть меланократовые габбро, пироксениты, рудные пироксениты и рудные оливиниты, а местами и сплошные незначительных размеров линзы, титаномагнетитовые тела в пироксенитах и оливинитах. Рудные тела приурочены либо к пегматитовым разностям габбро, либо к меланократовым зонам в габбро. Кроме титаномагнетита в ряде месторождений содержится то или иное количество сульфидов (преимущественно пирит, халькопирит, пирротин и др.), иногда достигая промышленных значений. На некоторых месторождениях в переменных количествах присутствует апатит, местами до промышленных содержаний. В околорудных породах и в самих рудах обычны процессы автопневматолитизации и гидротермальные изменения, выражающиеся в амфиболитизации пироксенов, эпидотитизации, хлоритизации и биотитизации силикатов вмещающих пород, а также в частичной перекристаллизации последних до крупных и гигантских размеров отдельных минеральных индивидов. При этом обогащение титаномагнетитом закономерно сопровождается увеличением количества автопневматолитических минералов: серпентинита, амфибола, хлорита, биотита, эпидота, цоизита и др. Всюду развита сидеронитовая структура пород.

И.И. Малышев неоднократно отмечает факт зависимости состава руд от состава вмещающих пород. Этот факт послужил основой для подразделения месторождений титановых руд на несколько типов: 1) месторождения в разнообразных габбро; 2) месторождения, приуроченные к малым интрузивам габброидных пород, представленных габбро-диабазами; 3) месторождения, залегающие в ультраосновных породах, в основном в пироксенитах, горнблендитах и реже в оливинитах; 4) месторождения в анортозитах. Влияние состава вмещающих пород сказывается в том, что к габбро приурочены в основном ильменит-магнетитовые руды, к габбро-диабазам – богатые титаном титаномагнетитовые руды, к горнблендитам, пироксенитам, перидотитам и оливинитам, чаще всего, – бедные титаном титаномагнетитовые руды, к анортозитам – в основном гематит-ильменитовые, а иногда и рутиловые руды. Иногда в габброидных массивах встречаются и почти чисто ильменитовые руды, но они, как правило, приурочены к лейкократовым участкам габбро, состоящим в основном из плагиоклазов.

---

Для нашего последующего анализа имеет значение и еще одна закономерность, на которую обращает внимание И.И. Малышев, – характерна приуроченность месторождений лишь к массивам, значительно дифференцированным, т.е. представленным различными интрузивными дифференциатами базальтовой магмы.

## **Хромитовые магматические месторождения Урала**

По данным Г.А. Соколова [82] геологическое положение хромитовых магматических месторождений Урала можно охарактеризовать следующим образом. В массивах сложного петрографического состава с зональным расположением ультраосновных пород, хромитовые месторождения встречаются главным образом на площадях развития дунитов и в меньшем числе – среди перидотитов.

Месторождениям в перидотитовых зонах таких массивов присущи жилообразные, линзовидные, иногда типично жильные и столбообразные формы рудных тел. Рудные тела в одних случаях соприкасаются непосредственно с перидотитами, в других – окружены дунитовой оболочкой небольшой, менее 1 м мощности. Руды месторождений перидотитовой зоны обычно содержат мало силикатов и других нерудных минералов, являясь по своему сложению сплошными (массивными) или весьма густо вкрапленными. Средне- и редковкрапленные руды наблюдаются в резко подчиненных количествах в краевых частях рудных тел и в местах их первичного выклинивания.

Значительно чаще встречаются хромитовые месторождения в нижележащей, смешанной дунито-гарцбургитовой зоне. Рудные тела локализуются здесь почти исключительно среди дунитовых обособлений. Наряду с линзовидными и жилообразными формами рудных тел здесь распространены шпирь и полосы. Иногда в одном и том же месторождении представлено несколько рудных обособлений, чередующихся с безрудными дунитами. Сами месторождения нередко группируются в рудоносные полосы или площади. Руды месторождений в этих зонах характеризуются, наряду с массивным сложением, также и значительным развитием богатых вкрапленных руд гипидиоморфнозернистой структуры. Сплошные руды образуют шпирь среди вкрапленных, изредка наблюдаются обратные соотношения – сплошные руды с пятнами вкрапленных. Довольно часто встречаются нодулярные руды, ассоциирующие с вкрапленными и сплошными; иногда нодулярные руды слагают целиком отдельные рудные тела.

Для месторождений собственно дунитовых зон характерными формами являются рудные жилообразные шпирь, полосы, гнезда, нередко достигающие весьма значительных размеров. Они сложены преобладающе вкрапленными рудами различной густоты и различных текстур. Часто руды обладают отчетливой полосчатостью, а иногда и ленточным сложением, благодаря чередованию между собой линз и полос вкрапленников различной густоты с безрудными дунитами. Массивные руды присутствуют, но в подчиненных количествах, образуя шпирообразные обособления среди вкрапленных руд, то с резкими границами, то с постепенными переходами. Изредка сплошные руды слагают самостоятельные рудные тела жильного характера. Довольно часто среди вкрапленных руд выделяются нодулярные. Рудные тела почти никогда не бывают одиночными, а в еще большей мере, чем в дунито-гарцбургитовых зонах, образуют рудоносные полосы и площади, включающие несколько самостоятельных рудных тел.

Как правило, в дунитовых зонах располагаются наиболее крупные рудные тела. В дунито-гарцбургитовых зонах средний размер рудных тел значительно уступает среднему размеру рудных тел дунитовых зон. В перидотитовых зонах размеры тел еще более уменьшаются.

Хромитовые месторождения Урала имеют ряд черт, в которых можно проследить определенную аналогию с описанными выше титаномагнетитовыми месторождениями. В частности, еще в 30-е годы прошлого века И.И. Малышев [55, 56] на основании сравнения характерных особенностей титаномагнетитовых и хромитовых месторождений западного склона Урала пришел к выводу о значительном сходстве их генезиса. Он считал, что возникновение этих месторождений обусловлено отжиманием остаточных расплавов соответствующих производных основной магмы в зоны тектонических нарушений.

Основные черты сходства западноуральских месторождений титаномагнетита и хромита по И.И. Малышеву сводятся к следующему. Общей характерной чертой для рассмотренных им

---

рудоносных интрузий является наличие в них первичной полосчатости пород, шлировых участков и жильных – как рудных, так и нерудных – образований. Рудные тела, как правило, приурочены к определенным тектоническим зонам в интрузивах, и элементы залегания рудных тел находятся в соответствии с тектоникой вмещающих их интрузивов. Много сходных черт месторождения титаномагнетитов и хромитов имеют по форме рудных тел, их взаимоотношению с вмещающими породами и структурам руд.

Как для хромитов, так и для титаномагнетитов наблюдаются рудные образования в форме зон вкрапленных руд различной концентрации, а также мелких линз и шлиров. Часто наблюдается также импрегнация рудной фракции во вмещающие породы. Иногда проявляется метасоматоз с образованием раздувов, мелких гнезд, окаймленных зальбандами из водных силикатов (Большой Башарт, Первоуральск), а также явления весьма сильного автопневматолита в рудных участках. Весьма важное генетическое значение И.И. Малышев придавал также наличию гигантских кристаллов силикатов, пойкилитически проросших рудой (бастит с рудой в Сарановском месторождении), гигантских кристаллов роговой обманки с рудой в Первоуральске, а также в Кусе и Копани, хром-актинолитов – Большой Башарт, Кершин Лог и др.

В то же время, несмотря на наличие на Урале непосредственной взаимосвязи и взаимных переходов различных производных основной магмы между собой, титаномагнетиты и хромиты, как правило, пространственно разобщены друг от друга и приурочены к различным ее производным. Титаномагнетиты связаны обычно с габбро, норитами, реже с пироксенитами и горнблендитами и еще реже – с ультраосновными разновидностями этого комплекса – с оливинитами, создавая оливинитовые титаносодержащие магнетиты. Хромиты преимущественно приурочены к дунитам, перидотитам и весьма редко – к пироксенитам и габбро.

Как и в случае с титаномагнетитовыми месторождениями, в описаниях хромитовых месторождений для нас наибольший интерес представляют свидетельства связи рудообразования с магмато-генными летучими. Эти свидетельства повсеместно обнаруживаются как в структурах и текстурах руд, так и в строении хромитовых месторождений.

По данным Г. А. Соколова [82], в рудах уральских хромитовых месторождений выделяются следующие структурные типы руд:

1. Мелкозернистые рудные вкрапленники гипидиоморфной структуры.
2. Мелкозернистые рудные вкрапленники с идиоморфными и преобладающе идиоморфными хромшпинелидами.
3. Среднезернистые рудные вкрапленники гипидиоморфной структуры.
4. Средне- и крупнозернистые массивные рудные агрегаты, т.е. с незначительным содержанием нерудных минералов.

Среди этих структурных типов наиболее сильная связь с магмато-генными летучими прослеживается в четвертом структурном типе, который характеризует структуры наиболее крупных (и наиболее ценных в промышленном отношении) рудных концентраций. В структурах этого типа, наряду с массивными рудами с оливинитовыми интерстициями (или с оливинитом, явно замещенным вторичными минералами), часто наблюдаются массивные руды, в интерстициях которых присутствуют пироксены (диаллаг, диопсид, энстатит и др.), амфиболы (актинолит, тремолит, эденит), хромгранат, хромвезувиан, хлориты и серпентин (без явных признаков образования за счет оливина), брусит и др.

Как отмечает Г.А. Соколов, эти минералы встречаются в массивных, а иногда и во вкрапленных рудах, в следующих формах: а) в секущих жилах; б) метасоматически замещающая оливин и частично хромшпинелид в явной связи с вышеупомянутыми секущими жилками; в) на стенках миаролитовых пустот в рудах; г) заполняя интерстиции крупнозернистых массивных руд с гипидиоморфными и, в особенности, идиоморфными зернами хромшпинелидов, без видимой связи с секущими жилками типа «а».

Текстуры хромитовых руд, по данным Г.А. Соколова, могут быть разбиты на две большие группы: атакситовые, в сложении которых ориентированное расположение агрегатов различной структуры не играет существенной роли, и этакситовые, в которых, напротив, отчетливо выражена ориентированность строения. Среди атакситовых текстур, Г.А. Соколов выделяет грубопе-

---

тельчатые текстуры руд, артеритовые и брекчиевидные текстуры, нодулярные руды, пятнистые текстуры и орбикулярные текстуры. В группу этакситовых текстур выделены различные формы полосчатости рудных магматических образований.

Образование большинства текстур в той или иной степени обусловлено активностью магматогенных летучих. В частности, при образовании грубопетельчатых текстур кристаллизация относительно крупных хромшпинелидовых зерен происходила, по мнению Г.А. Соколова, вследствие того, что здесь сосредотачивались летучие, главным образом пары воды. В целом же наиболее вероятное объяснение появления грубопетельчатых текстур заключается, по его мнению, в том, что происходило некоторое перемещение рудного вещества относительно почти закристиллизовавшихся дунитовых участков. Подобное перемещение, как и сама кристаллизация рудных (или рудно-силикатных) агрегатов при более низких температурах по сравнению с чисто силикатными (дунитовыми) участками, в свою очередь, возможны лишь в условиях присутствия достаточно большого количества магматогенных летучих.

Условия формирования артеритовых и брекчиевидных текстур Г.А. Соколов объясняет возможностью вскипания рудного расплава. Это вызывает специфическую кристаллизацию рудного расплава, в результате чего образуются такситовые агрегаты, содержащие крупнокристаллизованные участки, с пневматолитовыми минералами, а также миароловые пустоты. С этим процессом сочетаются рудная импрегнация в боковые породы и интенсивный гидротермальный метаморфизм пород в экзоконтактах.

Влиянием летучих Г.А. Соколов объясняет и образование некоторых полосчатых текстур этакситовой группы. По его мнению, параллельное сложение хромитовых руд может начать формироваться еще до кристаллизации рудного расплава, что связано с возможно неравномерным распределением растворенных в нем летучих. Последнее обстоятельство, в свою очередь, приводит к образованию в некоторых частях расплава повышенных концентраций рудообразующих элементов. Эти участки с повышенными рудными концентрациями при общем течении расплава приобретают вытянутые формы и параллельное расположение.

Свидетельства активной роли летучих в рудообразующем процессе, прослеживающиеся в строении отдельных месторождений, рассмотрим на примере месторождений Большой Башарт и Главного Сарановского. Первое из перечисленных месторождений И.И. Малышев [55] приводит в качестве наиболее яркого примера образования хромитов из остаточного расплава ультраосновной магмы, тогда как второе характеризуется крупными рудными концентрациями хромита при довольно скромных размерах материнского интрузива.

### **Месторождение Большой Башарт**

Месторождение Большой Башарт является одним из многочисленных небольших хромитовых месторождений и рудопроявлений, расположенных к югу от г. Белорецка в пределах ультраосновных массивов Крака. По данным И.И. Малышева [55], участок массива, к которому приурочено месторождение, представлен чередующимися зонами дунита и перидотита, имеющими мощность каждая по 20-60 см. В основании месторождения присутствует дунитовая зона мощностью в несколько метров. Контакты между перидотитовыми и дунитовыми полосами выражены довольно четко.

Оруденение приурочено преимущественно к дунитовым зонам, имея с ними в основном согласные элементы залегания. Однако часть рудных струй и жилок внедряется по сложной системе трещин, давая сложный рудный штокверк как в дунитовых, так и в перидотитовых полосах. Жилки сплошной крупнокристаллической руды иногда секут ранее образовавшиеся зоны рудного вкрапленника (хромистого дунита). Жилки крупнокристаллической руды в некоторых участках выходят за пределы жил хромистого дунита и частично располагаются в дунитовых и даже перидотитовых полосах. При сечении подобными жилами перидотитов, они отделяются друг от друга оторочкой, макроскопически весьма похожей на дунит, но представленной по существу почти нацело серпентинизированной породой с реликтами оливина и полным отсутствием реликтов пироксена. В непосредственном контакте руды всегда наблюдаются каемки чистого серпентинита, даже по внешним признакам резко отличающегося (характерной светло-зеленой окраской) от зон дунита, более уда-

---

ленных от руды (буровато-желтого цвета). При этом большая степень серпентинизации наблюдается в зальбандах рудных жил, представленных крупнокристаллической разностью хромита.

На месторождении И.И. Малышев выделяет несколько типов руд, образование которым он соотносит с различными стадиями рудообразующего процесса:

1. Тонкие, редкие (акцессорные) вкрапленники хромита (иногда идиоморфные кристаллики в обычных для массива перидотитах) отвечают по образованию ранней магматической стадии формирования перидотитового массива.
2. Акцессорные рудные зерна хромита в дунитовых зонах, одновременная их кристаллизация с оливином. Магматическая стадия.
3. Зоны и жилы рудного вкрапленника (хромистого дунита) неравномернoзернистого и неравномерноконцентрированного. Резкие контакты хромитовых дунитов с вмещающими их дунитами. Но иногда эти переходы, не очень резкие, выражены переходной зоной в 2-3 см с постепенным увеличением количества рудных зерен от дунитов к хромистым дунитам. Хромистые дуниты всегда чрезвычайно сильно серпентинизированы, причем серпентинизация проявляется и в зальбандах этих тел с вмещающими их дунитами. Эпимагматическая стадия.
4. Струйки густого рудного вкрапленника в хромистых дунитах, иногда доходящего до сплошной крупнокристаллической руды. Стадия переходная к пегматитовой.
5. Струйки, жилки, раздувы, иногда штокверки, крупнокристаллической руды, зоны импрегнации. С крупнокристаллическими рудами связана сильная серпентинизация экзоконтактной зоны и наличие в руде хлоритов, хром-актинолита и брусита. Пегматитовая стадия.

По данным Г.А. Соколова [82] характерной особенностью представленных на этом месторождении рудных жил и небольших апофиз является сочетание рудных агрегатов различных структур – средне- и густовкрапленных, крупнозернистых, массивных с оливином и метасиликатами в цементе. Также характерна интенсивная серпентинизация узкой экзоконтактной зоны вмещающих дунитов или перидотитов. Такие жилы и апофизы залегают в местах раздробления пород с образованием трещин, смыкающихся с более крупным обособлением рудного расплава – источником инъекций.

### **Сарановское месторождение**

Главное Сарановское месторождение [30, 55, 74] хромитов находится на западном склоне Урала в Горнозаводском районе Пермской области и расположено в 5 км к северу от железнодорожной станции Лаки на окраине пос. Сараны. Сарановский расслоенный массив, к которому приурочено месторождение, при достаточно больших запасах хромитовых руд имеет очень небольшие размеры на поверхности – 6 × 0,42 км. При общем субмеридиональном простирании массив имеет дайкообразную форму, круто падает на восток с углами около 90° и под очень острым углом сечет простирание вмещающих пород. К северу он полого погружается и прослежен еще на 400 м без признаков выклинивания. На юге он срезан тектонически. Массив разбит на блоки субгоризонтальными, широтными и диагональными разломами, с амплитудой перемещения до 100 м.

Перидотиты и габбро-нориты слагают единое интрузивное тело, которое прорывается дайками габбро-диабазов. Однако эту точку зрения разделяют не все исследователи. В частности О.К. Иванов рассматривает габброиды как «самостоятельную интрузивную фазу, под очень острым углом срезающую расслоенность ультрамафитов» [30, стр. 11]. На наш взгляд, наличие небольших угловых несогласий в расслоенных интрузивах, тем более в столь круто залегающих, не может рассматриваться как основание для генетического разобщения пород интрузии. Подобные несогласия вполне обычны, например, даже для более полого залегающих слоев Бушвельдского интрузива [88]. Здесь они нередко наблюдаются на протяжении нескольких миль и рассматриваются исследователями лишь как следствия перерывов в отложении и (или) «размывов» магматического кумулата. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать Сарановский массив с классической точки зрения, т.е. как генетически единое перидотит-габбро-норитовое интрузивное образование.

Характерной особенностью ультраосновной части массива является ее расслоенность, что выражается в четкой минеральной (породной), ритмичной и криптовой слоистости. Макрослоистость выражается в чередовании слоев хромититов и ультрамафитов. Ритмическая слоистость выражается

---

в закономерном увеличении или уменьшении содержания оливина, флогопита, бронзита, плагиоклаза или хромшпинелида в пределах слоя или пласта. Для мегаритмичности характерно появление вверх по разрезу ортопироксена, затем клинопироксена и плагиоклаза. Мелкомасштабная ритмичность хорошо проявлена в пределах хромититовых пластов, в их нижнем или верхнем контактах. Скрытая слоистость выражается в увеличении железистости оливина и бронзита, а также в вариациях состава рудных и акцессорных хромшпинелидов по разрезу массива. Мелкомасштабная слоистость выражается в вариациях состава хромшпинелидов в пределах одного хромититового пласта. При этом вверх по разрезу пластов увеличивается содержание железа, титана, марганца и уменьшается – магния, хрома, алюминия и никеля. Габброиды имеют грубую расслоенность с развитием в северном теле анортозитового слоя мощностью до 100 м.

Собственно рудоносная зона шириной в плане 40-45 м расположена примерно в осевой части полосы ультрабазитов. Хромититовые пласты мощностью от 0.5 см до 12 м и возможно более развиты по всему разрезу с максимумом в продуктивном горизонте, где находятся наиболее крупные промышленные пласты мощностью до 5 и 12 м (Западный и Центральный). Всего установлено 29 пластов [30], сложенных порфиридовидными, полиэдрическими, оливинowymi и пироксеновыми хромититами. Для них характерен постепенный или ритмично-постепенный переход в ультрамафиты, осложненный в основании пластов развитием ультрамафических пегматитов.

