

*Symposium
Problems
of Postmagmatic
Ore Deposition*

VOL. II



PUBLISHING HOUSE OF THE CZECHOSLOVAK ACADEMY OF SCIENCES

КОНФЕРЕНЦИЯ
ПРОБЛЕМЫ ПОСТМАГМАТИЧЕСКОГО
РУДООБРАЗОВАНИЯ

SYMPOSIUM
PROBLEMS OF POSTMAGMATIC
ORE DEPOSITION

ТОМ II VOL.

Lectures, Short Communications, Discussion
Papers, Abstracts, Reports, etc.

PUBLISHED BY
THE GEOLOGICAL SURVEY OF CZECHOSLOVAKIA
IN THE PUBLISHED HOUSE
OF THE CZECHOSLOVAK ACADEMY
OF SCIENCES
PRAGUE 1961



Symposium

PROBLEMS OF POSTMAGMATIC ORE DEPOSITION

WITH
SPECIAL REFERENCE
TO THE GEOCHEMISTRY
OF ORE VEINS

VOL. II

Lectures, Short Communications, Discussion

PUBLISHED BY
THE GEOLOGICAL SURVEY OF CZECHOSLOVAKIA
IN THE PUBLISHING HOUSE
OF THE CZECHOSLOVAK ACADEMY
OF SCIENCES

PRAGUE 1965

Конференция
ПРОБЛЕМЫ
ПОСТМАГМАТИЧЕСКОГО
РУДООБРАЗОВАНИЯ

С ОСОБЫМ
ВНИМАНИЕМ К ГЕОХИМИИ
РУДНЫХ ЖИЛ

ТОМ II

Доклады, краткие сообщения, дискуссия

ИЗДАНО
ЦЕНТРАЛЬНЫМ ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ИНСТИТУТОМ
В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ
ЧЕХОСЛОВАЦКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК

ПРАГА 1965

Под главной редакцией М. Штемпрока

Редактор русского текста З. Бенешова

Редактор английского текста М. Ридер

Редакционная коллегия

Я. Г. Бернад, Я. Буриан, Я. Гак, Я. Кутина, З. Поуба, М. Ванечек

Edited by M. Štemprok

Editor of the Russian Text Z. Benešová

Editor of the English Text M. Rieder

The Editorial Board

J. H. Bernard, J. Burian, J. Hak, J. Kutina, Z. Pouba, M. Vaněček

© ÚSTŘEDNÍ ÚSTAV GEOLOGICKÝ 1965

Printed in Czechoslovakia

ПОСВЯЩЕНО ПАМЯТИ
ЧЕШСКОГО ГЕОЛОГА
ФРАНТИШЕКА ПОШЕПНОГО

*профессора Горного института в г. Прибрам,
рожденного в 1836 г. в г. Йилемнице (Чехия),
умершего в 1895 г. в Вене,
по случаю 70-ой годовщины издания его основного дела
"The Genesis of Ore Deposits"
(„Генезис рудных месторождений“, Нью-Йорк 1893 г.)*

DEDICATED TO THE MEMORY
OF THE CZECH GEOLOGIST
FRANTIŠEK POŠEPNÝ

*Professor of the Mining Academy in Příbram
born in Jilemnice (Bohemia) in 1836
deceased in Vienna in 1895
at the occasion of the 70th anniversary
of the publication of his fundamental work
"The Genesis of Ore Deposits" (New York 1893)*

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	19
Коутек, Я. Жизнь и деятельность Франтишека Пошепного (на французском языке)	27

ВОПРОС 1

Проблемы образования первичной зональности рудных жил, отдельных месторождений и более крупных площадей

Доклады

Смирнов, В. И. Региональная и локальная эндогенная рудная зональность	35
Кутина, Я. Понятие моноасцендентной и полиасцендентной зональности (на английском языке)	47
Бауманн, Л. О зональном распределении минерализации в рудных жилах Фрейбергского рудного района (на английском языке)	56
Шнейдер-Щербина, А. О парагенетической последовательности во времени и пространстве на гипогенных рудных месторождениях Боливии (на английском языке)	67
Поуба, З. О некоторых причинах повторения минерализации в рудных областях и рудных месторождениях Чешского массива (на английском языке)	82
Бернард, Я. Г. Зональность в Спишско-Гемерском Рудогорье в качестве примера полиасцендентной и моноасцендентной зональности (на английском языке)	90
Костов, И. Зональность и образование цеолитов (на английском языке)	105

Сводный доклад

Кутина, Я. Проблемы образования первичной зональности в рудных жилах, рудных месторождениях и более крупных площадях (на английском языке)	111
--	-----

Краткие сообщения

Амштуц, Г. Ц. Некоторые замечания по вопросу рудообразования (на английском языке)	147
Атанасов, А. Н. О причинах формирования первичной зональности полиметаллического оруденения восточной части Родопской рудной области (Болгария)	151
Атанасов, А. Н. Первичная вертикальная зональность полиметаллического месторождения Маджарово (Восточные Родопы, Болгария)	157