С глубиной наблюдается увеличение мощности ультрамафитов, увеличение числа пластов хромититов, их мощности и степени развития ультрамафических постмагматитов. По данным О.К. Иванова [30] для Главного Сарановского месторождения буровыми работами установлено присутствие промышленных хромититовых пластов на глубинах до –200 м, т.е. в интервале 700 м по падению, а всего, с учетом эродированной части массива – около 2.5 км. Предполагается, что массивы доходят до глубины не менее 2-3 км.

Среди расслоенных ультрамафитов О.К. Иванов выделяет ортомагматические ультрамафиты и хромититы, и постмагматические ультрамафические пегматиты, сарановиты и другие постмагматиты. Все ультрамафические ассоциации, кроме хромититов, нацело серпентинизированы. Диагностика минералов и пород проводилась по тeneвым псевдоморфозам, реликтовым структурам и текстурам пород с учетом химического состава образующихся по ним серпентинитов.

Среди ортомагматических ультрамафитов выделяются три серии пород: ряда дунит-гарцбургит, флогопитсодержащие ультрамафиты и ультрамафиты с диопсидом и плагиоклазом. С учетом концентраций хромита среди ортомагматических пород выделяются хромититы, пироксеновые, оливин-пироксеновые хромититы, хромит-оливиновые породы и хромитсодержащие ультрамафиты состава от хромитсодержащих дунитов до хромитсодержащих гарцбургитов.

В маломощных хромититовых пластах развиты пироксеновые хромититы с редкопорфиридовидным хромшпинелидом в виде округлых и огранных кристаллов хромшпинелида размером 0.2 мм в хлоритовом апобронзитовом цементе. Широко распространены оливиновые и оливин-пироксеновые хромититы с «очковой» или очково-полосчатой текстурой, обусловленной округлыми или слабо вытянутыми зернами оливина в хромитовом порфиридовидном или полиэдрическом цементе. Преобладающий минерал хромититов – хромшпинелид состава субферриалюмохромита. Его состав испытывает вариации по разрезу хромититовых пластов от основания вверх или по всей серии пластов снизу вверх. Основная тенденция в изменении состава – увеличение вверх по разрезу титана, окисного железа, марганца, кобальта и уменьшение никеля, магния, хрома при неопределенном поведении алюминия.

К постмагматическим ассоциациям расслоенных ультрамафитов О.К. Иванов относит постмагматически перекристаллизованные дуниты и перекристаллизованные хромититы, ультрамафические пегматиты, сарановиты, хромитовые жилки, мелкозернистые хромит-бронзит-оливиновые породы и лизардитовые жилы.

Постмагматические перекристаллизованные дуниты и хромититы выделяются только по структуре. Перекристаллизованные дуниты отличаются гранобластовой полиэдрической структурой с равномерным распределением хромшпинелида вне зависимости от положения оливина, причем хромшпинелид в перекристаллизованных дунитах развит в идиоморфных кристалликах, тогда как

---

в ортомагматических дунитах расслоенной серии он всегда ксеноморфен к оливину и располагается только в интерстициях между его индивидами.

Перекристаллизованные хромититы отличаются порфирированной, вернее порфиробластовой, структурой, обусловленной дорастанием отдельных индивидов до 2 мм и более среди агрегата первичных мелких зерен хромшпинелида размером 0.2-0.4 мм. Для породы характерно равномерное распределение порфиробластического хромшпинелида, присутствие в нем округлых силикатных включений и микровключений минералов платиновой группы, уменьшение размера и количества порфиробластических зерен хромшпинелида вверх по разрезу хромититового пласта в зависимости от общего содержания хромшпинелида, что указывает на его связь с процессом пегматизации в основании хромититовых пластов. Минерализация, сохранившаяся в хромитах, представлена микровключениями хизлевудита, минерала состава FeS, борнитом, пирротином, лаурином, эрлихманитом и иридоксином.

Ультрамафические пегматиты слагают около 15% площади Северного блока на современном срезе и с глубиной их количество увеличивается. Ультрамафические пегматиты резко отличаются от ортомагматических ультрамафитов своими теньевыми структурами: крупными (2-5 см) размерами индивидов оливина, ортопироксена, флогопита и хромшпинелида. Пегматиты секут или замещают ортомагматические ультрамафиты и активно воздействуют на хромититы.

Среди ультрамафических пегматитов выделяются дунит-пегматиты, пегматиты состава бронзитосодержащих и бронзитовых дунитов, дунит-гарцбургитов и гарцбургитов, а также сложные по составу пегматиты с клинопироксеном и плагиоклазом. Наряду с пространственно выраженными телами выделяются «зачаточные» пегматиты. Нередко хромшпинелид образует хромитовую оторочку за пределами пегматитового тела. Ультрамафические пегматиты залегают на контакте дунитов и расслоенной серии, под пластами хромититов, реже в межпластовых ультрамафитах. Сквозные тела пегматитов не установлены.

Наиболее распространенные дунит-пегматиты имеют полиэдрическую структуру с индивидами оливина до 1-2 см. Бронзитовые и гарцбургитовые пегматиты состоят из крупных округлых или кристалломорфных индивидов оливина до 5 см, интерстициального бронзита и (или) флогопита и октаэдров хромшпинелида до 8 мм, расположенного в бастите. Пегматиты из верхних слоев пегматитовой серии обогащены клинопироксеном и хлоритизированным плагиоклазом.

Наиболее необычны пегматиты в основании Центрального хромитового пласта. Здесь они имеют мощность до 30 см и состоят из крупных (до 20 см) кристаллов диопсида, скоплений хлоритизированного лабрадора, крупнозернистого хромшпинелида, бронзита и оливина. Пегматит активно замещает и перекристаллизовывает хромититы пласта с образованием крупнозернистого такситового хромитита.

Характерной особенностью пегматитов является крупный размер индивидов минералов и появление минералов, отсутствующих во вмещающих породах или развитых в них в ограниченных количествах – клинопироксена и плагиоклаза. Из первичных минералов в пегматитах установлены – оливин, ортопироксен, клинопироксен, хромшпинелид, флогопит, плагиоклаз, апатит, ильменит и лизардитовый офит. Из них только хромшпинелид, клинопироксен, флогопит, апатит, ильменит и офит сохранились в частично измененном виде.

Хромшпинелид в пегматитах представлен выделениями размером до 7 мм, располагающимися в бастите, реже в оливине. В первом случае он образует идиоморфные октаэдры или округлые зерна, во втором – ксеноморфен. Содержит округлые силикатные включения. В отличие от ортомагматических разностей пегматитовый хромшпинелид имеет повышенную железистость, титанистость и меньшее содержание Al, Cr и Mg.

Образование пегматитов связывается с постмагматическими процессами в расслоенной интрузии. Считается, что они обусловлены миграцией флюидных компонентов по ослабленным зонам, экранированным хромититовыми пластами.

Среди постмагматитов Сарановского месторождения выделяются своеобразные породы, названные сарановитами. Они представляют собой породы оливин-бронзит-хромшпинелидового состава с идиоморфными кристаллами хромшпинелида. Эти породы слагают пластообразные жильные тела в расслоенных ультрамафитах. Сарановиты содержат округлые и угловатые ксенолиты ортомагматичес-

---

ких дунитов, бронзитовых дунитов и ультрамафических пегматитов, и активно воздействуют на вмещающие ортомагматические ультрамафиты (хромититизация). Это средне- и крупнозернистые породы, состоящие из идиоморфных октаэдров хромшпинелида до 10 мм и ксеноморфных к нему оливина и бронзита, иногда акцессорного флогопита. Хромшпинелид имеет состав ферриалюмохромита. Их формирование связывается с флюидной пегматитизацией вмещающих ортомагматических хромитоносных ультрамафитов, образованием насыщенного флюидами и хромитовым веществом расплава, миграцией его в верхние горизонты интрузии и кристаллизацией в трещинах и зонах дробления.

К прочим постмагматитам относятся редкие хромитовые жилки, мелкозернистые жилки бронзит-хромит-оливинового состава, замещающие пегматиты и жилы лизардитового офита. Эти жилы присутствуют только в зоне развития пегматитов флогопит-бронзитового состава с интерстициальным офитом и часто соединяют офитовые миаролы между собой. По-видимому, лизардитовые жилы наиболее поздние и наиболее низкотемпературные образования этой ассоциации.

Характерными особенностями постмагматического минералообразования в расслоенной интрузии являются близость постмагматитов по химическому и минералогическому составу к ортомагматическим породам, но резкое отличие по структурам и геологическому положению, связь с ними платиноидной минерализации в хромититах, появление значимых количеств таких минералов, как клинопироксен и плагиоклаз, редких в расслоенных ортомагматических ультрамафитах, и широкий спектр постмагматитов, начиная от высокотемпературных до низкотемпературных.

### **Зависимость состава руд от вмещающих пород**

Для хромитовых месторождений, как и для магнетитовых и титаномагнетитовых, отмечается [74] зависимость состава рудной минерализации от состава вмещающих пород. В частности, для Ключевских месторождений в полосе дунитов рудообразующие хромшпинелиды отличаются высоким содержанием хрома. В их составе содержится (в вес.%):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 52-59;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8-15;  $\text{FeO}$  – 14-25;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3-9;  $\text{MgO}$  – 9-13. В качестве изоморфной примеси присутствуют Mn, Ni, Co, V и Ti. Хромшпинелиды рудных тел, залегающих среди перидотитов, отличаются высоким содержанием глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  20-25%) и низким содержанием хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 40\%$ ).

Различия обнаруживаются и в составе рудообразующих хромшпинелидов. Так, в хромшпинелидах Саратовского месторождения заметно выше содержание железа и титана по сравнению с хромшпинелидами из месторождений, находящихся в собственно перидотитовой формации, где  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обычно составляет 2-4 вес.%,  $\text{FeO}$  – 9-13 вес.%, а  $\text{TiO}_2$  содержится в количестве от следов до 0.2 вес.%. При этом состав гарцбургитов Сарановского массива существенно отличается от гарцбургитов собственно перидотитовой формации своей повышенной железистостью.

### **Стратиформные и пегматоидные руды Бушвельдского интрузива**

Уникальное образование Бушвельдского интрузивного комплекса [29, 33, 34, 87, 88] для нас представляет интерес постольку, поскольку этот массив дает наиболее яркий пример сочетания оксидных рудных концентраций, формирующихся на ранней и поздней магматических стадиях, а также позволяет проанализировать имеющиеся данные связи рудных образований с магматогенными летучими.

Бушвельдский интрузив, имея площадь около 70 тыс. км<sup>2</sup> является гигантом среди магматических тел такого рода. По форме он представляет собой лополит с размерами 450 × 250 км при мощности не менее 10 км. В вертикальном разрезе лополит имеет исключительно сложное строение, обусловленное бесконечной перемежаемостью слоев магматических пород разного состава. Мощность отдельных слоев часто не превышает первых метров и даже долей метра. Вместе с тем общий состав интрузива закономерно меняется снизу вверх от пород ультраосновного состава до гранитов.

В строении лополита снизу вверх выделяются следующие зоны (рис. 45):

- 1) Нижняя контактовая норитовая зона.
- 2) Базальная зона мощностью 1500 м, сложенная перемежающимися слоями дунитов, пироксенитов и перидотитов с хромитом.

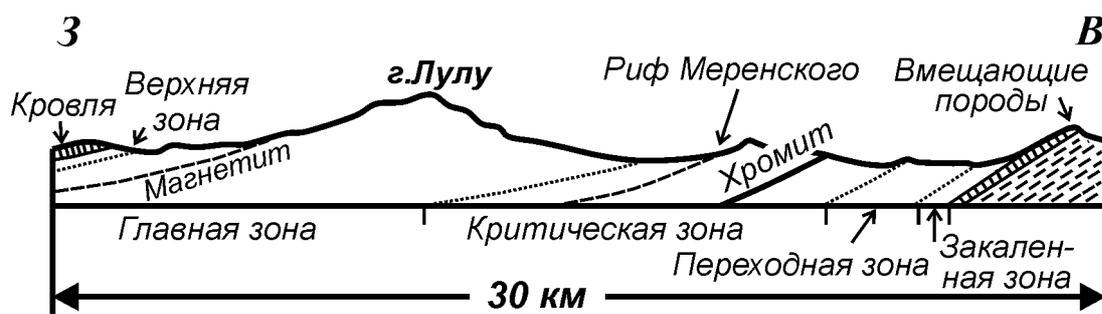


Рис. 45. Разрез Бушвельдского интрузива к северу от Стилпоорта, по данным Холла [33]

- 3) Критическая зона мощностью 1500 м, характеризующаяся более интенсивной расслоенностью на пироксениты, нориты, анортозиты и слои хромита. В верхней части зоны присутствуют два слоя с промышленной платиноидной минерализацией (слой УГ-2 и Риф Меренского), отстоящие друг от друга на 15-370 м. Третий, самый верхний слой, обогащенный платиноидами и сульфидами, Риф Бастард имеет мощность 1-2 см и не представляет промышленного интереса.
- 4) Главная зона мощностью 3700 м, сложенная перемежающимися габбро, норитами, габбро-норитами, анортозитами.
- 5) Верхняя зона мощностью 2300 м образована габбро, троктолитами и содержит не менее 2 десятков слоев магнетита. Зона венчается пачкой ферродиоритов мощностью около 700 м.
- 6) Зона гранитоидных пород, располагающихся над верхней зоной.

### Рудные пегматоиды

Ритмические пачки массива прорваны (часто без заметного нарушения залегания слоев вмещающих пород) трубообразными телами пегматоидного облика (рис. 46), среди которых имеются дунитовые, гортонолитовые, бронзитовые, диаллаговые разности, а также существенно магнетитовые и вермикулитовые. Пегматоиды располагаются преимущественно в верхней части Критической зоны, а магнетитовые и вермикулитовые – вверху Главной и внизу Верхней зон. Гортонолитовые пегматоиды несут промышленную платиноидную минерализацию. Трубообразные тела считаются метасоматическими образованиями.

Приведем краткую характеристику пегматоидных образований по данным [88].

1. Бронзитовый пегматоид, образующий трубообразные тела в Базальной зоне. На поверхности они дают нечто вроде железных шляп, а ниже зоны выветривания кроме бронзита и флогопита в них содержатся также никеленосные сульфиды.
2. Гортонолитовый дунит и дунит, который тесно ассоциирует с ним в хорошо известных платиноносных трубках. Типичным является случай, когда дунит образует Внешнюю зону, а гортонолитовый дунит – ядро трубки, но известны также, особенно в пределах Базальной зоны, трубообразные тела, состоящие почти целиком из дунита. Платиноносные трубки Онвервахт, Мооихек и Дриекоп обнажаются на уровне современной эрозии в Критической зоне.
3. Диаллагитовый пегматоид, образующий неправильные массы, сетчатые жилы и трубообразные тела. Они пересекают слоистость изверженных пород и местами занимают очень большие площади. Одно из тел, имеющее очень неправильное очертание на поверхности, имеет размеры приблизительно  $0.8 \times 0.4$  км. Они особенно типичны для базальной части Критической зоны, но их находят также в пределах Главной и Верхней зон. Наряду с диаллагом оливин, роговая обманка, флогопит, плагиоклаз и магнетит в них присутствуют в различных количествах. Дунитовые трубки залегают вне связи с диаллагитовыми пегматоидами, хотя в отдельных случаях дунитовые массивы бывают окружены диаллагитовым пегматоидом так, как будто дуниты являются локальными дифференциатами диаллагитового пегматоида.
4. Магнетитовый пегматоид. С увеличением содержания магнетита диаллагитовые пегматоиды переходят в массивные магнетитовые руды. В частности, с магнетитовым месторождением Кеннедиз Вэйл связан также диаллагитовый пегматоид, приуроченный, в основном, к краевым частям

рудного тела. В центральной части титаноносных железных руд и в диаллагитовом пегматоиде отмечается вкрапленность сульфидов меди, железа и никеля.

- Вермикулитовый пегматоид, где вермикулит, образующий крупные книгообразные выделения, является почти единственным минералом в трубообразных телах. Изредка встречающиеся крупные кристаллы диаллага указывают на генетическое родство этого пегматоида с диаллагитовым пегматоидом. С вермикулитовым пегматоидом в некоторых местах ассоциируют также халькопиритовые жилы.

### Хромитовые пласты

Перейдем к рассмотрению стратиформных рудных образований Бушвельда. В нижних горизонтах расслоенной серии этого интрузива его слоистость подчеркивается вариациями содержания хромита. В незначительных концентрациях этот минерал появляется уже в слоистости Базальной зоны, однако все хромитовые месторождения Бушвельда сконцентрированы в вышерасположенной Критической зоне. По сути эти месторождения представляют собой слои, чрезвычайно обогащенные хромитом.

Хромитовые месторождения залегают в вертикальных интервалах от горизонтов вблизи основания Критической зоны до горизонта примерно на 300 м ниже рифа Меренского. Выше встречены только четыре хромитовых слоя мощностью 5-6 мм, приуроченных к рифу Меренского. Наибольшее экономическое значение имеет Стилпоортский пласт, при мощности 1.1-1.2 м простирающийся примерно на 80 км в центральном секторе интрузива. Этот слой представляет собой одно из наиболее крупных месторождений мира, запасы которого превышают 0.5 млрд. т.

В отношении распределения хромита Критическую зону разделяют на интервалы, внутри которых хромит отсутствует совершенно или присутствует в виде следов, и интервалы, в которых содержание хромита превышает 1% и он является кумулятивным минералом. Последние получили название хромитовых интервалов; их мощности варьируют от нескольких футов до 30 м и более.

Внутри хромитовых интервалов также отмечается расслоенность. Отдельные интервалы содержат всего лишь несколько слоев, а максимальное их количество в одном из интервалов достигает 200. Собственно хромитовыми слоями являются горизонты, исключительно обогащенные хромитом, в которых он является кумулятивным минералом. Мощность хромитов в этой толще

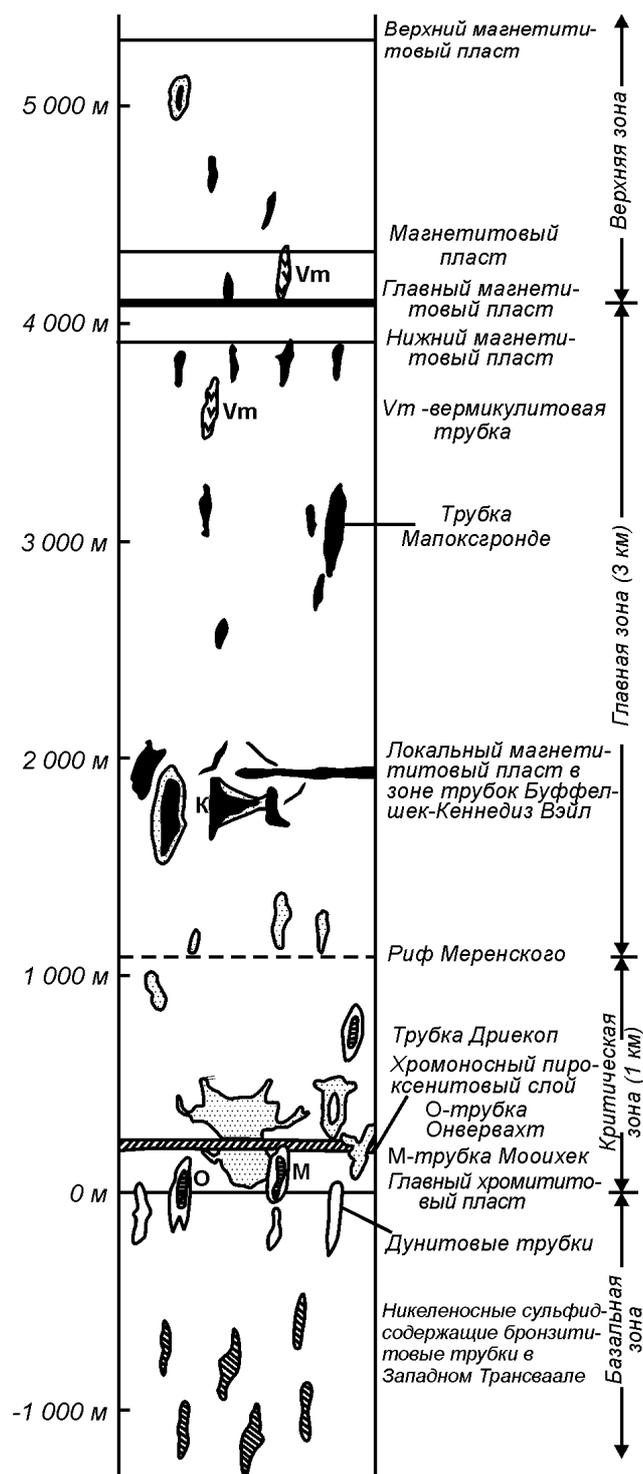


Рис. 46. Схематический разрез, иллюстрирующий распределение различных пегматоидов в расслоенной серии по данным [88].

Диаллагитовый пегматоид – заштрихованные участки; магнетит – зачерненные участки

колеблется от 2 мм до 1.2 м. Кумулятивными силикатами, сопровождающими хромит в различных интервалах, являются бронзит, бронзит с плагиоклазом, плагиоклаз, оливин, а также бронзит с оливином. Таким образом, породы в этих интервалах представлены хромит-бронзитом, хромит-дунитом, хромит-анортозитом и хромит-норитом. Большая часть интервалов сложена хромит-бронзитами, хромит-анортозитами или обоими этими типами. Оливинсодержащие хромитовые интервалы приурочены к низам Критической зоны. В пачках, включающих хромитит, анортозит и бронзитит, какой-либо один тип чередования этих пород отсутствует. Цикличные взаимоотношения хромита и силикатных пород также не наблюдаются.

Контакты хромитов с другими породами могут быть как резкими, так и постепенными. Во многих горизонтах как пироксенитовой, так и анортозитовой серий обильны ксенолиты. Однако подавляющее большинство ксенолитов было транспортировано из других мест в точки их современного залегания. Вокруг ксенолитов обычно наблюдаются текстуры уплотнения.

Многие хромитовые пласты Восточного Бушвельда характеризуются наличием нодулей, которые представляют собой овоидные тела от 5 до 50 мм в диаметре. В одних случаях они встречаются редко, в других – весьма обильны. Каждый нодуль состоит из одного или нескольких кристаллов бронзита или плагиоклаза, пойкилитически включающего обильные мелкие хромитовые зерна. Обычно нодули бывают окружены матрицей из более крупнозернистого хромита.

В вариациях состава хромитов Критической зоны установлены следующие закономерности:

1. Состав хромитов Критической зоны изменяется в зависимости от их стратиграфического положения. В нижних горизонтах отношения Cr/Fe и Mg/Fe больше, чем в верхних горизонтах.
2. Состав хромитов в данном хромитовом интервале не зависит от ассоциирующего типа пород, т. е. от разновидностей сосуществующих кумулятивных минералов.
3. В то время как некоторые хромитовые интервалы характеризуются наличием одного типа силикатных пород, например бронзитита, другие приурочены к границам между различными типами

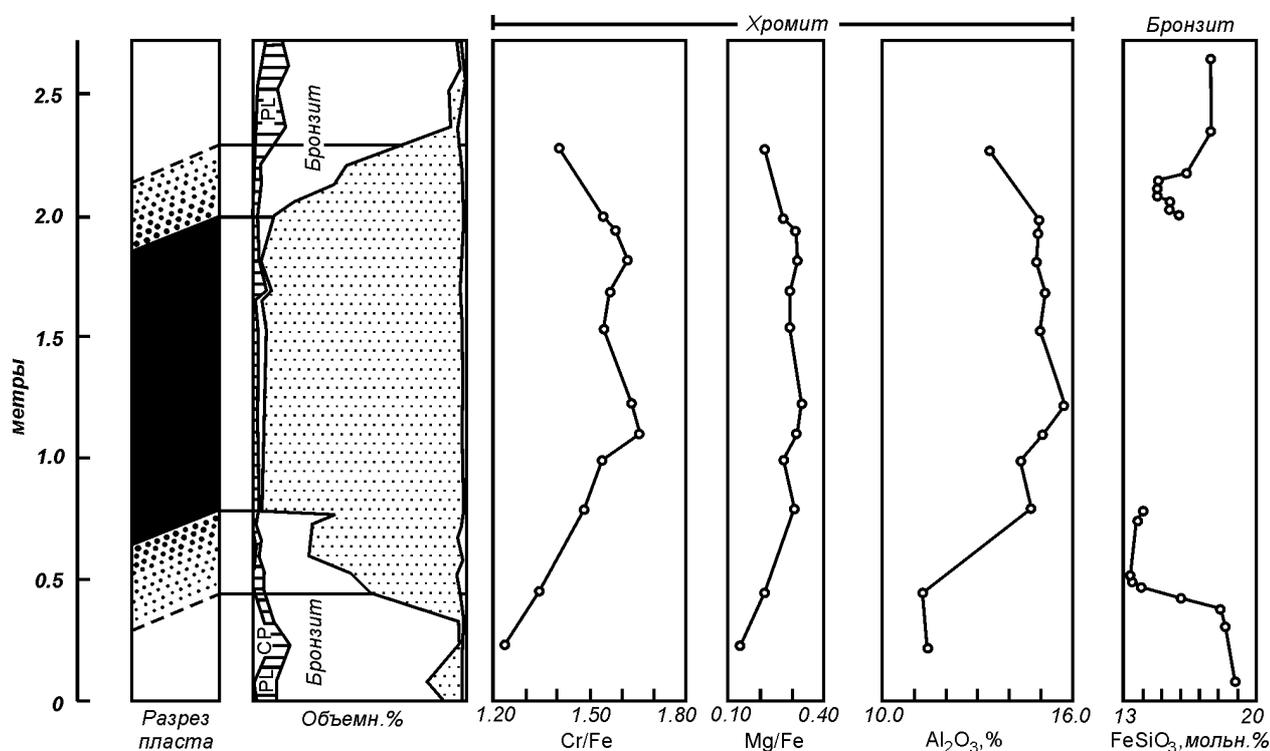


Рис. 47. Вариации состава пород, хромита и бронзита в разрезе через Главный хромититовый пласт Стилпорт по данным [33].

Черное – массивный хромитит; крап меняющейся концентрации – хромитовый пироксенит; белое – пироксенит

---

силикатных пород. Появление хромитовых интервалов не связано с циклическими повторениями типов силикатных пород; то же самое отмечается для истинных хромитов внутри интервалов.

4. В то время как состав хромита не зависит от разновидностей ассоциирующих силикатов, в каждом горизонте он является функцией отношения хромит/силикаты.

В качестве примера можно привести разрез через пласт Стилпоорт (рис. 47). По мере увеличения содержания хромита отношение  $Mg/Fe$  и  $Cr/Fe$  и концентрации  $Al_2O_3$  в хромите растут. Наряду с этими изменениями отмечается возрастание содержания энстатита в бронзите. Для интервалов, содержащих оливин, выявляются те же закономерности в изменении состава хромита, причем содержание форстерита в оливине возрастает с увеличением содержания хромита. Помимо этих закономерностей отмечается тенденция к увеличению содержания анортита в плагиоклазе по мере перехода от анортозита к хромититу. На протяжении хромитовых интервалов отношения хромита к силикатам, а также составы хромита и силикатов взаимосвязаны.

### **Риф Меренского**

Риф Меренского имеет установленную длину по простиранию более 200 км. Он содержит огромные запасы руд, составляющие большую часть всех разведанных запасов платиноидов в мире. Руды содержат наряду с платиной пять других металлов группы платины – осмий, иридий, палладий, родий и рутений. С платиноидными минералами тесно связано золото, а также сульфиды никеля, железа и меди. Золото, никель и медь извлекаются в качестве побочных продуктов.

Риф Меренского состоит из двух пироксенитовых слоев, в которых платиноиды, ассоциированные с сульфидами никеля, железа и меди, сконцентрированы в отдельных частях, практически всегда связанных с узкими полосами хромитов.

В западном поясе платиноиды сконцентрированы вблизи верхнего и нижнего контактов устойчивой полосы пегматоидного пироксенита, слагающего нижнюю часть пироксенитового слоя. Хромит концентрируется обычно в виде тонких пластов в обоих контактах этого слоя – в верхнем с порфиритовым пироксенитом, и в нижнем – с анортозитом. Нижний пласт развит почти повсеместно и имеет резкий контакт с подстилающим анортозитом. Верхний контакт, как правило, не является резким, а имеет постепенные переходы на коротких расстояниях.

В восточном поясе платиноиды также концентрируются в верхней части пироксенита между двумя тонкими прослоями хромита, но обычно они не связаны с пегматоидным пироксенитом, хотя последний может здесь и присутствовать. В секторе между реками Стилпоорт и Олифантс хромитовый пласт, входящий в состав рифа Меренского, подстилается непрерывным тонким слоем пегматоидной фазы, но этот пегматит, как правило, лишен платиноидов.

В южной части и в круто падающем секторе к востоку от сброса Вондеркоп в северо-западной части восточного пояса пироксенит рифа Меренского подстилается пестрым анортозитом, причем контакт между этими породами носит резкий характер. На контакте, как правило, развит тонкий хромитовый пласт, сопровождаемый невысокими промышленными содержаниями платиноидов в базальной части пироксенита. В некоторых местах содержания платиноидов увеличиваются и могут достигать и даже превышать содержания их в верхнем слое рифа.

В пределах обоих поясов пироксенит рифа Меренского переходит вверху в норит, переходящий в пятнистый анортозит и затем в пестрый анортозит. Последовательность смены пород висячем боку весьма характерна и устойчива, и весь этот комплекс пород от пироксенита рифа Меренского и выше может быть назван циклом Меренского. Циклическая пачка Меренского перекрывается почти идентичным циклом, состоящим из пироксенита, норита, пятнистого и пестрого анортозита, причем каждый из слоев имеет несколько большую мощность, чем его аналог в рифе Меренского. Этот верхний пироксенит носит название рифа Бастрад. Пироксенит рифа Бастрад почти не отличается от пироксенита рифа Меренского, а вдоль его нижнего чрезвычайно резкого контакта с анортозитом встречается тонкий хромитовый пласт, мощность которого обычно меньше 1 мм. Хромит сопровождается сульфидами, а также низкими непромышленными содержаниями платиноидов.

Пироксенит, образующий висячий бок рифа в Западном поясе, и сам риф в Восточном поясе, имеет порфиритовую структуру и очень сходный минеральный состав. В районе Рустенбурга

---

риф содержит 73% ромбического пироксена, 2% моноклинного пироксена и 25% плагиоклаза (битовнита). В пределах рудника Юнион – 64% ромбического пироксена, 17% моноклинного пироксена и 16% плагиоклаза ( $An_{73.75}$ ). Акцессорные силикатные минералы представлены биотитом, оливином и кварцем. Другие акцессорные минералы включают хромит, магнетит, ильменит, касситерит, рутил, никелистый пирит, кубанит, маккинавит  $(Fe,Ni)_9S_8$  и валлериит  $4(Fe,Cu)S \cdot 3(Mg,Al)(OH)_2$ . Среди платиноидных минералов установлены брэггит  $(Pt, Pd, Ni)S$ , ферроплатина, сперрилит  $PtAs_2$ , лаурит  $(Ru, Os, Ir)S_2$  и различные редкие платиноидные минералы. Присутствует золото в виде сплава с серебром, медью и цинком.

Хромит присутствует как в виде акцессорного минерала в пироксенитах, так и формирует один или несколько пластов, занимающих определенное положение в пределах рифа. Хромит рифа Меренского имеет следующий состав:  $Cr_2O_3$  – 40.5%;  $FeO$  – 32.6%;  $Al_2O_3$  – 15.2%;  $MgO$  – 9.7%;  $TiO_2$  – 2.0%;  $Cr/Fe$  – 1.1.

Риф содержит несколько процентов сульфидных минералов – пентландит, пирротин, халькопирит и пирит (в порядке убывания содержаний). Сульфиды в основном концентрируются в содержащей платиноиды части пироксенита – в пегматоидном слое в Западном поясе и вблизи хромитовых полос в Восточном поясе. Сульфидные минералы рифа Меренского необычайно богаты никелем и медью по сравнению с существенно пирротиновыми скоплениями сульфидов, обычно ассоциирующими с магматическими рудными месторождениями. Максимальные содержания платиноидов обычно встречаются в базальной хромитовой полосе, а максимальные количества сульфидов – непосредственно выше нее. В образцах рифа установлена четкая корреляция между содержаниями никеля, меди и хромита и концентрациями платиноидов.

### **Магнетитовые пласты**

В верхах Главной зоны появляются выдержанные стратиформные пласты, обогащенные магнетитом или состоящие исключительно из магнетита. Один из таких рудных пластов, известный под названием Главного магнетитового пласта, имеет мощность около 2.4 м, хорошо обнажен и протягивается по простиранию приблизительно на 320 км. Как прекрасный маркирующий горизонт он используется для разграничения ассоциаций пород, сильно обогащенных железом (Верхняя зона), от нижележащей Главной зоны преимущественно габброидных пород.

В пределах 300 м по мощности вниз от Главного магнетитового пласта находятся магнетитовые пласты Главной зоны, но все они имеют значительно меньшие мощности, чем Главный магнетитовый пласт, и наблюдаются лишь в местах очень хорошей обнаженности. Кроме того, несколько прерывистых пластов и жил локально присутствуют примерно на 2-2.5 км ниже Главного пласта. В целом, согласно данным Молинэ [87], в Верхней зоне наряду с Главным пластом имеется 21 магнетитовый пласт, а в верхней части Главной зоны залегают как минимум еще три-четыре пласта.

Магнетитовые пласты перемежаются с породами одного или нескольких типов: магнетитовое габбро, магнетитовый анортозит, анортозит, гиперстеновый пироксенит, троктолит или ферродиорит. Выше магнетитовых пластов залегают очень изменчивая по мощности и составу толща ферродиоритов и диоритов, которые внедряются в породы кровли. В породах кровли также присутствуют кварциты, как в виде включений в породы кровли, так и самостоятельными крупными массами, слагающими часть кровли.

Пласты обычно залегают группами. Для района Магнет Хайте выделяются четыре группы, что согласуется с делением Главной и Верхней зон расслоенной серии на подзоны. Наиболее мощным является не Главный магнетитовый пласт, а Верхний пласт 21 (самый верхний из пластов), мощность которого в районе Магнет Хайте составляет около 9 м. Однако его нижняя часть мощностью 3 м состоит из тонких пачек с прослоями около 5 см рыхлого магнетита, перемежающихся с пластами и линзами анортозитов неправильной формы. Кроме того, этот пласт обычно обогащен оливином.

Верхний пласт 6 является составным, так как в его пределах три прослоя магнетитов разделены слоями габбро на расстоянии до 2.4 м. Главный пласт также по существу является составным и представлен двумя магнетитовыми пластами, разделенными полевошпатовым магнетитом мощностью 0.3 м. Верхний пласт имеет мощность примерно на 30 см больше, чем Нижний. Центральная

---

обогащенная полевым шпатом часть пласта содержит иногда даже линзы анортозита. Наличие этой богатой полевым шпатом центральной части пласта не является локальной особенностью района Магнет Хайте, но характерно для этого пласта во всем Восточном Трансваале и отмечается по материалу буровых скважин для Западного Трансваала. Полосчатость пластов является другим проявлением изменчивости концентраций магнетита. Она характерна для богатой полевым шпатом части Главного пласта. В рудах спорадически встречаются сульфиды (халькопирит и пирротин) в форме небольших линзообразных каплеподобных выделений.

Вмещающие породы в основном представлены анортозитами, обогащенными плагиоклазом габбро и оливиновыми норитами. За немногими исключениями при наличии подстилающего анортозита нижний контакт является резким. Верхние контакты пластов обычно имеют постепенный характер – массивный магнетит сменяется полевошпатовым магнетитом, магнетитовым анортозитом, а затем оливиновым норитом. Главный магнетитовый пласт согласуется с этим общим правилом, но имеются и исключения, например, Верхний пласт 4 постепенно переходит в анортозит как со стороны висячего, так и лежачего боков, Верхний пласт 13 непосредственно перекрыт чистым анортозитом, а со стороны лежачего бока он постепенно переходит в магнетитовый анортозит. В то время как пласты, перекрывающие анортозит, обычно имеют резкие нижние контакты, пласты, лежащие выше габбро, обычно характеризуются постепенными переходами в основании.

В анортозитах вблизи Главного пласта спорадические зерна магнетита образуют, как и в других местах, включения в плагиоклазе, и, кроме того, здесь встречается довольно грубозернистый интерстициальный магнетит. В этих анортозитах повсеместно отмечаются следы гидротермальных изменений. Эти изменения характерны для анортозитов, залегающих под магнетитовыми пластами. Значительная часть магнетита замещается амфиболом и хлоритами, и лишь скелетные решетки ильменита указывают на первоначальное присутствие магнетита. В пределах нескольких футов по мощности ниже Главного пласта в Восточном и Западном Трансваале в породах рассеяны сульфиды меди, железа и никеля.

Как отмечалось выше, нижние контакты многих пластов носят резкий характер. Обычно здесь встречается «ржавая» поверхность. Из нижнего контакта Главного пласта в районе Магнет Хайте намечаются следующие зоны, начиная от подстилающего анортозита:

- 1) Незакономерно развитый симплектит, состоящий из плагиоклаза и пироксена и контактирующий с анортозитом.
- 2) Непрерывный слой зерен оливина и магнетит, погруженный в оливин. Нижний контакт этого слоя слегка «покороблен».
- 3) Тонкий интенсивно смятый слой магнетита.
- 4) Слой зерен оливина, перемежающийся с магнетитом. Слой смят согласно с предыдущим слоем, нередко микроскладчатость в нем еще более интенсивна.
- 5) Массивный магнетитит.

Руды верхней части пластов достаточно тонкозернисты, вследствие чего размеры и форма зерен неразличимы. Местами руда распадается на полиэдры, сходные с додекаэдрами или октаэдрами. Изотропность магнетита приводит к тому, что контакты зерен оказываются нечетко различимы, и это осложняется разнообразными трещинами. Нередко бывает проявлено концентрическое и до некоторой степени радиальное строение зерен, в настоящее время не имеющее удовлетворительного объяснения.

В гнездообразных выделениях раннее образование магнетита проявлено весьма отчетливо. Плагиоклаз здесь представлен отдельными зернами. В массивных магнетитах силикаты, в основном представленные плагиоклазом, имеют отчетливо интерстициальный характер. Там, где магнетитит постепенно переходит в вышележащий анортозит, зерна плагиоклаза приобретают гипидиоморфный облик. Зерна полевых шпатов пластинчатой формы имеют тенденцию к ориентированному расположению, причем наиболее крупные кристаллографические грани лежат в плоскости слоистости, но в пределах этой плоскости закономерная ориентировка отсутствует. При взаимоотношениях моноклинного пироксена и магнетита последний нередко оказывается включенным в пиро-

---

ксен. Там, где магнетит приобретает интерстициальный характер, обычно присутствуют биотит и (или) амфибол, что свидетельствует о присутствии летучих на стадии их образования.