Белевцев, Я. Н. О причинах региональной зональности	162
Беус, А. А. Метасоматическая зональность гранитов, с которыми связаны месторождения олова, вольфрама, бериллия и тантала	165
Богданов, Б. Д. Причины обратной пульсационной зональности в Маданском рудном районе (Болгария)	167
Федюк, Ф. - Фойт, Б. - Кушнир, И. К проблеме зональности на примере рудных месторождений северо-восточной части Вьетнама	171
Федорчук, В. П. Зональность и пневматолитиз	175
Флеров, Б. Л. Проблема полиасцендентной и моноасцендентной зональности (Критерии выделения стадий)	177
Ицкисон, Г. В. Роль тектонического фактора в зональном распределении оловорудных месторождений, их минеральном составе и перспективах рудоности (в пределах единого рудного узла)	179
Иванов, Т. Зональное распределение элементов и минералов в месторождении Алшар ...	186
Каллиооски, Й. О моноасцендентной и полиасцендентной зональности (на английском языке)	192
Кутина, Я. О моноасцендентной и полиасцендентной зональности. Ответ Й. Каллиооски	194
Хегчиков, Л. Н. Температурная моноасцендентная зональность в полиметаллических месторождениях Тетюхинского рудного поля на Дальнем Востоке СССР	197
Котляр, В. Н. Вопросы гипогенной зональности в изучении генезиса рудных месторождений	199
Куденко, А. А. О роли геологического времени в возникновении зональности рудных тел	202
Куо Вен-Куй О проблемах гипогенной зональности определенных рудных месторождений в Китае (на английском языке)	205
Малахов, А. А. О причинах региональной зональности	216
Мельников, Г. А. О зональности оловорудных месторождений	219
Павленко, А. С. - Коваленко, В. И. Фациальная зональность щелочных метасоматитов и связанного с ними редкометалльного оруденения	222
Павловский, А. Б. Региональная зональность и зональность отдельных месторождений олова	230
Радкевич, Е. А. О зональности, полиасцендентности и унаследованности минерализации	237
Радулеску, Д. Определение термина „зональность“ (на английском языке)	239
Ронов, А. Б. О влиянии зонального строения осадочных толщ на постмагматическое рудообразование	241
Рундквист, Д. В. К вопросу о „локальной пульсации“ при формировании месторождений	244
Саакян, П. С. Зональность размещения месторождений	249
Сидоренко, З. В. О терминах „пульсационная“ и „полиасцендентная“ зональности	251
Щеглов, А. Д. Стадии минерализации и зональность	254
Стеценко, В. П. О некоторых причинах возникновения региональной зональности и зональности рудных полей	257
Тишендорф, Г. Применение рассеянных элементов в качестве критерия для определения зональности эндогенных постмагматических формаций (на английском языке)	260
Ту Кванг-Хи - Лию И-мао Некоторые проблемы, связанные с образованием вольфрамитовых месторождений Южного Кiangси, Китай (на английском языке)	263
Твалчрелидзе, Г. А. Металлогеническая зональность и проблема классификации рудных месторождений	268
Вахромеев, С. А. Ангаро-Илимские месторождения железных руд и их зональность ...	270
Вольфсон, Ф. И. - Лукин, Л. И. К вопросу возникновения зональности рудных провинций	274
Ямазаки, Гираку Термодинамические рассуждения о возникновении зонального размещения рудных месторождений (на английском языке)	277

Зуффарди, П. Возможное влияние крупности зерна и структуры на содержание рассеянных элементов в галените (на английском языке)	285
Зуффарди, П. Рассеянные элементы и зональность (на английском языке)	287

Дискуссия

Дарли, А. Г.	295
Зуффарди, П.	299
Атанасов, А. Н.	299
Янчки, Б.	300

ВОПРОС 2

Критерии, позволяющие решать вопросы переноса металлов рудоносными растворами, и замечания по существующим взглядам

Доклады

Коржинский, Д. С. Общие закономерности постмагматических процессов	305
Барнс, Г. Л. Внешнее ограничение среды при механизме переноса руд (на английском языке)	316
Куллеруд, Г. - Йодер, мл. Г. С. Сульфидно-силикатные реакции и их влияние на рудообразование в магматических, постмагматических и метаморфических условиях (на английском языке)	327
Краускопф, К. Б. Применение термохимических данных для определения условий высокотемпературного рудообразования (на английском языке)	332
Боркош, М. - Манилич, В. Геотермометрический анализ в качестве критерия для определения термодинамических условий образования гидротермального оруденения (на английском языке)	356
Холленд, Г. Д. - Борчик, М. О растворении и отложении кальцита в гидротермальных системах (на английском языке)	364
Реддер, Э. Доказательство природы процесса рудообразования на основании жидких включений (на английском языке)	375

Сводный доклад

Чадек, И. - Йоган, З. Сводный доклад по вопросу „Критерии, позволяющие решать вопросы переноса металлов рудоносными растворами, и замечания по существующим взглядам (на английском языке)	385
--	-----

Краткие сообщения

Бадалов, С. Т. Некоторые соображения о генезисе кварцево-золоторудных жил	393
Белевцев, Я. Н. Причины движения рудоносных растворов	398
Бодайн, М. В. мл. - Холленд, Г. Д. - Борчик, М. Совместное отложение марганца и стронция с кальцитом (на английском языке)	401

Чадек, И. - Мальковский, М. К проблеме переноса фтора при низких температурах (на английском языке)	407
Говоров, И. Н. Об изменении состава рудоносных дистиллятов в процессе кристаллизации гранитной магмы	413
Холленд, Г. Д. - Борчик, М. О растворении кальцита и его выпадении из гидротермальных растворов (на английском языке)	418
Радкевич, Е. А. О химизме растворов при образовании оловорудных месторождений различных генетических типов	422
Сокинс, Ф. Дж. - Гюбнер, И. С. Постмагматическое рудообразование в свете изучения жидких включений. Рудник Провиденция, Закатекас, Мексика (на английском языке)....	424
Тэйлор, И. Г. Химизм глубинных погребенных вод и рудных флюидов (на английском языке)	429
Уайт, Д. Э. Содержания металлов в некоторых геотермальных жидкостях (на английском языке)	432
Жилинский, Г. Б. О критериях направленности движения рудообразующих растворов и их значения для расшифровки зональности рудных тел	444

Дискуссия

Лозерт, И.	447
Сокинс, Ф. Дж.	447
Бодайн, мл. М. В.	451
Реддер, Э.	453
Ипма, П. И. М.	453
Холленд, Г. Д.	454
Гундлах, Г.	455
Барнс, Г. Л.	456
Ингерсон, Э.	457
Холленд, Г. Д.	458
Реддер, Э.	458
Ридер, М.	459
Бойл, Р. В.	459
Куллеруд, Г.	460

ВОПРОС 3

Доводы за и против выделения пневматолитической фазы в классификации постмагматических процессов

Доклады

Ингерсон, Э. Понятие определенной пневматолитовой стадии в образовании постмагматических руд (на английском языке)	463
Штемпрок, М. Генетические особенности месторождений оловянно-вольфрамо-молибденовой формации (на английском языке)	472
Овчинников, Л. Н. Об участии газов в постмагматическом рудообразовании и выпадении пневматолитовой фазы	482

Сводный доклад

Штемпрок, М. - Ванечек, М. Обзор мнений по вопросу „Доводы за и против выделения пневматолитической фазы в классификации постмагматических процессов“ 499

Краткие сообщения

Барабанов, В. Ф. Пневматолитиз и генезис кварц-вольфрамитовых жил Восточного Забайкалья 509
Говоров, И. Н. Физико-химические свойства водных растворов в глубинных условиях и пневматолитовая стадия в рудообразующем процессе 512

Дискуссия

Такахаша, Т. - Шрейбер, Э. 519
Янчки, Б. 524
Коржинский, Д. С. 526
Беус, А. А. 527

ВОПРОС 4

Критерии, позволяющие определить метакристаллы рудных и нерудных минералов

Сводный доклад

Гак, Я. К вопросу о критериях, позволяющих определение метакристаллов рудных и нерудных минералов 531

Краткие сообщения

Атанасов, А. Н. Метакристаллы из некоторых магматогенных месторождений Болгарии 541
Генкин, А. Д. О значении метакристаллов в установлении времени образования платиновой минерализации 545
Иванов, С. Н. - Прахова, Е. В. Микротвердость как возможный признак отличия пирита от его зерен главного этапа оруденения в колчеданных месторождениях Урала. 549
Переляев, А. П. Внутреннее строение зерен пирита различного генезиса. 554

Дискуссия

Ярховски, Т. 559
Кутина, Я. 559

ВОПРОС 5

Роль селективного метасоматоза в процессе образования гипогенных минералов

Сводный доклад

- Гануш, В. Роль селективного метасоматоза в процессе образования гипогенных минералов (на английском языке) 563

Краткие сообщения

- Бауманн, Л. - Штарке, Р. Объяснение генезиса вольфрамитовых месторождений при помощи рентгенометрического анализа вольфрамита (на английском языке)..... 573

Дискуссия

- Зуффарди, П. 577
Паливцова, М. 577

Письменная дискуссия о дефиниции зональности

- Кутина, Я. - Парк мл., Ч. Ф. - Смирнов, В. И. К понятию зональности и к соотношениям между зональностью и парагенезисом 581

CONTENTS

Preface	23
Koutek, J. Life and work of František Pošepný (in French).....	27

QUESTION 1

*Problems concerning the origin of primary zoning in ore veins,
ore deposits and larger units*

Lectures

Smirnov, V. I. Regional and local endogenous ore zoning (in Russian)	35
Kutina, J. The concept of monoascendent and polyascendent zoning	47
Baumann, L. On the zonal distribution of mineralization in the ore veins of the Freiberg ore district.....	56
Schneider - Scherbina, A. Time — space paragenetic sequences in the hypogene ore deposits of Bolivia	67
Pouba, Z. On some causes of the repetition of mineralization in ore regions and ore deposits of the Czech massif	82
Bernard, J. H. Zoning in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. as an example of polyascendent and monoascendent zoning	90
Kostov, I. Zoning and zeolite formation	105

Comprehensive report

Kutina, J. Problems of the origin of primary zoning in ore veins, ore deposits and larger units	111
---	-----

Short communications

Amstutz, G. C. Some comments on the genesis of ores	147
Atanasov, A. N. The causes of the origin of primary zoning of polymetallic mineralization in the eastern part of the Rhodope ore region (Bulgaria) (in Russian)	151
Atanasov, A. N. Primary vertical zoning of the polymetallic deposit Madzharovo (Eastern Rhodope, Bulgaria) (in Russian)	157