## **Железорудные эффузивы**

Среди магматических оксидных месторождений имеются железорудные эффузивные месторождения. В качестве примера подобных месторождений В.И. Смирнов [80] приводит потоки магнетитовой лавы четвертичного вулкана Лако и рудные порфиры Холзунского месторождения на Алтае. Несмотря на редкость и определенную экзотичность магматических железорудных эффузивов, для нас процесс их образования имеет принципиальное значение, так как с определенной точки зрения их генезис аналогичен генезису сульфидных лав коматиитовых месторождений. Ключевое значение для образования сульфидных или оксидных рудных эффузивов имеют барические условия их образования: если коматиитовые лавы образуются в глубоководных условиях, то железорудные эффузивы – в субаэральных условиях или в условиях мелководья. Вероятную схему образования железорудных эффузивов мы рассмотрим в следующем разделе, здесь же ограничимся кратким описанием соответствующих месторождений по литературным данным.

### ***Потоки магнетитовой лавы вулкана Лако***

Вулкан Лако [83, 100, 101] – раннеплейстоценовый андезитовый потухший вулкан диаметром около 10 км. Он находится восточнее Западной Кордильеры (23° 52' ю.ш., 67° 23' з.д.) в провинции Антофагаста вблизи границы Чили с Аргентиной и Боливией. В основании вулканической постройки залегают миоцен-плиоценовые вулканические покровы, перекрывающие нагорье Пуна-Альтиплано. При абсолютной высоте вулкана 4900 м над уровнем моря, над поверхностью нагорья он поднимается на 900 м.

Наиболее древними породами района являются интенсивно дислоцированные осадочные образования, подстилающие серию вулканогенных пород верхнетретичного и четвертичного возраста. Верхнетретичные образования представлены двумя толщами: нижней, сформированной потоками андезитовой лавы, и верхней, состоящей из потоков игнимбритов риолитового состава и прослоев пирокластов. Следующий этап вулканической активности приходится на древнечетвертичное время (ориентировочно плейстоцен) и представлен лавами и субвулканическими телами андезитового состава, слагающими отчетливо сохранившееся вулканическое сооружение. Одним из завершающих проявлений деятельности этого вулкана были излияния магнетитовой лавы. Излияния расплава, состоящего из окислов железа, происходило через паразитические кратеры, расположенные по периферии главного кратера Пика Лако. При этом излившаяся на поверхность лава образовала короткие, всего до нескольких сотен метров, караваяобразные потоки. Ориентировочное количество железной руды в них достигает 50-70 млн. т.

Пик Лако (рис. 48), по мнению Санчеса, приурочен к месту древнего кратера, где в современную эпоху сформировалось куполовидное поднятие вследствие внедрения на глубине интрузии. Магнетитовые тела располагаются по периферии Лако и в плане образуют эллипс, длинная ось которого ориентирована в северо-западном направлении и имеет протяжение около 7 км, а короткая – в северо-восточном направлении при длине 3 км. Известно пять рудных залежей. По форме они напоминают серп, обращенный выпуклой стороной вниз по склону, диаметр серпа меняется в пределах 300-900 м. Мощность залежей около 60 м. Наблюдаются отдельные языковидные выступы. Повсеместно магнетитовые потоки залегают на андезитовых лавах, которые в зоне контакта сильно гидротермально изменены. Непосредственно у контакта породы осветлены, пиритизированы и эпидотизированы. По мере удаления от контакта степень изменений ослабевает, но отчетливо устанавливается актинолитизация, хлоритизация и эпидотизация.

Поверхность рудных залежей не перекрывается более молодыми отложениями и по морфологии очень напоминает поверхность базальтовых потоков. Присутствуют участки с глыбовым строением с волнистой гладкой поверхностью. В качестве примера приведем описание залежи Лако Сюр по данным В.П. Старостина [83]. Эта залежь представляет собой сложный поток застывшей магнетитовой лавы. Поверхность его в большей части имеет глыбовое строение, но наблюдаются

ся отдельные участки гладкой волнистой поверхности с языковидными выступами. Внутреннее строение потока также неоднородно. Здесь встречаются участки, сложенные массивным мелкопористым магнетитом, иногда с отчетливой столбчатой отдельностью. Объемный вес руды здесь 4.9-5.2 г/см<sup>3</sup>. Основная же масса руды имеет пористое, ноздреватое и даже пузыристое строение. Величина абсолютной пористости здесь варьирует от 15-20 до 30-40%, а объемного веса – 3.5-4.2 г/см<sup>3</sup>. Довольно обычны, особенно в краевых частях потока, флюидальные структуры, и здесь же отмечаются захваченные при движении лавы обломки подстилающих пород (лав и туфов андезитов). Поры и каверны в описываемых рудах представлены двумя типами – с гладкими овальными стенками и со стенками, покрытыми слоем либо кристаллов магнетита, либо псевдоморфоз гематита по магнетиту. Кроме того, внутри залежи располагаются трубчатые пустотелые поровые каналы, ориентированные по мощности рудного тела, т.е. субвертикально. Они имеют длину несколько метров и диаметр – единицы сантиметров. Стенки каналов покрыты хорошо оgranенными кристаллами магнетита размером обычно 0.5-1.5 мм, редко в крупных пустотах до 3-4 см. По мнению Парка [101], эти каналы образованы пузырьками газов, выделившихся из излившейся магмы.

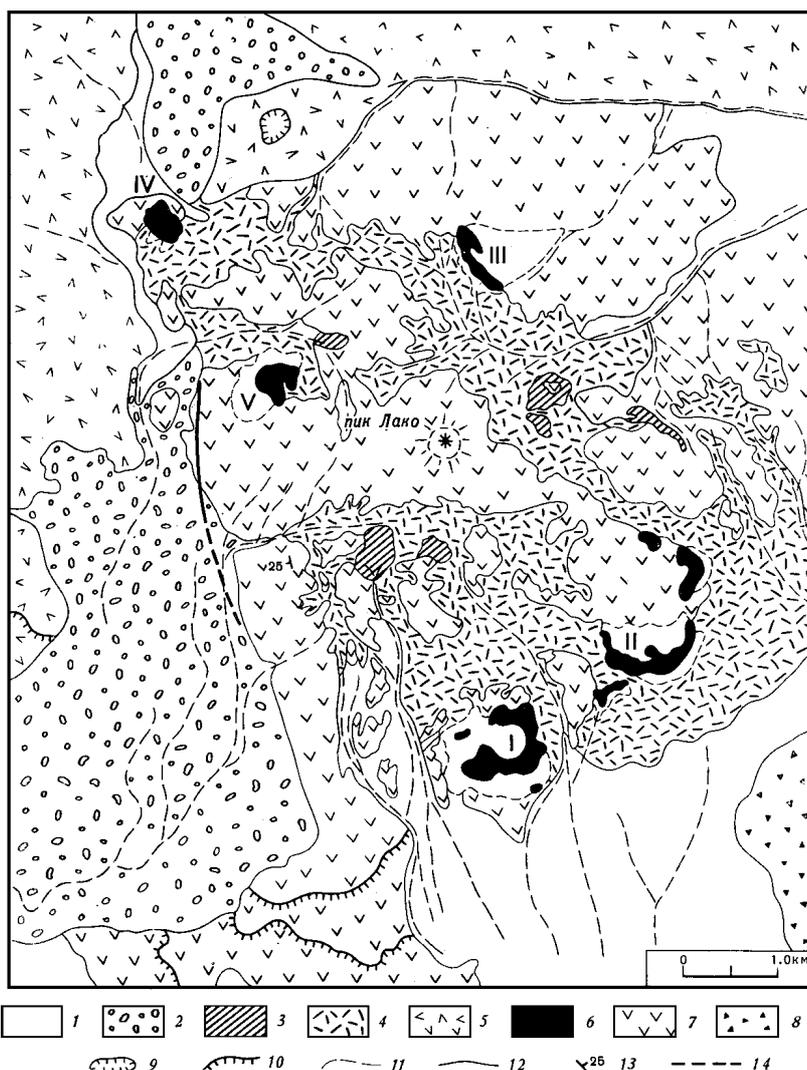


Рис. 48. Схема геологического строения района вулкана Лако по Санчесу из [83].

1 – аллювиальные и делювиальные современные отложения. Плейстоценовые образования; 2 – ледниковые отложения; 3 – отложения термальных источников; 4 – участки гидротермально измененных пород; 5 – четвертичные эффузивные образования основного состава; 6 – рудные тела; 7 – серия «Лако»; 8 – формация «Альтос де Пико» верхнетретичного возраста. Игнимбриды: 9 – вулканический кратер; 10 – границы лавовых потоков; 11 – границы распространения рудного обломочного материала; 12 – литологические контакты; 13 – элементы залегания; 14 – разлом. Рудные залежи: I – Лако Сюр, II – Лако Норте, III – Родадос Негрос, IV – Сан-Висенте Бахо, V – Сан-Висенте Альто

Руды, слагающие лавовый поток, почти на 95% представлены окислами железа (магнетитом, маггемитом, гематитом и лепидокрокитом). Постоянно встречаются зерна кварца, плагиоклаза, актинолита. Спорадически отмечаются скаполит и апатит.

В кровле магнетитового потока содержится очень много пор, образовавшихся при выделении газа из застывающей лавы. Сама лава представляет собой мелкозернистый агрегат, состоящий из гематита, лепидокрокита, маггемита и магнетита. Кроме этих железистых минералов в образце присутствуют мелкие включения силикатов, силикатная масса представлена главным образом плагиоклазами и мелкими включениями кварца. Гематит в образце замещает магнетит и маггемит. Около магнетитовых зерен наблюдаются каемки гематита, который образовался за счет маггемита, весьма

---

неустойчивого минерала. Также отмечаются ориентированные пластинчатые выделения гематита, образующиеся при мартитизации магнетита (мартитовая сетка).

Лавы из краевых частей магнетитового потока имеют мелкозернистую структуру и сложены в основном мартитом, образовавшимся при закалке магнетита. В пустотах наблюдаются крупные кристаллы (до 2 см) – псевдоморфозы гематита по магнетиту, характеризующиеся октаэдрическим обликом кристаллов. Магнетит сохранился в виде реликтов в незначительных количествах. Присутствует значительное количество мелких зерен пирита. Лавы из центральных частей магнетитового потока характеризуются шестоватым обликом кристаллов магнетита и имеют плотное сложение. Кроме магнетита в них содержатся гематит (мартитовая сетка), лепидокрокит.

Потоки Эль Лако содержат обильные пузырьки и трубы газовых выходов. Как отмечают исследователи [100], присутствие богатого  $SO_4$  фторапатита и в андезитах Лако, и в его рудах, изобилие фумарольного сульфата в породах постройки вулкана, а также наличие ангидрита во флюидных включениях в пироксене, дают основание считать, что сера играла важную роль в магматической системе. Мелкозернистые «закаленные края» магнетитовых потоков Эль Лако также богаты  $SO_4$ . Помимо этого, магнетит-гематитовые пепловые слои ниже рудного тела Лако Сюр содержат округленные массы диодохита  $Fe_2(OH)(PO_4)(SO_4) \cdot 5H_2O$ , имеющие размеры 2-10 см в диаметре. Эти Fe-сульфат-фосфатные глыбы имеют округленные верхние поверхности, тогда как их нижние контакты деформированы в соответствии с подстилающей поверхностью, свидетельствуя о том, что они были жидкими в момент приземления. Все это подчеркивает большую роль магматогенных летучих (и в том числе, серы) в формировании рудных эффузивов вулкана Лако.

### **Рудные вулканы Холзунского месторождения**

Рудные вулканы Холзунского месторождения [32, 36, 37] формировались в наземных и мелководных условиях. По данным [37], девонский вулканизм на Алтае широко проявился в Коргонской, Холзунско-Чуйской, Рудно-Алтайской, Уйменско-Лебедской и, в меньшей степени, в некоторых других структурно-формационных зонах. Максимальной интенсивности вулканизм достиг в конце нижнего и начале среднего девона, в результате чего сформировались толщи суммарной мощностью до 8 км. В целом, девонские вулканогенные образования прослеживаются на Алтае с юго-востока на северо-запад на расстояние около 600 км.

В участках максимального прогибания и вблизи системы разломов Северо-Восточной зоны смятия вулканы отличаются резким преобладанием туфов над лавами и обладают повышенной и высокой щелочностью с преобладанием калиевых разностей. Коэффициент палеоэксплозивности при этом достигает 95%, что характеризует исключительно высокую газонасыщенность извержений.

Выделяются следующие группы вулканических пород: диабазовые и трахиандезитовые порфириды, их кластолавы и туфы, трахитовые порфириды, кератофиры, их кластолавы и туфы; пантеллериты, риолиты, кварцевые кератофиры, их кластолавы и туфы. Из них до 90% по распространенности приходится на туфы и ингнимбриты риолитов-трахилипаритов, пантеллеритов, трахитов и кератофиров. Породы формировались как в наземных, так и в подводно-морских условиях. Область представляла собой островодужную систему, либо окраину суши с переходом к обширному морскому бассейну. Среди вулканитов, сформировавшихся в пределах этой области, выделяются рудные эффузивы и рудные туфы.

### **Рудные эффузивы**

Рудные эффузивы выявлены Э.Г. Кассандровым [36] только в пределах Холзунского месторождения. Гематит и магнетит слагают основную массу трахиандезитовых порфиритов, миндалефиров, трахитовых и трахилипаритовых порфиров, подчеркивая их микролитовую и порфировую структуры. Нередко рудное вещество вместе с кварцем, апатитом, баритом заполняет миндалины в порфиридах. Обогащенные железом породы постепенно сменяются богатыми сливными рудами. Последние присутствуют в виде гнезд, линз, жил и пластов мощностью от нескольких сантиметров до 2 м и протяженностью до десятков метров. Общая мощность обогащенных рудным веществом эффузивов исчисляется десятками метров, протяженность – первыми километрами.

---

Как правило, рудные эффузивы сопровождаются агломератовыми и псефитовыми туфами (содержащими обломки руды), которые перекрывают в разрезе рудные порфириты. Отмечается несколько стратиграфических уровней залегания рудных эффузивов и рудных туфов.

Гематитовые и магнетит-гематитовые сливные руды залегают согласно с порфиритами или пересекают последние. В миндалекаменных порфиритах рудное вещество располагается по периферии крупных шаровых обособлений, отчетливо повторяет конфигурацию шаров и является сингенетичным образованием. Для руд характерны флюидальная и трахитоидная текстуры, обусловленные полосчатым, цеппочковидным расположением микролитов полевого шпата и идиоморфных кристаллов магнетита.

Среди рудных эффузивов широко распространены кластолавы трахитовых и трахилипаритовых порфиров. Рудное вещество переполняет обломки пород, либо цементирующую лаву и почти всегда образует значительные скопления вокруг обломков в виде рудных кайм. Обломки и цементирующая масса кластолав близки по составу, но отличаются структурой. Отмечаются аллотриоморфнозернистая, трахитовая и сферолитовая структуры основной массы.

Стратиграфически выше по разрезу вулканогенной толщи трахитовые порфиры и кластолавы постепенно сменяются кластолавами трахилипаритовых порфиров и, наконец, ленточными и шаровыми фельзитами с резким уменьшением среди них количества и частоты встречаемости рудных порфиров. В шаровых и ленточных фельзитах характерны лишь тонкие рудные каймы вокруг шаров, сферолитов и полос.

По мнению Э.Г. Кассандрова и Е.В. Кассандровой [37], процесс формирования вулканических пород, обогащенных рудным веществом, был ритмичным, сопровождался повышением содержания фосфора (до 1.51%  $P_2O_5$ ), марганца (до 1.72%  $MnO$ ), титана (до 1.67%  $TiO_2$ ), бария, редко бора, меди и др. В одних случаях рудное вещество сингенетично формированию самих эффузивов, а в других, по-видимому, является результатом поствулканической газо-гидротермальной деятельности. Образование рудных лав исследователи связывают с ликвацией магмы на две несмешивающиеся жидкости, одна из которых была обогащена рудными и летучими компонентами и оставалась в магматической камере в жидком состоянии, в то время как другая, более вязкая, уже начала твердеть. Содержание железа в рудных лавах составляет от 8 до 45%.

### **Рудные туфы**

В эту группу Э.Г. Кассандровым объединены туфы трахиандезитовых порфиритов, трахитовых и трахилипаритовых порфиров, кератофиров с повышенной концентрацией рудной минерализации. По форме оруденения выделяются туфы:

- 1) с рудной цементирующей массой,
- 2) с гематитовыми стяжениями,
- 3) полосчатые рудные,
- 4) туфы с рудными жилами и гнездами,
- 5) рудокласты и туфы с рудными бомбами.

Мощность горизонтов рудных туфов достигает десятков метров, имея средние значения порядка первых метров. Прослеживаются эти горизонты на расстояния в сотни метров, нередко образуя явно стратифицированные пласты. Содержание гематита в рудных туфах достигает 30-40%, в стяжениях, жилах, конкрециях, гнездах, бомбах, рудокластах – 90-95%. В небольшом количестве наблюдается идиобластический и ксеноморфный магнетит.

Дисперсное и пылеватое рудное вещество, состоящее из гематита и иногда небольшого количества магнетита, группируется около витрокластике, подчеркивая разнообразную форму стекловатых частиц. Сваренные пепловые туфы нередко флюидальны. Рудные частицы группируются по флюидалности, образуя рудные струи. Рудные витрокластические туфы содержат различной формы стяжения гематита до нескольких сантиметров в диаметре, представляющие типичные конкреции, гнезда и неправильной формы рудные тела.

Эксплозивные рудные брекчии и псефитовые туфы достаточно часто встречаются в районе Коргонского, Союзного, Водопадного, Холзунского, Коксинских, Кульдинских и других месторожде-

---

ний Алтая. Они состоят из обломков вулканитов близкого петрографического состава, чаще фельзитов и кварцевых порфиров, сцементированных тонкозернистым, реже чешуйчатым и пластинчатым гематитом, иногда с магнетитом, редко только магнетитом. Псефитовые туфы в ряде случаев по вертикали сменяются бедными слоистыми гематитовыми рудами.

Полосчатые рудные туфы отмечены в районе Кульдинских рудопроявлений. В их рудных слоях дисперсный тонкозернистый гематит составляет 60-70%. Слоистость градационная с ритмикой слоев (снизу вверх стратиграфически): псаммитовый – алевролитовый – пелитовый – снова псаммитовый и т. д. Рудное вещество обогащает алевритовые слои мощностью 1-5 мм. Образование каждого цикла в пределах подобной полосчатости Э. Г. Кассандров связывает с гравитационной дифференциацией пирокластического материала при его выпадении из пепловых туч, а повторяемость циклов, в свою очередь, обусловлена ритмикой пепловых туч.

Туфы с жилами и гнездами гематитовой, реже магнетитовой руды Э. Г. Кассандров связывает с проявлением поствулканических гидротермальных и метасоматических процессов, хотя и не исключает возможной их сингенетичности вулканическим процессам. В этом случае они рассматриваются как своеобразные рудоподводящие каналы. Гематитовые руды в этих туфах обладают массивным или колломорфным строением.