Belevcev, Ya. N. The causes of regional zoning (in Russian)	162
Beus, A. A. Metasomatic zoning of granites with which tin, beryllium, tungsten and tantalum deposits are associated (in Russian)	165
Bogdanov, B. D. The causes of reverse pulsation zoning in the Madan ore region (Bulgaria) (in Russian)	167
Fediuk, F. - Fojt, B. - Kušník, I. The problem of zoning on the example of ore deposits in north-eastern Vietnam (in Russian)	171
Fedorchuk, V. P. Zoning and pneumatolysis (in Russian)	175
Flerov, B. L. The problem of polyascendent and monoascendent zoning (in Russian).....	177
Itsikson, G. V. The role of the tectonic factor in the zonal distribution of tin deposits, in their zonal composition and in the determination of prospective ore areas (in Russian)	179
Ivanov, T. Zonal distribution of elements and minerals in the deposit Alshar (in Russian)...	186
Kalliokoski, J. On monoascendent and polyascendent zoning	192
Kutina, J. On monoascendent and polyascendent zoning. Answer to J. Kalliokoski	194
Khetchikov, L. N. Thermal monoascendent zoning in the polymetallic ore deposits of the Tetyukhe ore field in the Soviet Far East (in Russian).....	197
Kotlyar, V. N. The problems of hypogene zoning in the study of the genesis of ore deposits (in Russian)	199
Kudenko, A. A. The role of geological time in the origin of zoning of ore bodies (in Russian)	202
Kuo Wen-Kuei On the problems of hypogene zoning of certain ore deposits in China	205
Malakhov, A. A. The causes of regional zoning (in Russian)	216
Melnikov, G. A. Zoning of tin deposits (in Russian)	219
Pavlenko, A. S. - Kovalenko, V. I. Facies zoning of alkaline metasomatic rocks and associated rare-metal mineralization (in Russian)	222
Pavlovskii, A. B. Regional zoning and zoning of individual tin deposits (in Russian)	230
Radkevich, E. A. Zoning, polyascendent character and inheritance of mineralization (in Russian)	237
Rădulescu, D. Definition of the term "zoning".....	239
Ronov, A. B. The influence of zonal structure of sedimentary complexes on postmagmatic mineral formation (in Russian)	241
Rundkvist, D. V. The question of "local pulsation" in the genesis of ore deposits (in Russian)	244
Saakyan, P. S. Zoning in the distribution of ore deposits (in Russian)	249
Sidorenko, Z. V. The terms "pulsation zoning" and "polyascendent zoning" (in Russian)...	251
Shcheglov, A. D. Stages of mineralization and zoning (in Russian)	254
Stetsenko, V. P. Some causes of the origin of regional zoning and the zoning of ore fields (in Russian)	257
Tischendorf, G. Use of trace elements as a criterion for the zoning of endogenous postmagmatic formations	260
Tu Kwang-Chi - Liu Y-Mao Some problems pertaining to the genesis of wolframite deposits of Southern Kiangsi, China	263
Tvalchrelidze, G. A. Metallogenic zoning and the problem of classification of ore deposits (in Russian)	268
Vakhromeev, S. A. Angara-Ilim iron ore deposits and their zoning (in Russian).....	270
Volfson, F. I. - Lukin, L. I. The problem of genesis of the regional zoning of ore provinces (in Russian)	274
Yamazaki, Hiraku Thermodynamic consideration on the origin of the zonal arrangement of ore deposits	277
Zuffardi, P. Possible influence of grain size and texture on trace — elements content in galena	285
Zuffardi, P. Trace elements and zoning	287

Discussion

Darnley, A. G.	295
Zuffardi, P.	299
Atanasov, A. N.	299
Jantski, B.	300

QUESTION 2

Criteria solving the manner of the transport of metals in ore-bearing solutions and comments on the existing views

Lectures

Korzhinskii, D. S. General regularities of postmagmatic processes (in Russian).....	305
Barnes, H. L. Environmental limitations to mechanisms of ore transport	316
Kullerud, G. - Yoder, H. S., Jr. Sulfide-silicate reactions and their bearing on ore formation under magmatic, postmagmatic, and metamorphic conditions	327
Krauskopf, K. B. The use of thermochemical data in defining conditions of high-temperature ore formation	332
Borcoş M. - Manilici, V. Geothermometric analysis — a criterion for the determination of thermodynamic conditions of hydrothermal mineralization	356
Holland, H. D. - Borsik, M. On the solution and deposition of calcite in hydrothermal systems	364
Roedder, E. Evidence from fluid inclusions as to the nature of the ore-forming fluids.....	375

Comprehensive report

Čadek, J. - Johan, Z. Comprehensive report on the question "Criteria solving the manner of the transport of metals in ore-bearing solutions and comments on the existing views" ..	385
--	-----

Short communications

Badalov, S. T. Some considerations on the genesis of gold-bearing quartz veins (in Russian)..	393
Belevcev, Ya. N. Causes of the movement of ore-bearing solutions (in Russian)	398
Bodine, M. W., Jr. - Holland, H. D. - Borsik, M. Coprecipitation of manganese and strontium with calcite	401
Čadek, J. - Malkovský, M. Contribution to the problems of transport of fluorine at low temperatures	407
Govorov, I. N. The change of composition of the ore-bearing distillates in the process of crystallization of granite magma (in Russian)	413
Holland, H. D. - Borsik, M. On the solution of calcite by and the deposition of calcite from hydrothermal solutions	418
Radkevich, E. A. On the chemism of solutions in the formation of tin deposits of various genetic types (in Russian)	422
Sawkins, F. J. - Huebner, J. S. Postmagmatic ore deposition in the light of fluid inclusions studies Providencia Mine, Zacatecas, Mexico	424

Taylor, J. H. The chemistry of deep connate waters and of ore fluids	429
White, D. E. Metal contents of some geothermal fluids	432
Zhilinskii, G. B. The criteria of the direction of movement of ore-bearing solutions and their importance for the solution of zoning of ore bodies.....	444

Discussion

Losert, J.	447
Sawkins, F. J.	447
Bodine, M. W., Jr.	451
Roedder, E.	453
Ypma, P. J. M.	453
Holland, H. D.	454
Gundlach, H.	455
Barnes, H. L.	456
Ingerson, E.	457
Holland, H. D.	458
Roedder, E.	458
Rieder, M.	459
Boyle, R. W.	459
Kullerud, G.	460

QUESTION 3

Reasons for or against the distinguishing of a pneumatolytic phase in the classification of postmagmatic processes

Lectures

Ingerson, E. The concept of a separable pneumatolytic stage in post-magmatic ore formation	463
Štemprok, M. Genetic features of the deposits of tin, tungsten and molybdenum formation	472
Ovchinnikov, L. N. On the participation of gases in postmagmatic ore deposition and the distinguishing of a pneumatolytic phase (in Russian)	482

Comprehensive report

Štemprok, M. - Vaněček, M. Review of opinions on the question "Reasons for or against the distinguishing of a pneumatolytic phase in the classification of postmagmatic processes" (in Russian)	499
---	-----

Short communications

Barabanov, V. F. Pneumatolysis and the genesis of quartz-wolframite veins in eastern Transbaikalia (in Russian)	509
Govorov, I. N. Physico-chemical properties of aqueous solutions under abyssal conditions and pneumatolytic stage in the ore-forming process (in Russian).....	512

Discussion

Takahashi, T. - Schreiber, E.	519
Jantski, B.	524
Korzhinskii, D. S.	526
Beus, A. A.	527

QUESTION 4

Criteria for the recognition of metacrysts of minerals

Comprehensive report

Hak, J. On the question of criteria for the recognition of metacrysts of minerals (in Russian)	531
--	-----

Short communications

Atanasov, A. N. Metacrysts from some magmatogenous ore deposits in Bulgaria (in Russian)	541
Genkin, A. D. The importance of metacrysts in determining the time of the origin of platinum mineralization (in Russian)	545
Ivanov, S. N. - Prakhova, E. V. Microhardness as a possible character of distinction of pyrite metacrysts from pyrite grains of the main stage of mineralization in the pyrite deposits of the Ural Mts. (in Russian)	549
Perelyaev, A. P. Inner structure of pyrite grains of various genesis (in Russian).....	554

Discussion

Jarchovský, T.	559
Kutina, J.	559

QUESTION 5

Role of selective replacement in hypogene ore deposition

Comprehensive report

Hanuš, V. Role of selective replacement in hypogene ore deposition	563
--	-----

Short communications

Baumann, L. - Starke, R. Genetic interpretation of wolframite deposits by means of X-ray analysis of wolframite	573
---	-----

Discussion

Zuffardi, P. 577
Palivcová, M. 577

Written discussion on the definition of zoning

Kutina, J. - Park, C. F., Jr. - Smirnov, V. I. On the definition of zoning and on the relation
between zoning and paragenesis 589

ВВЕДЕНИЕ

В сентябре 1963 года в Чехословакии состоялась Конференция „Проблемы постмагматического рудообразования (с особым вниманием к геохимии рудных жил)“. Конференция была организована Центральным геологическим институтом Чехословакии и факультетом естествознания Карлова университета под покровительством Чехословацкой академии наук и при поддержке Международного геохимического общества.

Собственно лекционная и дискуссионная часть Конференции проходила в Праге с 16 по 21 сентября 1963 года. В Конференции приняло участие 292 делегата из 24 стран (в том числе 150 из Чехословакии).

В рамках Конференции были организованы две экскурсии с посещением рудных месторождений, на которых был продемонстрирован материал к некоторым докладам Конференции.

Предсъездовская экскурсия, под руководством Я. Г. Бернарда, проходила с 10 по 14 сентября 1963 г. Она была посвящена посещению некоторых важнейших месторождений Чешского массива, а именно месторождений Циновец, Яхимов, Стржибро, Пришибрам и термальных источников курортов Карловы Вары и Франтишкови Лазне. На двух месторождениях — Циновец и Пришибрам — для участников был организован спуск в шахту, причем на последнем месторождении участники спустились на 39 этаж шахты Анна до глубины 1450 м. Большинство месторождений, входящих в программу предсъездовской экскурсии, детально описано в опубликованном путеводителе „Некоторые рудные месторождения Чешского массива“, Маршрутный путеводитель. 96 стр., Прага 1963 (Издательство Чехословацкой академии наук).