Рудокласты и туфы с рудными бомбами особенно характерны для Союзного и Кульдинских рудопроявлений. Здесь содержание обломков массивного стально-серого гематита величиной 0.3-3.0 см достигает 50% объема породы. Кроме того, много тонкозернистого рудного вещества, распыленного в цементирующей массе туфа. Вокруг рудных обломков развивается регенерационная кайма. Иногда в рудокластах встречаются рудные вулканические бомбы эллипсоидальной, изометричной, каплевидной формы, изредка типа хлебной корки. Бомбы обогащают определенные туфовые горизонты мощностью 2-5 м, прослеживающиеся на десятки метров. Величина таких бомб от нескольких миллиметров до 10 см в диаметре. Они сложены однородным массивным гематитом. Границы их с туфом достаточно резкие. Обычно хорошо выражена тонкая зона закалки и реакционная кайма по границе бомбы и вмещающего ее туфа. Предполагается, что в момент захоронения бомбы были более холодные, чем раскаленная масса самого туфа. Изредка отмечаются вулканические рудные бомбы с концентрически зональным распределением гематита. При этом рудное вещество концентрировалось во внешней оболочке.

### **Рудное вещество эффузивов и туфов**

В составе рудного вещества преобладает гематит. Э.Г. Кассандров выделяет три генетических типа гематита.

Гематит-1 – магматический. Встречается в составе основной массы рудных эффузивов. Имеет тонкозернистый, мелкочешуйчатый, пластинчатый облик. Часто группируется вокруг микролитов и порфировых выделений полевого шпата, кварца, а в кластолавах – около обломков пород.

Гематит-2 – пирокластический. Концентрируется около пепловых частиц, обломков кристаллов и пород. В стадию диагенеза образует стяжения типа колец Лизеганга, небольших конкреций, линз, гнезд, слоев. Представлен криптокристаллическими, тонкочешуйчатыми, пылеватыми разновидностями, иногда образует мельчайшие сферические выделения 0.006-0.02 мм в диаметре. Существенная часть гематита-2 поступала в виде вулканической пыли, песка, гравия, лапиллей и бомб. Из новообразованных минералов гематит-2 встречается в ассоциации с кварцем и серицитом.

Гематит-3 – пневматолитово-гидротермальный. Образует гнезда, жилы, штокверки, пласты небольшой протяженности богатых сливных руд. По мнению Э.Г. Кассандрова, он сформировался, скорее всего, в процессе синхронной вулканической и поствулканической деятельности. Гематит-3 наблюдается в ассоциации с кварцем, серицитом, баритом, а в пределах Холзунско-Коксинской рудной полосы, кроме того, – с браунитом, пиролюзитом, псиломеланом, флюоритом, кальцитом. Этот тип слагает сплошные скрытокристаллические, вкрапленные и колломорфные агрегаты.

Магнетит – наблюдается в трех генетических типах: магматический, слагающий основную массу рудных эффузивов, пирокластический, попадающий в туфы вместе с гематитом-2 в виде вулканической пыли и песка, и метаморфический, образующийся по гематиту при метаморфизме.

---

Магматический магнетит крипто- и мелкозернистый, реже образует идиоморфные кристаллы, густо рассеянные в порфирите или трахитовом порфире. Иногда он группируется по флюидальности или около порфирических выделений.

Характерными элементами-примесями рудного вещества из туфов являются германий, медь, молибден, бор, цинк, барий, мышьяк, сурьма, хром, марганец, титан.

## **Схемы оксидного рудообразования с участием серного перехвата**

### **Общие положения**

Основы современно подразделения магматических рудных месторождений базируются на вышедшей в 1926 г. работе А.Н. Заварицкого «О классификации магматических рудных месторождений» [17]. В этой работе он все магматические рудные месторождения разделил на три типа: аккумулятивные, фузивные и ликвационные. Согласно его представлений, месторождения первого типа образуются *«с помощью собирания – аккумуляции твердых кристалликов рудного вещества, главным образом, вероятно, под влиянием силы тяжести и отчасти конвекционных токов»* (стр. 382). К фузивным месторождениям А. Н. Заварицкий отнес месторождения, *«в которых рудный минерал является результатом кристаллизации последних остатков при застывании материнской породы»* (там же). И, наконец, к ликвационным месторождениям в собственном смысле этого слова он отнес такие магматические месторождения, при образовании которых *«отщепление рудного расплава является естественным процессом при охлаждении магмы, как это имеем в силикатно-сульфидных сплавах»* (стр. 383). Эта классификация А.Н. Заварицкого, равно как и заложенные в ней генетические представления, сохранила свое значение до настоящего времени, лишь аккумулятивные и фузивные месторождения в действующей терминологии соответствуют ранне- и позднемагматическим месторождениям.

Из этой классификации, несмотря на ее краткое изложение, тем не менее, достаточно однозначно следует, что в существующих представлениях о процессах формирования магматических месторождений ведущая роль отводится процессам кристаллизации и ликвации, т.е. процессам перераспределения молекулярных структур, связанных с изменением степени их упорядоченности (переход от ближнего порядка в расплаве к дальнему порядку в кристаллических структурах). Из этих представлений вытекают два следствия, на наш взгляд, крайне негативно влияющие на развитие теории рудообразования.

В качестве первого негативного следствия можно рассматривать тот факт, что, исходя из этих взглядов, магматогенные летучие рассматриваются преимущественно как побочный продукт кристаллизационных процессов. При этом возможность активной роли летучих в рудообразующем процессе практически исключается. Часто наблюдаемое сонахождение рудных выделений с флюидными соединениями обычно объясняется (см. например [45]) совместным длительным (постинтрузивным) пребыванием в подвижном состоянии флюидов и рудного расплава. То есть принято считать, что подобная тесная ассоциация имеет не химическую, а физическую природу.

В свою очередь, именно представления о преимущественно физической природе магматических рудообразующих процессов представляют собой второе негативное последствие доминирующих генетических представлений. Если представления о позднем характере кристаллизации сульфидных расплавов имеют под собой вполне надежное основание из сведений о легкоплавкости сульфидов (см. табл. 7 на стр. 31), то для позднемагматических оксидных рудных концентраций было бы логично предполагать скорее хемогенный генезис именно исходя из общепризнанной тугоплавкости подобных соединений. Действительно, исходя из справочных данных [90], магнетит имеет температуру плавления 1583°C, гематит – 1350°C, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2234°C, TiO<sub>2</sub> – 1870°C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2046.5°C, CaO – 2630°C и т.д. Г.А. Соколов [82] принимает в качестве наиболее вероятной температуры плавления природных хромитов значение в 1900°C. Опытные плавки природных титаномагнетитовых руд показали [71], что даже при использовании восстановителя и флюса при температуре 1100°C основное развитие получают процессы восстановления оксидов железа. Минералогически это представлено псевдоморфозой тонкодисперсного металлического железа по магнетиту. Шлакообразование при этой

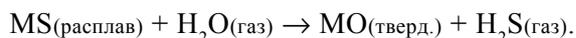
---

температуре получает ограниченное развитие и минералогически выражается незначительным увеличением относительного количества стекловатой фазы.

Исходя из этих данных представления о возможном существовании рудных хромитовых, магнетитовых и титаномагнетитовых расплавов в постмагматических (постинтрузивных) температурных интервалах (600-800°С для титаномагнетитов, 700-900°С для хромитов) представляются не вполне корректными. Для хромитовых, магнетитовых и титаномагнетитовых месторождений, как следует из вышеприведенных описаний, вполне обычны рудные жилы, почти полностью состоящие из рудного минерала и выполняющие трещины в зонах постмагматического дробления интрузивных пород. Довольно часто они окружены рудной вкрапленностью. Но говорить об образовании подобных жил и окружающей их рудной вкрапленности за счет внедрения и раскристаллизации высокоомобильного расплава рудных оксидов, на наш взгляд совершенно неправомерно. То, что с некоторыми оговорками вполне допустимо для легкоплавких сульфидов, для хромититовых жил представляется большой натяжкой. О том, что природные магнетитовые расплавы имеют довольно высокую вязкость, свидетельствуют короткие и очень мощные караваяобразные магнетитовые лавы вулкана Лако. Ожидать, что подобные расплавы могли внедряться и далеко распространяться по тонким трещинам в уже раскристаллизованных и зачастую более холодных породах, было бы неправомерно.

С другой стороны, как следует из вышеприведенных описаний, для сульфидных месторождений вполне обычны низкотемпературный метасоматоз, сопровождающийся переводом сульфидной минерализации в оксидную форму. Разные стадии развития этого процесса отчетливо фиксируются в кристаллических структурах. Однако вся логика данной работы показывает, что мы не имеем права исключать возможность аналогичного метасоматоза и для более высокотемпературных условий. От своего низкотемпературного аналога он отличается тем, что метасоматические изменения происходят в пределах сульфидного расплава, а не по кристаллическим структурам. Апорасплавность высокотемпературного метасоматоза практически исключает возможность фиксации стадий его протекания в кристаллических структурах, поскольку они еще не существуют, а следовательно, за редким исключением делает невозможным обнаружение проявления подобного метасоматоза при макро- и микроскопическом изучении руд. Упомянутое редкое исключение представляет собой присутствие суперакцессорных микровключений сульфидной (в том числе платиноидной) минерализации (например, в хромитах Сарановского месторождения и Бушвельдского комплекса).

Суть процессов, протекающих при высокотемпературном метасоматозе сульфидного расплава, довольно проста. Как только образующийся в зонах отгонки серно-сульфидный расплав оказывается в зоне действия флюида, недонасыщенного парами серы (и ее летучими соединениями), так сразу появляется возможность выноса серы из состава этого расплава. Прежде всего удаляется избыточная сера, и расплав из серно-сульфидного, становится чисто сульфидным. Затем под воздействием высокотемпературных паров воды происходит замещение сульфидной серы на кислород:



Недонасыщенность флюида парами серы и ее летучих соединений определяет направленность этой реакции – чисто статистически из сульфидного расплава удаляется больше серы, чем возвращается обратно. Система открыта, обогатившийся летучими соединениями серы газ уходит из зоны контакта с сульфидным расплавом, тогда как на его место поступают новые порции флюида, по-прежнему недосыщенные серой. Благодаря этому вышеприведенная реакция идет до конца.

Одновременно происходит изменение качественного и количественного соотношения металлов в составе рудных концентраций. Металлы, более устойчивые в соединениях с серой, выносятся флюидным потоком, тогда как более устойчивые в соединениях с кислородом, наоборот, привносятся. Подобное перераспределение металлов можно непосредственно наблюдать на вулкане Кудрявый [76]. На этом вулкане в пределах воздействия высокотемпературных газовых струй (>550°С) в составе редкометальной сульфидной минерализации сульфиды меди не обнаружены, а препараты из металлической меди «растворяются» в парогазовых струях с выносом меди в виде хлоридов. В то же время в непосредственно окаймляющих эти высокотемпературные парогазовые струи серно-сульфидных сублиматах (согласно нашей терминологии, в поверхностных выходах зон серной отгонки и сульфидообразования) медь образует собственные минералы (халькопирит, ковеллин, борнит, халькозин).

---

---

Для формирования комплекса металлов в составе рудных концентраций большое значение имеет среда, в окружении которой находится метаморфизируемый сульфидный расплав. Так как она является поставщиком металлов, привносимых в состав рудных концентраций, то прослеживаемая связь состава оксидных магматических руд с составом вмещающих пород представляется вполне естественной. Примеры проявления этой связи приведены выше при описании хромитовых, магнетитовых и титаномагнетитовых месторождений. В качестве отражения этой связи можно рассматривать и сам факт приуроченности хромитовых и магнетитовых (титаномагнетитовых) месторождений соответственно к ультраосновным и основным разностям магматических пород.

Протекание реакций высокотемпературного отжига сульфидного расплава и изменение комплекса металлов, входящих в состав рудных концентраций, форсируется благодаря возможности фильтрации летучих сквозь сульфидный расплав.

Если апорасплавный метасоматоз протекает при температурах образования сульфидного расплава или еще более низких ( $\leq 1040^\circ\text{C}$ ), то образующиеся оксидные соединения из-за своих сравнительно более высоких температур плавления выделяются в виде твердой фазы. В зависимости от конкретных условий (скорость протекания процесса, вязкость сульфидного расплава) они могут как группироваться в идиоморфные кристаллы минералов шпинелевой группы, так и формировать тонкодисперсную взвесь в пределах сульфидного расплава. Если в первом случае оксидная рудная минерализация формирует яснокристаллические агрегаты, в том числе и вкрапленные в материнской породе, то в последнем случае оксидная рудная минерализация приобретает скрытокристаллический облик, а образующееся рудное выделение, в конечном счете, получает неправильную форму исходного расплавного выделения сульфидов и образует в составе силикатных пород сидеронитовые структуры. Поэтому хемогенный генезис оксидной рудной минерализации делает не совсем корректным общепринятый подход в установлении очередности кристаллизации – и яснокристаллические, и сидеронитовые рудные выделения могли формироваться в одно и то же время и за счет одновременно образовавшихся обособлений сульфидного расплава. Остаточный (еще не подвергшийся метасоматозу) сульфидный расплав обеспечивал в своих пределах определенную автономность и изолированность процессам образования оксидной рудной минерализации по отношению к физической кристаллизации вмещающего силикатного расплава.

В том случае, если апорасплавный метасоматоз осуществляется в условиях более высоких температур ( $> 1040^\circ\text{C}$ ), то с ростом температуры возрастает вероятность выделения оксидных соединений в расплавленном состоянии. Поэтому в наиболее высокотемпературных условиях метаморфизируемый рудный расплав из чисто сульфидного становится сульфидно-оксидным, а затем уже из этого расплава по мере нарастания концентрации рудных оксидов происходит обычная физическая кристаллизация минералов шпинелевой группы.

Выше мы дали характеристику того, что здесь понимается под апорасплавным метасоматозом (высокотемпературным отжигом) в постсульфидном образовании оксидных рудных концентраций. Перейдем к рассмотрению возможных схем и условий протекания этого процесса. В разделе, посвященном генезису Печенгских медно-никелевых месторождений мы пришли к выводу, что характер сульфидного оруденения этих месторождений во многом определяется взаимным соотношением температуры внедрения интрузива  $T_v$ , температуры преимущественной раскристаллизации его пород  $T_p$  и критической температуры серы  $T_k$ . Этот же вывод в несколько измененном виде можно применить и к общему случаю образования магматических рудных месторождений.

Действительно, существующее подразделение магматических месторождений на раннемагматические, ликвационные и позднемагматические с точки зрения концепции серного перехвата исчерпывающе соответствует трем различным вариантам соотношения температуры начала конденсации серы ( $T_k$ ) и температуры преимущественной раскристаллизации ( $T_p$ ) пород интрузива в области рудообразования:

1. Вариант  $T_k > T_p$ . Сброс серы и массовое сульфидообразование происходят в присутствии достаточных количеств силикатного расплава, делающих возможным протекание процессов гравитационной дифференциации и, в том числе, осаждения образующегося рудного расплава. Этот случай соответствует образованию раннемагматических рудных концентраций.

- 
2. Вариант  $T_k \approx T_p$ . Образование рудного расплава происходит в условиях, когда его осаждение под воздействием гравитации уже невозможно (силикатный расплав или практически отсутствует, или его вязкость слишком велика), но внутри интрузива под воздействием напряжений еще не начали формироваться разрывные нарушения и ослабленные зоны, по которым стало бы возможным перемещение остаточных флюидов. Этот случай в общепринятом подразделении соответствует образованию ликвационных рудных концентраций.
  3. Вариант  $T_k < T_p$ . Образование рудного расплава происходит уже после того, как интрузив в зоне рудообразования переходит в состояние преимущественной раскристаллизации его пород. Здесь основные объемы рудного расплава образуются в пределах разрывных нарушений и ослабленных зон, по которым происходит преимущественная миграция летучих. Случай позднемагматических рудных концентраций.

### **Раннемагматические рудные концентрации**

Начнем рассмотрение вероятных схем апорасплавного метасоматоза с первого варианта, т.е. с раннемагматических рудных концентраций. В качестве наиболее простой схемы апорасплавного метасоматоза в образовании оксидных рудных концентраций рассмотрим ситуацию, приведшую к формированию титаномагнетитового оруденения Печенгских медно-никелевых сульфидных месторождений. Эти месторождения и сопряженное с ними титаномагнетитовое оруденение были охарактеризованы выше в соответствующих разделах. Здесь же напомним, что серпентинизированные перидотиты, обогащенные титаномагнетитом, в печенгских интрузивах приурочены к переходной зоне с габбро. Образование оксидной рудной минерализации происходит в соответствии с общей схемой динамики рудообразования в печенгских интрузивах и, в частности, непосредственно следует из рис. 33 на стр. 107.

На иллюстрируемой рисунком стадии эволюции обобщенного интрузива, его нижняя часть уже находится в состоянии преимущественной раскристаллизации. Как можно видеть, линия преимущественной раскристаллизации магматического расплава АБ на ее пересечении с областью интрузива проходит более полого по сравнению со смежными с ней относительными изобарами давления насыщения паров серы. В свое время мы обошли этот вопрос, но из ситуации, изображенной на диаграмме и разрезе рис. 33 следует, что осаждающийся сульфидный расплав, достигнув линии преимущественной раскристаллизации, начинает перемещаться уже вдоль этой линии. По сути, это перемещение (стекание) происходит вдоль круто наклонно дна магматической камеры, по мнению В.А. Масленикова, представляющего собой частично закристаллизованную «кашу» из кристаллов оливина. По мере стекания расплав оказывается в области более высоких температур, а его позиция на диаграмме смещается в область все более старших относительных изобар серы. Тем самым возникает ситуация, обратная сбросу серы. Последняя получает возможность образовывать летучие соединения и удаляться из рудного расплава.

Несмотря на всю очевидность подобного варианта апорасплавного метасоматоза, следует отметить, что он в формировании титаномагнетитового оруденения печенгских интрузивов играет, скорее всего, второстепенное значение. Основное же значение имеет высокотемпературный отжиг сульфидного расплава, протекающий под воздействием высокотемпературных паров воды, выделяющейся на стадии преимущественной раскристаллизации габброидной части интрузива.

Как следует из данных [67], абсолютные и относительные содержания воды в магматических расплавах резко возрастают с увеличением содержания кремнекислоты. Кроме этого, следует учитывать неравномерность выделения летучих из силикатных расплавов. Соединения серы, как наименее растворимые, выделяются в первую очередь, тогда как на более поздних этапах выделяются главные объемы магматогенной воды. В результате для габброидных частей интрузивов на стадиях, близких к состоянию преимущественной раскристаллизации (позднемагматической и пневматолитовой), происходит прогрессивное снижение относительного давления паров серы в составе флюида. По нашему мнению, именно эти резко недосыщенные серой флюиды и сыграли главную роль в высокотемпературном отжиге осажденного первично сульфидного расплава.

О том, что основной флюидный поток на стадии преимущественной раскристаллизации габброидных пород проходил в их приподошвенной части (т.е. там, где был осажден рудный расплав),

---

свидетельствует наличие в этой части интрузива гнезд крупнозернистых пород типа габбро-пегматитов. В свою очередь, о том, что осаждающиеся рудные выделения некоторое время находились на дне магматической камеры в виде расплава, свидетельствуют характерные структурные взаимоотношения, названные В.А. Маслениковым псевдосидеронитовыми.

Однако несмотря на повышенную обводненность флюидных выделений из габброидной части массива, в них присутствовало определенное количество летучих соединений серы, в том числе и тех, которые образовались в процессе апорасплавного метасоматоза сульфидных выделений. Это сделало возможным повторный вход в область зон серной отгонки и сульфидообразования уже на более поздней и низкотемпературной стадии. Образовавшиеся на этой стадии сульфиды – пирротин, халькопирит, редко сульванит и пентландит – в количестве (1-3%) представлены мелкими неправильными зернами в хлоритовой массе и по трещинкам в зернах пироксена.