Послесьездовская экскурсия проходила с 22 по 27 сентября 1963 года под руководством Я. Буриана. Предметом этой экскурсии было прежде всего посещение месторождений Западных Карпат, расположенных на территории Словакии, а именно Рудняны, Нижна Слана, Рожнява и Банска Штиавница. Большинство месторождений послесьездовской экскурсии детально описано в опубликованном путеводителе „Некоторые рудные месторождения Западных Карпат“, Маршрутный путеводитель. 89 стр., Прага 1963 (Издательство Чехословацкой академии наук).

Некоторые из докладов, прочитанных на экскурсиях, дополнили содержание путеводителей, изданных до Конференции.

Официальное открытие Конференции по традициям Карлова университета состоялось в старинном зале Каролинума в Праге 16 сентября 1963 года. Частью торжественного церемониала был доклад академика Я. Коутека о жизни и деятельности Франтишека Пошепного, памяти которого была посвящена Конференция.

Рабочими языками Конференции были приняты языки Международного геологического конгресса, с рекомендацией преимущественно пользоваться английским и русским языками, для которых был обеспечен синхронный перевод.

Целью Конференции являлось обсуждение некоторых важных вопросов образования постмагматических рудных месторождений при широком международном участии и способствовать тем самым прогрессу в их решении. Основой для работы Конференции прежде всего являлся сборник, содержащий 105 работ, изданный перед началом заседания под названием „Проблемы постмагматического рудообразования (с особым вниманием к геохимии рудных жил)“, том I: Дискуссия по избранным темам перед Конференцией, 588 стр., Прага 1963. (Издано Центральным геологическим институтом в Издательстве Чехословацкой академии наук.) Одновременно было издано приложение (Appendix), в котором содержатся переводы на английский язык 55 русских статей сборника. Обе эти публикации были разосланы участникам Конференции за два-три месяца до её открытия. Перед началом заседания участники получили еще дополнительный том, напечатанный на ротопринте и содержащий 10 дальнейших статей, полученных уже после сдачи в печать предсъездовского сборника.

Статьи, помещенные в указанных публикациях, Организационный комитет получил от 104 геологов из 14 стран на основе воззвания, которое было опубликовано в конце 1961 года в некоторых международных и национальных журналах и содержало перечень вопросов, избранных для дискуссии на Конференции. Из общего числа статей, опубликованных в предсъездовском сборнике и его дополнительном томе, 69 посвящено вопросам зональности рудных месторождений, 24 — переносу металлов рудоносными растворами, 6 — вопросу пневматолита, 10 — образованию метакристаллов и 6 — роли селективного замещения в процессе гипогенного образования руд. Уже на основе этих цифр можно было ожидать, что наибольшее внимание на Конференции будет посвящено двум первым вопросам.

В ходе первых двух дней собственно лекционных заседаний (17—18 сентября 1963 г) было сделано 17 докладов (ограниченных по времени на 30 минут), которые были подготовлены по просьбе Организационного комитета некоторыми учеными. Из них 7 касалось зональности рудных месторождений, 7 переноса металлов рудоносными растворами и 3 вопроса пневматолита.

Следующие два с половиной дня (19—21 сентября 1963 г) были посвящены дискуссиям. Перед началом дискуссии по отдельным вопросам вначале был

всегда сделан сводный доклад, в котором дается обзор главных результатов и разных мнений, содержащихся в работах предсъездовского сборника и его дополнения, на основе современного состояния данного вопроса как он отражен в мировой литературе. Сводные доклады были составлены по просьбе Организационного комитета некоторыми чехословацкими исследователями.

После каждого сводного доклада развернулась дискуссия по данному вопросу. Максимальное время, установленное для кратких сообщений, было 10 минут. Поскольку количество поданных заявок к дискуссии по вопросу зональности намного превышало общее время, выделенное этому вопросу, то была зачитана лишь часть кратких сообщений, а остальные впервые публикуются в настоящем сборнике. После кратких сообщений всегда открывалась свободная трибуна для трехминутных выступлений.

В то время как наибольшее количество кратких сообщений было сделано по вопросу зональности, свободная трибуна была наиболее богата сообщениями по вопросу переноса металлов рудоносными растворами.

Доклады, сводные доклады и все дискуссионные выступления Организационный комитет представляет геологической общественности в форме послесъездовского сборника. Рукописи здесь опубликованы в полном объеме, без учета сокращений, которые были иногда сделаны при выступлении из-за недостатка времени.

В единичных случаях были в сборник включены и те статьи, которые Организационный комитет получил после Конференции как дискуссии к некоторым её темам. Поскольку в этих сообщениях рассматриваются взгляды некоторых присутствующих на Конференции авторов, Организационный комитет дал возможность ответить в письменном виде тем лицам, которых данное сообщение непосредственно касается. В сборнике эти статьи соответственно обозначены.

В сборник были включены и статьи, изданные как дополнение (Дополнительный том) перед Конференцией. Эти статьи Организационный комитет получил после 15 апреля 1962 года, когда окончилось редакционное оформление предсъездовского сборника. В отличие от первоначального предположения, в сборник не были включены доклады, прочитанные в ходе симпозиальных экскурсий.

Аналогично предсъездовскому сборнику параллельно с этой публикацией издается приложение (Appendix), содержащее английские переводы статей, напечатанных в настоящем сборнике на русском языке.

Редакционная коллегия послесъездовского сборника провела научную редакцию лишь тех статей, которые не были зачитаны на заседании; сообщения, которые были прочитаны, за малым исключением, оставила в первоначальном виде. Статьи членов советской делегации на Конференции рецензировал Национальный комитет геологов СССР, замечания которого были при редакционном оформлении приняты во внимание.

Учитывая интерес к продолжению международного сотрудничества при

решении вопросов образования рудных месторождений, на Конференции был избран 15-ти членный Подготовительный комитет, измененный в ходе заседания во Временную комиссию по генезису рудных месторождений.

Подготовительный комитет рекомендовал продолжать в дискуссии по зональности, начатой на пражской Конференции. Было принято решение, что сначала Ч. Ф. Парк мл., В. И. Смирнов и Я. Кутина обменяются мнениями в отношении определения дефиниции зональности и характеристики отношений между зональностью и парагенезисом (в смысле американских авторов, т. е. последовательностью выделения минералов). Временная комиссия организовала этот обмен мнениями, и его результат, переданный редакционной коллегии послесъездовского сборника до 15 марта 1964 года, был включен в этот сборник.

Все графические приложения были тщательно переписаны Ф. Земанцем, которому Организационный комитет выражаем большую благодарность.

Организационный комитет благодарит всех участников Конференции за их действенное сотрудничество на пражском заседании и за углубление международного сотрудничества при изучении образования рудных месторождений.

Мирослав Штемпрок
генеральный секретарь
Конференции

Ян Кутина
председатель Организационного
комитета Конференции

PREFACE

In September 1963 a Symposium on the "Problems of Postmagmatic Ore Deposition (with special Reference to the Geochemistry of Ore Veins)" was held in Czechoslovakia. This Symposium was organized by the Geological Survey of Czechoslovakia and the Faculty of Natural Sciences at the Charles University, Prague, under the auspices of the Czechoslovak Academy of Sciences and the sponsorship of the Geochemical Society.

The lectures and discussions at the Symposium were held in Prague from September 16 to 21, 1963. Two-hundred and ninety two people from 24 countries of the world participated in the Symposium (150 of the participants were from Czechoslovakia).

During the Symposium two excursions combined with a visit to ore deposits took place. Here, some materials connected with the lectures at the Symposium were shown.

The pre-Symposium excursion led by Mr. J. H. Bernard took place from September 10 to 14, 1963. It was devoted to a visit to some important deposits of the Bohemian Massif, especially Cínovec (Zinnwald), Jáchymov (Joachimsthal), Stříbro and Příbram and to the thermal springs at Karlovy Vary (Carlsbad) and Františkovy Lázně (Franzensbad). At Cínovec and Příbram the members of the excursion went down the mine. At Příbram they visited the 39th level of the mine Anna at a depth of 1450 metres. Most of the deposits visited during the pre-Symposium excursion are described in detail in the following guidebook:

Some Ore Deposits of the Bohemian Massif. Guide to Excursion, pp. 85, Prague 1963. (Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences.)

The post-Symposium excursion took place from September 22 to 27, 1963, under the leadership of Mr. J. Burian. Within the framework of this excursion the ore deposits of the West Carpathians on the territory of Slovakia, namely, Rudňany, Nižná Slaná, Rožňava and Banská Štiavnica (Schemnitz) were visited. The majority of deposits of the post-Symposium excursion are described in detail in the following guidebook:

Some Ore Deposits of the Western Carpathians. Guide to Excursion, pp. 81. Prague 1963. (Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences.)

Some of the lectures held during the excursions supplemented the content of the guidebooks published before the Symposium.

According to the Charles University tradition the official opening of the Symposium took place in the ancient Great Hall of Karolinum in Prague on September 16, 1963.

Part of the opening ceremony was a lecture delivered by Academician J. Koutek on the life and work of František Pošepný, to whose memory the Symposium was devoted.

The official languages of the Symposium were those accepted by the International Geological Congress with a recommendation to use preferably English and Russian. In these two languages cabin interpreting was arranged.

The purpose of the Symposium was to discuss some of the important problems concerning the origin of ore deposits with wide international participation and thus to help in their solution. The 105-paper volume published under the title "Problems of Postmagmatic Ore Deposition (With Special Reference to the Geochemistry of Ore Veins), Vol. I: Discussion on Selected Topics Before the Symposium, pp. 588. Praha 1963 (published by the Geological Survey of Czechoslovakia in the Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences)" before the Symposium, formed the basis for the discussion at the Symposium.

This Volume is supplemented by an independent Appendix containing English translations of 55 Russian works in the Volume. Both these publications were dispatched to the participants of the Symposium 2—3 months before the Symposium actually took place. At the opening of the Symposium the participants received a "Supplementary Volume" published in rotary print, which contained further 10 papers received after the pre-Symposium volume had gone to print.