В рамках раннемагматического рудообразования перейдем теперь к рассмотрению более сложной и, соответственно, более интересной схемы формирования стратиформных оксидных руд Бушвельдского интрузива. Будем исходить из следующих положений. Мощность интрузива – 10 км. Ради определенности примем мощность перекрывающей толщи вмещающих пород 5 км, т.е. рассматриваемая часть интрузива в момент формирования находится на глубинах 5-15 км. Как в предыдущих построениях, будем считать, что вероятный уровень флюидного давления пятикратно превышает литостатический эквивалент, что обеспечивает активное перемещение флюидных потоков как в пределах интрузива, так и их выход во вмещающие породы. Также будем считать, что максимальный потенциал серы в исходном магматическом расплаве соответствует среднему уровню для ультраосновных пород (табл. 15) и составляет 4.6% от общего давления флюида. На рис. 49А показана диаграмма и разрез интрузива в этом исходном состоянии.

Температурный профиль (**Тр**) преимущественной раскристаллизации пород интрузива принят такой же, что и для печенгских интрузивов – 1000°С для нижней ультраосновной части разреза и 800°С для верхней габброидной. Температурный профиль магматического расплава (**Тм**) принят исходя из тех соображений, что в кровле и подошве интрузива он должен непосредственно смыкаться с профилем преимущественной раскристаллизации, т.к. здесь образуются зоны закаленных пород. Максимальные температуры магматического расплава значения не имеют. Важно то, что они заведомо и существенно превышают температуры начала конденсации серы (**Тк**). Ради определенности на диаграмме рис. 49А профиль **Тм** ограничивается предельным значением температуры магматического расплава 1300°С. Последним соображением, которое учтено при построении этого профиля, является его обязательная вертикальная асимметрия. Это обусловлено более высоким теплоотводом с кровли интрузива по сравнению с его подошвой.

Из диаграммы рис. 49А следует, что в исходном состоянии интрузива профиль температур начала конденсации серы практически соответствует линии ее критической температуры. Выделяющиеся из расплава магматогенные летучие эволюционируют по температурному профилю **Тм** и при пресечении изотермической поверхности 1040°С оказываются в условиях интенсивного сброса серы. Здесь происходит массовый сброс более половины всей серы, транспортируемой флюидом. Поскольку температура массового сброса существенно превышает температуру преимущественной раскристаллизации пород на данном уровне, то внутри интрузива в его верхних частях образуется постоянная висячая зона серной отгонки и массового сульфидообразования. Постепенный сброс серы с уменьшающейся интенсивностью продолжается и в условиях более низких температур, т.е. в более высоких горизонтах. Поэтому четкой верхней границы зона сброса серы не имеет, постепенно затухая к кровле интрузива.

По мере сульфидизации серного расплава происходит нарастание его плотности и начинается процесс осаждения. При этом, как только обособления серно-сульфидного расплава уходят глубже нижней границы зоны отгонки, так сразу он оказывается в условиях воздействия высокотемпературного апорасплавного метасоматоза. Можно условно выделить три стадии этого процесса. На первой стадии происходит удаление из серно-сульфидного расплава остаточной серы, которая улетучивается и возвращается в зону отгонки. Остаточный расплав становится чисто сульфидным. На второй стадии начинается собственно апорасплавный метасоматоз сульфидных соединений. Сера частично

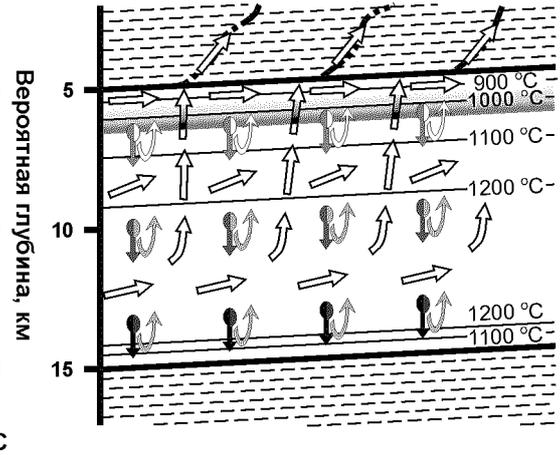
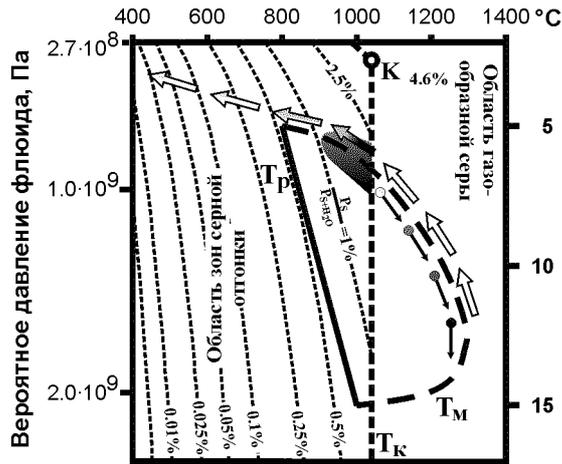
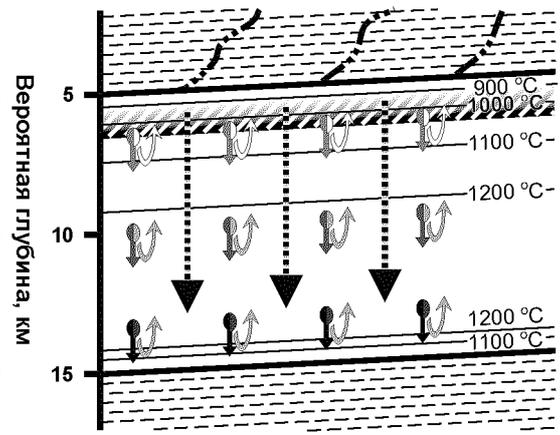
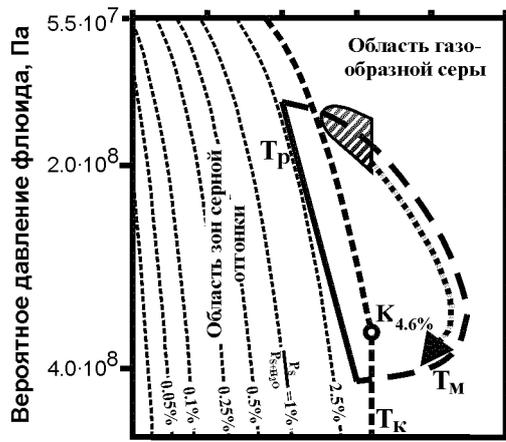
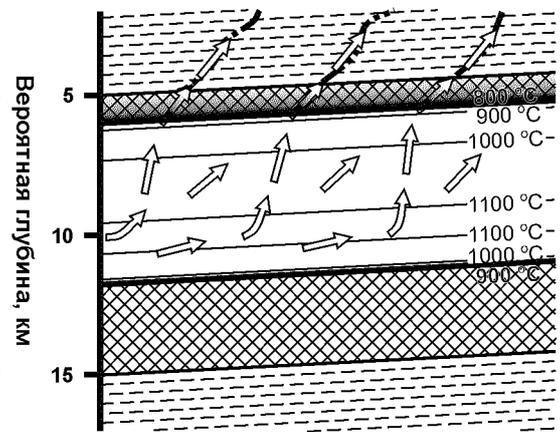
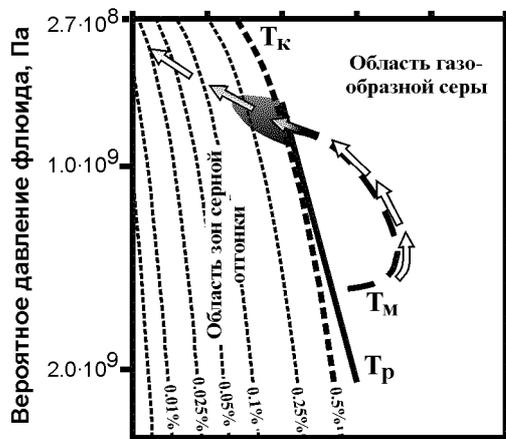
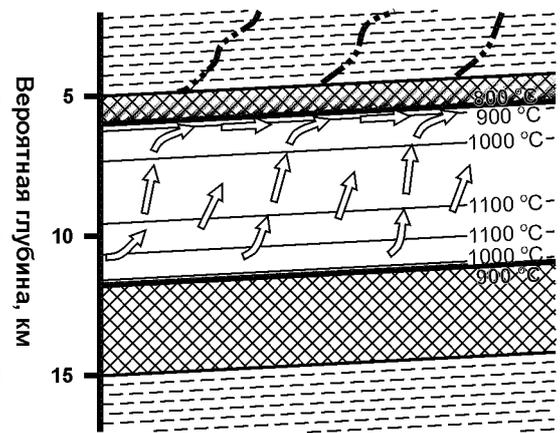
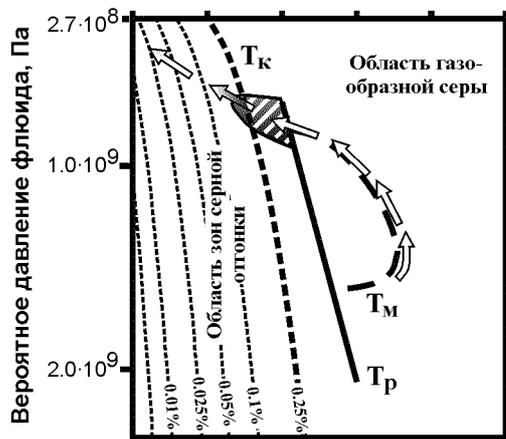
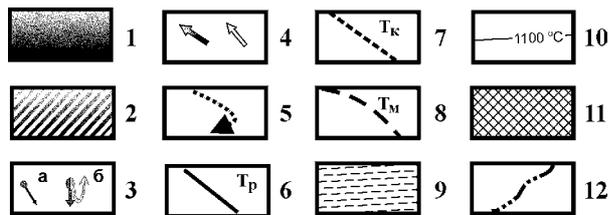
**А****Б****В****Г**

Рис. 49. Возможная схема формирования стратифицированных рудных месторождений Бушвельдского интрузива.

1 – зоны образования сульфидного расплава; 2 – апорасплавный метасоматоз с переводом сульфидных соединений в оксидные; 3 – осаждение сульфидного расплава с его одновременным метасоматозом соответственно на диаграмме (а) и разрезе (б); 4 – трассы движения магмагенных флюидов (плотность заливки соответствует интенсивности сульфидообразования); 5 – осаждение и метасоматоз всей зоны сульфидообразования в целом; 6 – профиль температуры ( $T_p$ ) преимущественной раскristаллизации пород интрузива; 7 – профиль температуры ( $T_k$ ) начала конденсации паров серы; 8 – профиль температуры ( $T_m$ ) магмы в пределах интрузива; 9 – вмещающие породы; 10 – изотермы магматического расплава; 11 – породы интрузива в состоянии преимущественной раскristаллизации; 12 – предполагаемые нарушения в кровле интрузива, по которым происходит отвод летучих.



замещается на кислород из состава высокотемпературных паров воды и в составе летучих соединений удаляется из расплава. Частично меняется комплекс рудообразующих металлов. Поскольку метасоматоз обусловлен погружением во все более высокотемпературные области, то возрастает вероятность, что образующиеся оксидные соединения также выделяются в расплавленном состоянии, образуя вместе с остаточными сульфидами сульфидно-оксидный расплав. На третьей стадии завершается удаление серы из состава рудного расплава, и по мере концентрации оксидных соединений происходит кристаллизация минералов шпинелевой группы (в данном случае хромитов). На разрезе рис. 49А эти стадии условно показаны изменением заливки условных обозначений осаждающегося рудного расплава. В конечном счете, образованные в ходе апорасплавного метасоматоза и осажденные хромиты образуют выдержанный стратиформный горизонт у дна магматической камеры.

Повторяемость подобных горизонтов тесно связана с автоколебательным режимом формирования магматических тел. Природа автоколебаний в магматическом процессе и их полициклическость были автором рассмотрены ранее [49]. Возникновение автоколебаний определяется возможностью циклического сброса летучих за пределы магматического тела. Это определяет полициклическую изменчивость внутриматического давления. В свою очередь циклическая изменчивость внутриматического давления оказывает влияние на процессы формирования интрузивов, и в том числе – на процессы кристаллизации.

В рамках нашего анализа из всего перечисленного имеет значение лишь тот факт, что флюидное давление в интрузиве может существенно варьировать относительно своего среднего уровня, в качестве которого мы приняли пятикратный литостатический эквивалент. Кратковременные повышения флюидного давления влияют на зоны сброса серы лишь постольку, поскольку вызывают более интенсивный сброс серы и сульфидообразование на изотерме критической температуре. Например, если давление флюида здесь десятикратно превысит свой литостатический эквивалент, то на нижней границе зоны отгонки будет сброшена уже не половина, а три четверти от всего флюидного потенциала серы, т.е. распределение сброса серы и последующего сульфидообразования в разрезе зоны становится более контрастным.

Ситуация сброса давления до его литостатического уровня иллюстрируется на рис. 49Б. В этом случае, во-первых, температурный профиль  $T_k$  резко смещается из своего первоначального положения к кровле интрузива. Во-вторых, флюидная активность в интрузиве резко падает и зона отгонки серы в новом положении практически не формируется. Старая же зона отгонки оказывается сразу в неравновесных условиях и попадает под воздействие процессов апорасплавного метасоматоза. Избыток серного конденсата возгоняется и рассредоточивается в магматическом расплаве в составе летучих соединений, тогда как остаточный рудный расплав под воздействием силы тяжести осаждается на дно магматической камеры, одновременно подвергаясь метасоматозу.

Повторное нарастание давления вновь приводит к возникновению на старом месте новой зоны образования рудного расплава, а последующий рост ведет ко все более концентрированному и массовому сбросу серы с сопутствующим интенсивным сульфидообразованием. Тем самым повторяется ситуация, изображенная на рис. 49А. Новый сброс давления опять приводит к ситуации рис. 49Б. Тем самым автоколебательный режим формирования отражается в прерывистости рудооб-

---

разующего процесса, и далее, в перемежаемости рудных и безрудных осадков на дне магматической камеры. Следует отметить, что изменения флюидного давления по законам гидравлики оказывают воздействие в пределах всего интрузива. Поэтому возобновление или прекращение рудообразования в всяческих зонах серной отгонки происходит практически одновременно по всей площади интрузива. Отсюда следует выдержанность чередования рудных хромитовых и безрудных слоев, наблюдающаяся в Бушвельдском интрузиве на огромных расстояниях

По мере завершения кристаллизации нижней ультраосновной части массива ситуация несколько меняется. Здесь начинает сказываться тот двойной эффект прогрессирующего снижения парциального давления паров серы, который уже был рассмотрен выше для случая печенгских титаномагнетитов. Следует подчеркнуть, что речь идет именно об относительных, а не об абсолютных значениях содержания серы. Речь идет о повышенной обводненности флюида, выделяющегося на этой стадии, что и вызывает снижение относительного давления паров серы в составе флюида.

Сами абсолютные содержания флюидной серы меняются незначительно. Перейдя в состав сульфидов в зоне образования рудного расплава, она в процессах апорасплавного метасоматоза вновь полностью освобождается и опять переходит в состав флюида, а затем вновь конденсируется в зоне отгонки и опять вступает в реакции с образованием рудного расплава. Благодаря подобному рециклингу одно и то же сравнительно небольшое количество флюидной серы может принять участие в образовании достаточно больших объемов оксидных руд.

Тем не менее, происходящее снижение относительного давления паров серы приводит к тому, что зона отгонки и сульфидообразования все больше начинает приближаться к линии преимущественной раскристаллизации пород интрузива, и, соответственно, к потолку магматической камеры (рис. 49В). Осаждение образующегося рудного расплава в этом случае практически не происходит. Этому препятствуют малое количество и сравнительно высокая вязкость магматического расплава вблизи линии преимущественной раскристаллизации (профиль **Тр**). Осаждение может блокироваться и всплывающими и накапливающимися в вязкой прикровельной области кристаллическими фазами (например, плагиоклазом). Медленное оседание сульфидных концентраций в вязком силикатном расплаве приводит к тому, что процесс их апорасплавного метасоматоза завершится задолго до того, как они успеют удалиться от зоны первичного рудообразования на сколь-либо значительное расстояние. Образующиеся оксидные соединения в условиях сравнительно низких температур (согласно нашей диаграммы на рис. 49В – порядка 800°С) выделяются заведомо в твердом состоянии, в зависимости от условий создавая скрытно или явно кристаллические структуры. В результате на месте легкоплавкого и мобильного сульфидного расплава формируется жесткий каркас оксидной рудной минерализации.

Если сульфидный расплав сам по себе является прекрасным флюидопроводником, то всякий горизонт рудных оксидов оказывается серьезным препятствием на пути перемещающихся флюидов (рис. 49Г). В результате у подошвы рудных оксидных горизонтов скапливаются магматогенные летучие (создаются их повышенные концентрации). Естественным следствием этого является «ржавая» поверхность нижних контактов, столь характерная для титаномагнетитовых слоев Бушвельда, а также повсеместные следы гидротермальных изменений, наиболее характерные для анортозитов, залегающих непосредственно под магнетитовыми пластами.

По сути на поздних стадиях развития интрузива происходит как бы впаивание зоны рудообразования в близкие к раскристаллизации породы потолка магматической камеры. Как и на начальных стадиях, прерывистость протекания рудообразующего процесса полностью контролируется автоколебательной изменчивостью флюидного давления. Однако выдержанность верхних рудных горизонтов на обширных площадях интрузива обусловлена не столько осаждением рудных концентраций (которое из-за вязкости расплава было незначительным), сколько приуроченностью рудообразования к положению в пределах интрузива определенных изотермических поверхностей.

Завершая рассмотрение моделей образования стратиформных рудных горизонтов Бушвельда, следует отметить, что, в принципе, нельзя исключить и возможность частично синхронного образования верхних и нижних рудных горизонтов. Нижняя часть зоны серного перехвата может осаждаться, тогда как верхняя часть – оставаться в всяческом положении и впаиваться в уже раскристаллизо-

---

ванные породы. Важно лишь подчеркнуть общую тенденцию, согласно которой висячая зона сульфидообразования все больше прижимается к потолку магматической камеры, поэтому соотношение осажденных и висячих руд должно с течением времени измениться в пользу последних.

### **Ликвационные и позднемагматические оксидные рудные концентрации**

Как уже отмечалось, с точки зрения концепции серного перехвата ликвационные и позднемагматические рудные концентрации отличаются друг от друга лишь по условиям позиционирования. Ликвационные рудные концентрации образуются в условиях, близким к состоянию преимущественной раскристаллизации ( $T_k \approx T_p$ ), т.е. когда вязкость образующегося силикатного расплава уже достаточно велика, чтобы воспрепятствовать пассивному осаждению образующегося рудного расплава, но еще слишком мала для возникновения в интрузиве ослабленных зон и разрывных нарушений, по которым бы мог мигрировать мобильный расплав сульфидов. В свою очередь позднемагматические рудные концентрации формируются уже в состоянии преимущественной раскристаллизации пород интрузива ( $T_k < T_p$ ). Поэтому сульфидный расплав образуется уже при перемещении летучих по ослабленным зонам и разрывным нарушениям, в пределах которых отчасти может мигрировать и самостоятельно.

Если условия позиционирования ликвационных и позднемагматических рудных концентраций существенно отличаются, то схема апорасплавного метасоматоза для них примерно одинакова и в виде варианта для позднемагматических рудных концентраций представлена на рис. 50. Суть этой схемы мы уже дважды рассматривали выше и поэтому здесь ограничимся лишь краткой характеристикой. После образования в зоне серной отгонки сульфидного расплава (рис. 50А) на волне прогрессивного нарастания обводненности постмагматических флюидов происходит быстрое снижение относительного давления паров серы (при этом абсолютные содержания серы и ее летучих соединений могут даже возрастать). В результате процесс сброса серы перемещается на уровень более младших изобар, т.е. на *PT*-диаграмме эволюции флюида резко перемещается в область более низких температур, тогда как и образовавшиеся ранее рудные концентрации, и проходящий по ним флюид сохраняют прежнюю температуру. В этих условиях состояние сульфидного расплава становится крайне неравновесным и происходит его высокотемпературный отжиг с образованием оксидной минерализации (рис. 50Б).

В том случае, если в остывающем интрузиве происходит повторный вход флюидов в область зон серной отгонки (рис. 50В), происходит повторное образование сульфидного расплава и, соответственно, более низкотемпературной сульфидной минерализации, столь характерной для медно-титаномагнетитовых месторождений Волковского типа. Естественно, пути миграции флюидов в пределах интрузива с течением времени и остыванием интрузива могут меняться. Это некоторое несовпадение флюидных трасс на разных стадиях эволюции интрузива и приводит к некоторому несовпадению зон титаномагнетитовой и медно-сульфидной минерализации в пределах Волковского месторождения.

Образование ликвационных оксидных руд отличается от приведенной схемы только на стадии А (рис. 50) и лишь тем, что первичная зона серной отгонки и сульфидообразования непосредственно позиционируется на профиле **Тр**. Ликвационные оксидные рудные обособления наиболее характерны для хромитовых месторождений. Здесь они представлены так называемыми нодулярными рудами. Ликвационный характер, скорее всего, имеют и скопления хромита, приуроченные к глобулярным образованиям, сложенных пренитом, биотитом, ангидритом, карбонатом, цеолитами, апатитом, хлоритом, тальком и иногда сульфидами в сростании с этими минералами. Эти глобулярные образования наиболее характерны для Норильских месторождений [84].

### **Рудные оксидные эффузивы**

Несколько особняком от рассмотренных выше вариантов образования магматических рудных концентраций стоят рудные вулканиты. Это не случайно. Как мы уже видели выше, образование сульфидного расплава для рудных лав коматиитовых ассоциаций происходит уже вне материнского магматического расплава, от которого отделяется безрудными и практически твердыми породами лавовой пробки. Ситуация с формированием оксидных рудных вулканитов и, в частности, эффузивов полностью аналогична – они тоже образуются вне материнского силикатного расплава.

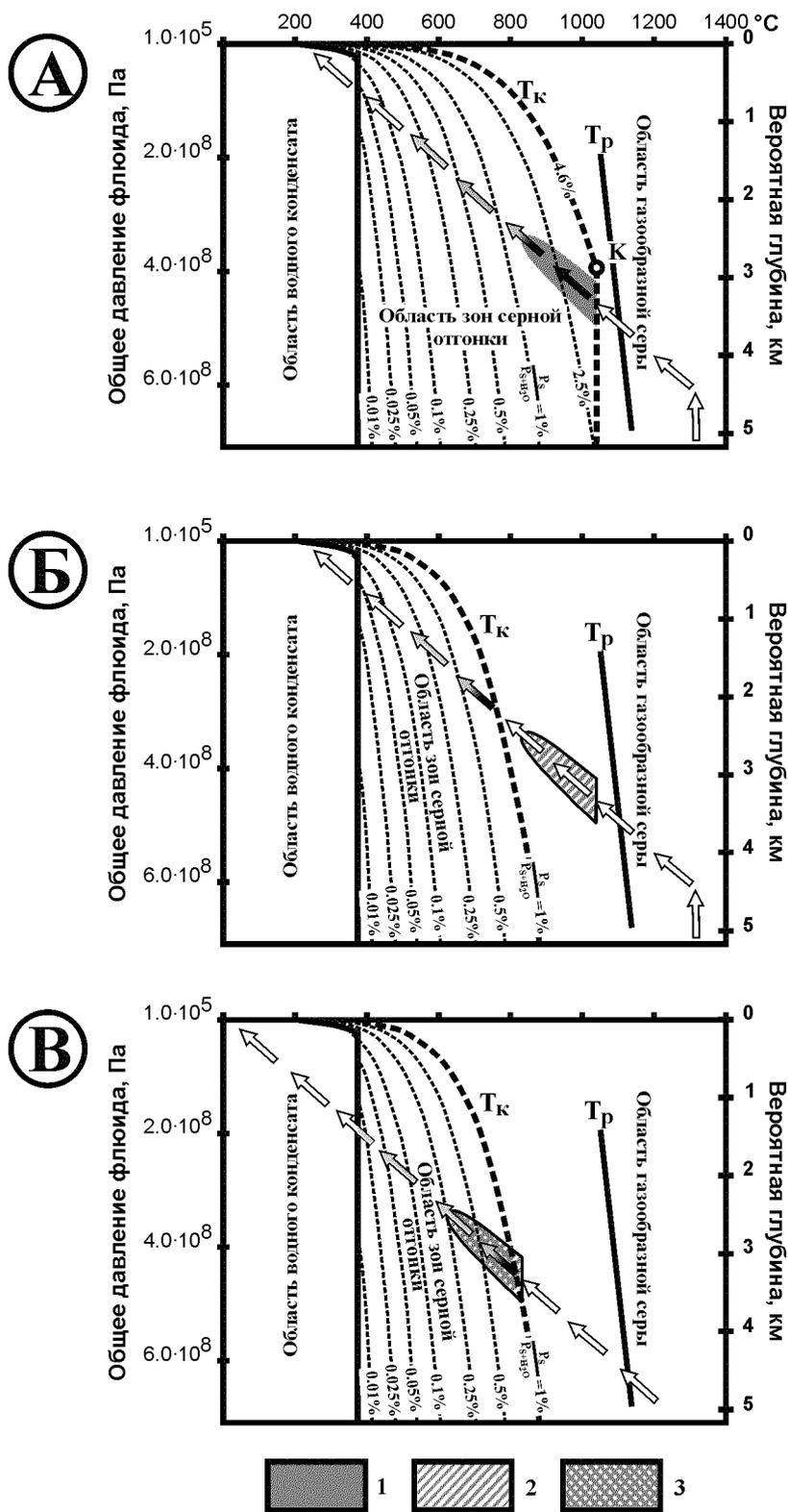


Рис. 50. Формирование позднемагматических оксидных рудных концентраций ( $T_p > T_k$ ).

1 – зона образования сульфидного расплава; 2 – зона апорасплавного метасоматоза и формирования оксидной рудной минерализации; 3 – зона формирования низкотемпературной сульфидной минерализации.

Принципиальное значение для формирования сульфидного или оксидного типа рудных эффузивов имеет не столько их генетическая связь с совершенно различными магматическими породами, сколько барические условия формирования: глубоководные – для сульфидных лав коматитовых ассоциаций и поверхностные или мелководные – для железорудных вулканитов. Если взять схему формирования сульфидных лав (см. рис. 40) и убрать с нее воздействие океанической водной толщи, то мы автоматически получаем схему формирования оксидной рудной магмы в субвулканических условиях (рис. 51). Действительно, при этом исчезает нагрузка толщи океанической воды и проявляется резкий отход зон серной отгонки от критической температуры серы в сторону более низких температур при снижении давления. В частности, относительная изобара серы для исходного давления ее паров в 4.6% выходит на поверхность при температуре всего около 285°C. Тогда как на этой же изобаре на глубине 3 км сброс серы начинается сразу по достижению температуры 1040°C.

Исчезает и обязательная привязка конечного пункта эволюции флюидов к критической температуре воды при их выходе на дно океана. С подъемом магматической колонны соответственно без всяких искажений происходит и подъем температурного профиля отделяющихся от расплава магматогенных флюидов. В результате на нашей схеме по мере приближения магматического расплава к земной поверхности происходит повышение и температуры газовых выделений. Эта ситуация, отображенная на нашей схеме рис. 51, вполне обычна для действующих вулканов.

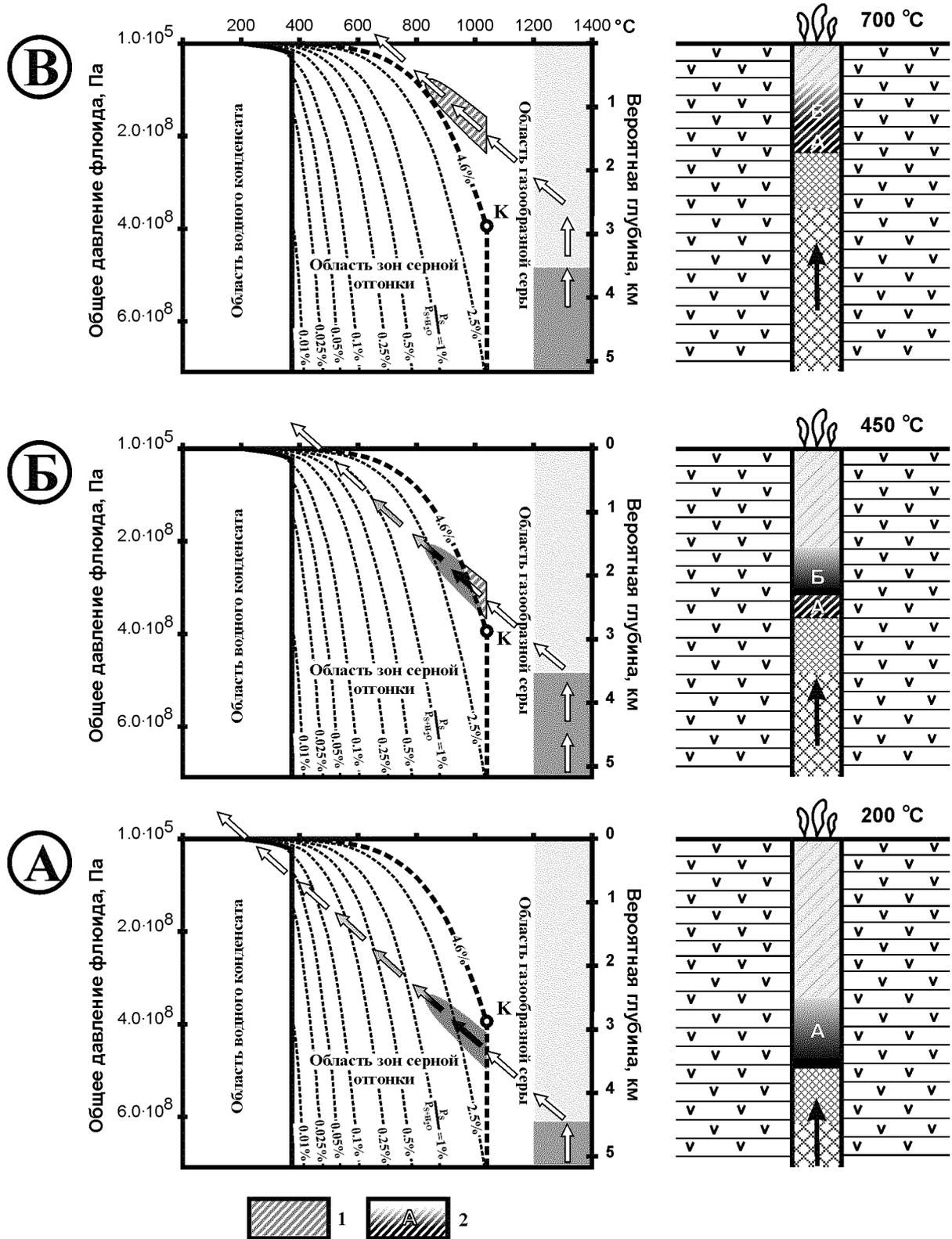


Рис. 51. Формирование оксидной рудной магмы в субвулканических условиях в процессе наземного или малоглубинного подводного вулканизма. Пояснения см. текст.

1 и 2 – зоны апорасплавного метасоматоза с переводом сульфидных соединений в оксидную форму соответственно на диаграмме и на разрезе. Остальные обозначения см. рис. 40.

---

В этих условиях сформировавшийся на глубинах более 3 км сульфидный расплав (рис. 51А) в ходе своего подъема неизбежно проходит стадию апорасплавного метасоматоза (рис. 51Б,В) и на земную поверхность получают возможность изливаться (а, точнее, выжиматься) исключительно оксидные (преимущественно магнетитовые) рудные лавы.

Конечно далеко не каждое наземное извержение предваряется выжиманием магнетитовых лав. Для этого должны сложиться и сравнительно длительное время существовать специфические условия для накопления рудных концентраций. Однако выполнение субвулканических структур рудными брекчиями с магнетитовым цементом представляет собой настолько распространенное явление, что служит питательной почвой для развития представлений *«о газонасыщенном рудном расплаве – рудной магме, образующейся в результате перерождения (ферритизации) силикатных расплавов и формирующей магнетитовые месторождения путем интрузии с широким проявлением сопутствующего метасоматоза, маскирующего первичноинтрузивную природу месторождений»* [16, стр. 2]. Как следует из нашей схемы, эти представления не так уж и далеки от истины, равно как недалеки от истины и классические представления о метасоматическом генезисе подобных месторождений [74]. Однако само рассмотрение этих месторождений уже выходит за рамки данной работы.

Завершая рассмотрение генезиса магматических оксидных рудных концентраций можно сделать вывод, что концепция серного перехвата позволяет вполне корректно и адекватно рассмотреть их с единой точки зрения, объясняя при этом многие из наблюдающихся закономерностей. Образование оксидной минерализации происходит за счет сульфидных соединений путем высокотемпературного апорасплавного метасоматоза с заменой серы на кислород и частичным изменением рудообразующего комплекса металлов. Тесная ассоциация магматических оксидных руд с проявлениями флюидной активности, позиционирование магнетитовых, титаномагнетитовых и хромитовых магматических месторождений именно в тех условиях, где должны были первоначально возникать зоны серной отгонки и массового сульфидообразования, впоследствии подвергнувшиеся высокотемпературному апорасплавному метасоматозу, – эти факты, на наш взгляд, являются наиболее веским доводом в пользу образования подобных месторождений за счет зон серного перехвата, переведенных в оксидную форму под воздействием высокотемпературного апорасплавного метасоматоза.

---

# Заключение

Подведем краткий итог нашего исследования.

- I. Мы установили, что фазовые переходы «газ–жидкость» играют важнейшую роль в ходе эволюции эндогенных флюидов.
- II. Исходя из элементарных молекулярно-химических представлений, мы проследили возможную эволюцию газовой фазы эндогенных флюидов и в пределах этой эволюции выделили три геохимических области, имеющие важнейшее практическое значение. Перечислим их в порядке понижения температуры:
  1. Область зон серной отгонки, в которой происходит сброс серного конденсата. Эта область имеет большое значение для образования многих рудных месторождений, а в той части, где область примыкает к барьеру водной нейтрализации, происходит формирование эндогенных месторождений собственно самородной серы.
  2. Область зон водной отгонки, приводящая к появлению на пути эндогенных флюидов барьера нейтрализации и последующего зарождения волны повышенной кислотности. Эта зона имеет ключевое значение для формирования гидротермальных, золоторудных и кварцевых месторождений.
  3. Область зон сероводородной и уголекислотной отгонки, играющая ведущую роль в формировании месторождений углеводородного сырья.

В данной работе мы остановились на рассмотрении лишь первой из вышеперечисленных геохимических областей и только в ее наиболее высокотемпературной магматической части. Здесь мы установили следующее:

- III. Сброс серы во многом определяется «трассой» прохождения флюидов по *PT*-диаграмме устойчивости серы и ее соединений. При пересечении *PT*-условий зон серной отгонки равновесие многих высокотемпературных реакций, протекающих с участием газов группы серы, резко смещается в сторону сброса серы в жидкий конденсат. Именно здесь наиболее интенсивно протекают процессы массового сульфидообразования, т.к. в щелочной высокотемпературной среде молекулярная сера оказывается практически единственным и очень мощным окислителем для транспортируемых газами металлов.
- IV. В зонах серной отгонки может иметь место довольно значительный эффект изотопной сепарации. Этот эффект возникает за счет различий в давлении, которое создают химические эквиваленты паробразной серы, отличающиеся изотопным составом. Из-за более высокого давления молекул, включающих в себя атомы тяжелого изотопа, эти молекулы будут сильнее поглощаться конденсатом по сравнению с их более легкими аналогами. Кроме того было установлено, что данные по смещению изотопного состава в сульфидной сере Норильских месторождений очень хорошо соответствуют концепции серного перехвата, фактически совпадая с изобарами конденсации (сброса) основных объемов флюидной серы. Все это легко объясняет имеющиеся аномалии в изотопном составе серы Норильских сульфидных месторождений без привлечения каких-либо предположений о контаминации коровой серы.
- V. Особенности взаимоотношения зон серной отгонки с магматическими расплавами различного химического состава позволяют условно выделить в порядке повышения кислотности флюидогенерирующих расплавов четыре группы сульфидных месторождений, формирование которых может быть обусловлено серным перехватом. Возможны трансформации рудных концентраций из сульфидной формы в оксидную под воздействием высокотемпературных эндогенных флюидов. Это позволяет выделить три группы оксидных месторождений, для которых серный перехват мог играть определяющую роль в формировании рудных концентраций. Помимо этого особенности высокотемпературной геохимии серы имеют непосредственное отношение к проблеме образования эндогенных месторождений собственно самородной серы и к вопросам образования зон приповерхностного окисления сульфидных месторождений.

- 
- VI. Процесс формирования магматических медно-никелевых сульфидных месторождений адекватно соответствует концепции серного перехвата. В образовании сульфидных руд магматических месторождений большое значение имеют рудные ловушки, т.е. такие специфические *PT*-условия, благодаря которым происходит массовый сброс высокотемпературным эндогенным флюидом избыточной серы с последующим интенсивным сульфидообразованием. Всего выделено пять типов рудных ловушек. Первые четыре типа характерны для эволюции магматических и постмагматических флюидов в малоглубинных условиях, тогда как пятый тип наиболее четко проявляется в условиях больших глубин.
- VII. Концепция серного перехвата позволяет вполне корректно и адекватно рассмотреть генезис магматических оксидных рудных концентраций с единой точки зрения, объясняя при этом многие из наблюдающихся закономерностей. Образование оксидной минерализации происходит за счет сульфидных соединений путем высокотемпературного апорасплавного метасоматоза с заменой серы на кислород и частичным изменением рудообразующего комплекса металлов. Тесная ассоциация магматических оксидных руд с проявлениями флюидной активности, позиционирование магнетитовых, титаномагнетитовых и хромитовых магматических месторождений именно в тех условиях, где должны были первоначально возникать зоны серной отгонки и массового сульфидообразования, впоследствии подвергнувшиеся высокотемпературному апорасплавному метасоматозу, – эти факты, на наш взгляд, являются наиболее веским доводом в пользу образования подобных месторождений за счет зон серного перехвата, переведенных в оксидную форму под воздействием высокотемпературного апорасплавного метасоматоза.

Крайняя простота и предельно высокое значение изложенных выше фактов и логических построений как для понимания эволюции эндогенных флюидов (вообще), так и для решения проблем эндогенного рудообразования (в частности) заставляют рассматривать их на уровне первично-понятийных постулатов (гносеологических примитивов), на которые с необходимостью должна опираться теория рудогенеза.

---

# Литература

1. **Авдеева А.В.** Получение серы из газов. М.: Металлургия, 1977. 175 с.
2. **Альмухамедов А.И., Медведев А.Я.** Геохимия серы в процессах эволюции основных магм. М.: Наука, 1982. 148 с.
3. **Башарина Л.А.** Фумарольная деятельность вулкана Безымянного в 1956-1957 гг. // Бюл. вулканол. ст. 1960. №29. С. 15-27.
4. **Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.** Минералогия. М.: Мир, 1987. 592 с.
5. **Бородаевская М.Б., Вахрушев М.И., Контарь Е.С. и др.** Геологическое строение Гайского рудного поля и условия локализации в нем медноколчеданного оруденения (Южный Урал). (Тр. ЦНИГРИ. 1968. Вып. 83) 215 с.
6. Вулканические серные месторождения и некоторые проблемы гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971. 360 с.
7. Геология и рудоносность Норильского района / О. А. Дюжиков, В. В. Дистлер, Б. М. Струнин и др. М.: Наука, 1988. 279 с.
8. **Глинка Н. Л.** Общая химия: Учебное пособие для вузов / Изд. 29-е, исправленное под ред. А. И. Ермакова – М.: Интеграл-Пресс, 2001. 728 с.
9. **Годлевский М.Н.** Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 68 с.
10. **Годлевский М.Н.** Магматические месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968. С. 7-83.
11. **Горбунов Г.И.** Геология и генезис сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. М.: Недра, 1968. 352 с.
12. Горная энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия. Т.1. 1984. 560 с. Т.2. 1985. 575 с. Т.3. 1987. 592 с. Т.4. 1989. 623 с. Т.5. 1991. 541 с.
13. **Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.** Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
14. **Грунвальд В.Р.** Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
15. **Дистлер В. В., Гроховская Т. Л., Евстигнеева Т. Л. и др.** Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука, 1988. 232 с.
16. **Долгушин С.С., Павлов А.Л.** Механизм формирования магнетитовых месторождений (на примере Алтае-Саянской складчатой области). Новосибирск: Наука, 1987. 165 с.
17. **Заварицкий А.Н.** О классификации магматических рудных месторождений // Избранные труды. Т. IV. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 380-390.
18. **Заварицкий А.Н.** О фузивных магматических месторождениях // Избранные труды. Т. IV. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 391-406.
19. **Зайков В.В., Сергеев Н.Б.** Зона гипергенеза серноколчеданной залежи Гайского месторождения (Южный Урал) // Геология руд. месторождений. 1993. Т. 35. № 4. С. 320-332.
20. **Золотухин В. В.** Основные закономерности прототектоники и вопросы формирования рудоносных трапповых интрузий (на примере Норильской) // М.: Наука, 1964. 176 с.
21. **Золотухин В. В.** О генезисе так называемых «ликвационных» медно-никелевых сульфидных руд в свете новых данных (об инфильтрационно-автометасоматической гипотезе) // Геол. и геофиз. 1971. № 9. С. 12-21.
22. **Золотухин В.В.** Обобщенная модель сульфидного медно-никелевого рудообразования как процесса сульфуризации // Рудообразование и генетические модели эндогенных рудных формаций. Новосибирск: Наука, 1988. С. 72-182.
23. **Золотухин В.В.** Проблемы магматизма и генезиса сульфидного медно-никелевого оруденения на примере норильского района // Геология медно-никелевых месторождений СССР. Л.: Наука, 1990. С. 51-57.
24. **Золотухин В.В.** Основные пегматоиды и платиноидное оруденение норильского типа // Геол. и геофиз. 1997. Т. 38. № 6. С. 1096-1105.
25. **Золотухин В.В., Васильев Ю.Р.** Особенности формирования некоторых трапповых интрузий северо-запада Сибирской платформы. М.: Наука, 1967. 232 с.
26. **Золотухин В.В., Малюк Б.И.** Сульфидные медно-никелевые месторождения норильского и западно-австралийского типов. Генезис // Геол. и геофиз. 1983. № 11. С. 19-31.
27. **Золотухин В.В., Малюк Б.И.** О генезисе сульфидных медно-никелевых месторождений // Геол. и геофиз. 1985. № 10. С. 61-71.

- 
28. **Зонтов Н.С.** Геологическая структура жильного медно-никелевого месторождения северного мыса горы Рудной (Норильский район) // Геология рудных месторождений. 1959. № 6. С. 3-20.
  29. **Зотов И.А.** Трансмагматические флюиды в магматизме и рудообразовании. М.: Наука, 1989. 214 с.
  30. **Иванов О.К.** Минеральные ассоциации Сарановского хромитового месторождения (Урал). Екатеринбург. Уральская летняя минералогическая школа - 97. УГГГА. 1997. 123 с.
  31. История геологии. М.: Наука, 1973. 388 с.
  32. **Калугин И.А.** Метаморфизм и метасоматоз железных руд Холзунского месторождения на Алтае // Труды Института геологии и геофизики. Вып. 292. Новосибирск: Наука, 1976. 103 с.
  33. **Камерон Ю.И., Десборо Дж.А.** Условия залегания и особенности хромитовых месторождений восточной части Бушвельдского комплекса // Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1973. С. 27-42.
  34. **Каузинс К.А.** Риф Меренского в изверженном комплексе Бушвельд // Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1973. С. 172-183.
  35. **Карпов Р.В.** Пегматиты основных пород Мончетундры и связанное с ними сульфидное оруденение // Геология рудных месторождений. 1959. № 5. С. 74-90.
  36. **Кассандров Э.Г.** О рудных эффузивах и туфах железорудных месторождений Алтая // Тр. Зап.-Сиб. отделения Всесоюз. минер. об-ва. 1979. Вып. 9. С. 25-35.
  37. **Кассандров Э.Г., Кассандрова Е.В.** Продукты газо-гидротермальной деятельности девонского вулканизма и их роль в образовании месторождений полезных ископаемых // Вулканизм и геодинамика. Материалы докладов II Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. Екатеринбург. ИГТ УрО РАН, 2003. С. 527-531.
  38. **Кашин С.А.** Медно-титановое оруденение в основных интрузивных породах Урала // Тр. ИГН АН СССР, Сер. рудных месторождений, 1948. Вып. 91. 132 с.
  39. **Коваленкер В.А., Гладышев Г.Д., Носик Л.П.** Изотопный состав серы сульфидов из месторождений Талнахского рудного узла в связи с их селеноносностью // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1974. № 2. С. 80-91.
  40. **Коржинский Д.С.** Гидротермальная кислотнo-щелочная дифференциация // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122. № 2. С. 267-270.
  41. **Коржинский Д.С.** Режим кислотности послемагматических растворов // Известия АН СССР. Сер. геол. 1957. № 12. С. 3-12.
  42. **Коржинский Д.С.** Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 335-456.
  43. **Котляр В.Н.** Основы теории рудообразования. М.: Недра, 1970. 464 с.
  44. **Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.** Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1996. 480 с.
  45. **Лихачев А. П.** Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения: механизмы накопления, новые источники и методы получения рудных веществ // Руды и металлы. 2002. № 5. С. 9-23.
  46. **Ломоносов М. В.** Полное собрание сочинений. Т. 5. Труды по минералогии, металлургии и горному делу 1741-1763 гг. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1954. 746 с.
  47. **Люлько В. А., Амосов Ю. Н., Козырев С. М. и др.** Состояние рудной базы цветных и благородных металлов в Норильском районе и направления первоочередных геологоразведочных работ // Руды и металлы. 2002. № 5. С. 66-82.
  48. Магматические горные породы. Т. 5. М.: Наука, 1988. 509 с.
  49. **Мальшев А.И.** Жизнь вулкана. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 262 с.
  50. **Мальшев А.И.** Особенности поведения серы в магматическом процессе // Докл. АН. 2000. Т. 374. № 5. С. 675-677.
  51. **Мальшев А.И.** Сера в высокотемпературном газо-гидротермальном процессе // Докл. АН. 2001. Т. 381. № 5. С. 665-668.
  52. **Мальшев А.И.** Изотопная сепарация серы в зонах высокотемпературной отгонки // Докл. АН. 2004. Т.394. № 5. С. 669-672.
  53. **Мальшев А.И., Молошаг В.П.** Роль элементарной серы в формировании сульфидных руд // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 1. С. 96-98.
  54. **Мальшев И.И.** Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 272 с.
-

- 
55. **Малышев И.И.** К вопросу о генетическом сходстве титаномагнетитовых и хромитовых месторождений западного склона Урала. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1936. № 4. 1936. С. 585-614.
  56. **Малышев И.И.** Сравнительное изучение титаномагнетитовых и хромитовых месторождений. // Южно-уральская комплексная экспедиция АН СССР. Вып. 1. Л.: Изд-во АН СССР, 1936. С. 38-41.
  57. **Малышев И.И., Пантелеев П.Г., Пэк А.В.** Титаномагнетитовые месторождения Урала. Вып. 1. Л.: Изд-во АН СССР, 1934. 264 с.
  58. **Маракушев А.А., Панеях Н.А., Зотов И.А.** Проблемы формирования медно-никелевых сульфидных месторождений // Руды и металлы. 2002. № 5. С. 23-33.
  59. **Маслеников В.А.** К вопросу о генезисе сегрегационно-магматического титаномагнетитового оруденения // Тр. Лабор. геологии докембрия АН СССР. 1957. Вып. 7. С. 22-37.
  60. **Маслеников В.А.** Титаномагнетитовое оруденение в дифференцированных интрузивных телах // Ультраосновные и основные интрузии Печенги // Тр. Лаборатории геологии докембрия. 1961. Вып. 10. С. 97-106.
  61. Медно-никелевые месторождения Балтийского щита / Горбунов Г. И., Загородный В. Г., Робонен В. И. и др. Л.: Наука, 1985. 329 с.
  62. **Мейер К.** Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
  63. **Менковский М.А., Яворский В.Т.** Технология серы. М.: Химия, 1985. 328 с.
  64. **Меняйлов И.А.** Состав газов фумарол вулканов Ключевской группы в зависимости от состояния их активности // Глубинное строение, сейсмичность и современная деятельность Ключевской группы вулканов. Владивосток: Наука, 1976. С. 127-141.
  65. **Меняйлов И.А., Никитина Л.П.** Эксгаляции вулканов Северной Камчатки в 1964 г. // Бюл. вулканол. ст. 1966. № 40. С. 14-24.
  66. **Налдретт А.Дж.** Сульфидные никелевые месторождения: классификация, состав, генезис // Генезис рудных месторождений. Т. 2. М.: Мир, 1984. С. 253-343.
  67. **Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А.** Магматические летучие и их участие в формировании рудообразующих флюидов // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39. № 6. С. 520-529.
  68. **Несмеянов Ан.Н.** Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
  69. **Плиний Старший.** Естествознание. Об искусстве / перевод с латинского, предисловие и примечания Г. А. Тарояна. М.: Научно-издательский центр "Ладомир". 1994. 941 с.
  70. Петрографический словарь. М.: Недра, 1981. 496 с.
  71. **Резниченко В.А., Шабалин Л.И.** Титаномагнетиты, месторождения, металлургия, химическая технология. М.: Наука, 1986. 294 с.
  72. **Роговер Г.Б.** Месторождение Норильск I. М.: Госгеолтехиздат, 1959.
  73. **Росс Дж., Хопкинс Г.** Камбалда // Полезные ископаемые Австралии и Папуа Новой Гвинеи. Т. 1. М.: Мир, 1980. С. 154-185.
  74. Рудные месторождения СССР. Т. 1. М.: Недра, 1974. 328 с.
  75. Рудные месторождения СССР. Т. 2. М.: Недра, 1974. 392 с.
  76. **Рыбин А.В., Данченко В.Я., Чибисова М.В., Гурьянов В.Б.** Магматические комплексы и редкометальное оруденение вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Вестник Сахалинского музея. Ежегодник Сахалинского областного краеведческого музея. 2000. № 7. Южно-Сахалинск. Сахалинский областной краеведческий музей. С. 234-259.
  77. **Самсонов Г.В., Дроздова С.В.** Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
  78. Свойства элементов: Справ. изд./Под ред. Дрица М.Е. М.: Металлургия, 1985. 672 с.
  79. **Сивухин Д. В.** Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990. 592 с.
  80. **Смирнов В. И.** Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1982. 669 с.
  81. **Смирнов В. И.** Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1989. 326 с.
  82. **Соколов Г. А.** Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности распространения // Труды Института геологических наук. 1948. Вып. 97. № 12. 128 с.
  83. **Старостин В. П., Кудрявцева Г. П.** Магнетитовая лава древнечетвертичного вулкана Лако (Северное Чили) // Геология рудных месторождений. 1973. № 3. С. 102-111.
  84. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений / А. Д. Генкин, В. В. Дистлер, Г. Д. Гладышев и др. М.: Наука, 1981. 234 с.
  85. Термодинамические свойства простых веществ. Справочное издание. Т. 1. Кн. 2. М.: Наука, 1978. 328 с.
-

- 
86. **Тимохов К.Д.** Титаномагнетитовое оруденение на Гусевогорском и Качканарском месторождениях // Сов. геол. 1963. № 11. С. 125-131.
  87. **Уиллемз Дж.** Ванадистые магнетитовые руды Бушвельдского комплекса // Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1973. С. 129-150.
  88. **Уиллемз Дж.** Геология Бушвельдского комплекса – крупнейшего вместилища магматических рудных месторождений мира // Магматические рудные месторождения. М.: Недра, 1973. С. 7-26.
  89. Физико-химические свойства серы // Сера и серная промышленность. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 39 с.
  90. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
  91. **Хэллем Э.** Великие геологические споры. М.: Мир, 1985. 216 с.
  92. **Шухардин С.В.** Георгий Агрикола. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 207 с.
  93. **Энгельс Ф.** Анти-Дюринг. Переворот в науке, произведенный господином Евгением Дюрингом. М.: Политиздат, 1988. 482 с.
  94. **Яковлев Ю.Н., Казанский В.И.** Корреляция рудной минерализации в разрезе Кольской сверхглубокой скважины и на поверхности // Геология рудных месторождений. 1998. Т. 40. № 4. С. 379-392.
  95. **Ewers W.E., Hudson D.R.** An interpretive study of a nickel-iron sulfide ore interstion, Lunnon Shoot, Kambalda, Western Australia // Econ. Geol. 1972. 67. P. 1075-1092.
  96. **Groves D.I., Hudson D.R.** The nature and origin of Archean stratabound volcanic-associated nickel-iron-copper sulfide deposits // Handbook of stratabound and stratiform ore deposits. V. 9. Amsterdam: Elsevier, 1981. P. 66-79.
  97. **Halleux R.** Fecondite des mines et sexualite des pierres dans l'antiquite greco-romaine // Revue Belge de Philologie et d'Histoire. Bruxelles. 48. 1970. P. 16-25.
  98. **Lusk J.** A possible volcanic-exhalative origin for lenticular nickel sulfide deposits of volcanic association, with special reference to those in Western Australia // Canad. J. Earth. Sci. 1976. V. 13. N 3. P. 47-94.
  99. **Naldrett A.J.** Nickel sulfide deposits – their classification and genesis with special emphasis on deposits of volcanic association // Canad. Inst. Mining. Met. Trans. 1973. V. 76. N 6. P. 55-67.
  100. **Naslund H.R., Henriquez F., Nystrem J.O. et al.** El Laco, Chile: evidence for the eruption of an immiscible Fe-O-S-P melt // Geological Society of America Abstracts with Programs, Vol. 35, No. 6, September 2003. P. 394.
  101. **Park C.F.** A magnetite «flow» in Northern. Chile. Econ. Geol. V. 56. № 2. 1961. P. 431-436.
  102. **Rau H., Kutty T.R.N., Guedes de Carvalho J.R.F.** High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities // J. Chem. Thermodynamics. 1973. N 5. P. 291-302.
  103. The elder Pliny's Chapters on chemical subject / Ed. with transl. and notes by K. C. Bailey. London. P. I, 1929. P. II, 1932. 660 p.
  104. **Vezzoli G.C., Walsh P.J.** Discussion of the melting curve and polymorphism of sulphur // High Temperatures – High Pressures. 1977. V. 9. P. 345-359.

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ЧАСТЬ I. СЕРА КАК ФАКТОР ЭНДОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ .....</b>	<b>6</b>
<b>Глава 1. Физико-химические свойства серы .....</b>	<b>6</b>
Серa в истории человечества .....	6
Эволюция представлений о процессах сульфидного рудообразования .....	7
Свойства серы .....	14
Сульфиды .....	27
<b>Глава 2. Сера в высокотемпературных эндогенных процессах .....</b>	<b>43</b>
Значение фазовых переходов «газ – жидкость» в эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов .....	43
Содержание серы в высокотемпературных эндогенных флюидах .....	54
Источники элементарной серы .....	56
Зоны отгонки серы .....	57
Изотопная сепарация серы при переходе «газ–жидкость» в зонах высокотемпературной отгонки .....	59
Сульфидообразование .....	62
Постсульфидное оксидообразование .....	62
Составы магм и особенности сульфидного рудообразования .....	63
Оценка возможного влияния концепции серного перехвата на теорию рудообразования .....	65
<b>ЧАСТЬ II. СЕРА В МАГМАТИЧЕСКОМ РУДООБРАЗОВАНИИ .....</b>	<b>68</b>
<b>Глава 1. Норильские медно-никелевые месторождения как пример эволюции высокотемпературных эндогенных флюидов в малоглубинных условиях .....</b>	<b>68</b>
Общая характеристика .....	68
Региональные факторы рудоносности с точки зрения концепции серного перехвата .....	70
Такситовые габбро-долериты в качестве горизонтов – флюидопроводников .....	70
Руды первичной локализации .....	71
Миграционные руды Норильских месторождений .....	79
Изотопная сепарация серы в процессе формирования Норильских сульфидных месторождений .....	80
Представления о формировании Норильских сульфидных месторождений с точки зрения концепции серного перехвата .....	82
Вывод .....	85
<b>Глава 2. Особенности формирования сульфидных магматических месторождений в глубинных условиях – ловушка критической температуры (К-ловушка) .....</b>	<b>85</b>
<b>Глава 3. Тектонический фактор в формировании сульфидных магматических месторождений Кольского полуострова .....</b>	<b>90</b>
Печенгские месторождения .....	90
Аллареченское месторождение .....	98
Динамика рудообразования .....	100
Выводы .....	119
<b>Глава 4. Генезис сульфидных лав коматиитовых ассоциаций .....</b>	<b>122</b>
Месторождения района Камбалда .....	123
Другие примеры сульфидных месторождений вулканогенной группы в ассоциации с ультраосновными расплавами .....	128
Генезис коматиитовых сульфидных месторождений .....	128
<b>Глава 5. Возможная роль серного перехвата в формировании магматических оксидных месторождений .....</b>	<b>134</b>
Оксидная минерализация в составе сульфидных магматических месторождений .....	135
Медно-титаномагнетитовые месторождения .....	143
Магнетитовые и титаномагнетитовые магматические месторождения Урала .....	147
Хромитовые магматические месторождения Урала .....	153
Стратиформные и пегматоидные руды Бушвельдского интрузива .....	159
Железорудные эффузивы .....	166
Схемы оксидного рудообразования с участием серного перехвата .....	171
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>183</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>185</b>

Н а у ч н о е и з д а н и е

Александр Иванович Малышев

**Сера в магматическом рудообразовании**

Рекомендовано к изданию

Ученым советом

Института геологии и геохимии УрО РАН

ИД № 03004 от 13.10.2000 г.

Редактор Ю.Б. Корнилов

Компьютерная верстка и оформление обложки автора

---

ИИО ИГГ УрО РАН № 39      Подписано в печать 12.01.05      Формат 60x84 1/8

Печать офсетная    Усл. печ. л. 23.6    Уч. изд. л. 18.34    Тираж 500    Заказ 8

---

Институт геологии и геохимии.      Екатеринбург, 620151, Почтовый пер., 7

---

Размножено с готового оригинал-макета в типографии ООО «ИРА УТК»,  
620219, Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, 42