The studies contained in the above-mentioned pre-Symposium publications were sent to the Organizing Committee of the Symposium by 104 scientific workers of 14 countries on the basis of an appeal published at the end of 1961 in some international and national journals with the specification of the list of questions to be dealt with in the discussion at the Symposium. Out of the total of papers published in the pre-Symposium Volume and its supplement 69 works were devoted to the problems of the zoning of ore deposits, 24 to the transport of metals in ore-bearing solutions, 6 to pneumatolysis, 10 to the formation of metacrysts and 6 to the role of selective replacement during the hypogene origin of ores. This enumeration already suggested that greatest attention would be paid to the first two problems at the Symposium.

On September 17 and 18, 1963, i.e. the first two days of the lecture sessions proper, 17 lectures were delivered (each limited to 30 minutes) by research workers who were asked to do so by the Organizing Committee of the Symposium. Seven of these lectures were devoted to the problems of zoning of ore deposits, 7 to the transport of metals in ore-bearing solutions and 3 to pneumatolysis.

From September 19 to 21, 1963, two and a half days were devoted to discussion. Before the opening of the discussion a comprehensive report containing the comparison of main results and different opinions included in the papers of the pre-Symposium Volume and its supplement was given. This report dealt with the problems with regard to their present state in world literature. The Organizing Committee entrusted some Czechoslovak research workers with the elaboration of these comprehensive reports.

After each of these summary reports a discussion was held on the problems concerned. The maximum time of 10 minutes was fixed for these short communications. As

the number of written applications for discussion on the problems of zoning greatly exceeded the total time-limit for the discussion on these problems, it was decided to deliver only some of these communications by word of mouth and to publish the remainder in this volume. After short communications on each of the questions a free discussion lasting not more than 3 minutes was held.

While the majority of short communications dealt with the problems of zoning, the free discussion mainly concentrated on the problems of the transport of metals in ore-bearing solutions.

The Organizing Committee of the Symposium presents to the geological public in the form of the post-Symposium Volume all lectures, comprehensive reports and contributions to the discussions of both types. The manuscripts are published here completely, without regard to whether they were delivered in full or due to insufficient time had to be shortened.

In isolated cases the Volume also contains unannounced contributions, which the Organizing Committee received after the Symposium as contributions to the discussion on some themes. As far as these contributions concerned the opinion of some authors, the Organizing Committee enabled the authors of the original lecture or report to give a written reply. These papers are specifically marked in the Volume.

The Volume also contains rotary print supplement contributions (Supplementary Volume) published before the Symposium. The Organizing Committee received these contributions after April 15, 1962, i.e. after the closing date for sending material for the pre-Symposium Volume. Contrary to the original premise the Volume does not contain reports delivered during the Symposium excursions.

Just as in the case of the pre-Symposium Volume, parallelly with this publication an Appendix is edited which contains the English translation of papers presented in Russian.

The Editorial Board of the post-Symposium Volume expertly reviewed only the undelivered contributions. Those delivered are published, with only a few exceptions, in their original version. The contributions of members of the Soviet delegation at the Symposium were reviewed by the National Committee of the Geologists of the USSR, whose notes were taken into consideration during the editorial work.

Because of the great interest shown in the continuation of international co-operation in solving the problems of the genesis of ore deposits, the Symposium proposed to elect a 15-member Suggestion Committee, which in the course of further proceedings has been changed to a Provisional Commission On the Genesis of Ore Deposits.

The Suggestion Committee made a recommendation to continue in the discussion on zoning commenced at the Prague Symposium. It was decided that Messrs. C. F. Park, Jr., V. I. Smirnov and J. Kutina will first exchange opinions on the definition of zoning and the characteristics of relations between zoning and paragenesis (in the sense of the American authors, i. e. the sequence of deposition of minerals). The Provisional Commission arranged this exchange of opinions and its results handed over to the editorial

board of the post-Symposium Volume shortly before the closing date, i.e. March 15, 1964, are included in this Volume.

The Organizing Committee is very indebted to Mr. F. Zemanec from Knihitisk for carefully drafting most of the line drawings in this Volume.

The Organizing Committee sincerely thanks all participants for their effective co-operation at the Prague Symposium and for their efforts in extending international co-operation in the study of the genesis of ore deposits.

M. Štemprok

Secretary-General of the
Symposium

J. Kutina

Chairman of the Organizing
Committee of the Symposium



František Pošepný
(1836—1895)

LA VIE ET L'OEUVRE DE FRANTIŠEK POŠEPNÝ

JAROMÍR KOUTEK, TCHÉCOSLOVAQUIE

L'assemblée des minéralogistes, géochimistes, géologues et pétrographes, spécialisés dans le problème de la minéralisation postmagmatique qui est l'objet du présent Symposium international, s'est donné pour guide et exemple l'oeuvre de František Pošepný. Pošepný est l'un des protagonistes de la discipline génétique dans l'étude des gîtes minéraux. Il était chercheur de renommée et de relations universelles. Son milieu de travail était en somme le monde entier, depuis la Californie et le Nevada jusqu'à l'Oural. Retraçons donc un peu plus en détail son oeuvre et sa vie.

François Pošepný est né le 30 mars 1836 à Jilemnice au pied des Monts des Géants, région qui a fourni à la culture nationale tchèque plusieurs personnalités très remarquables. Il fit ses études à Prague, à l'Ecole polytechnique, mais suivit également à l'Université de Prague les cours de sciences naturelles. A cette époque, le professeur A. E. Reuss, auteur de la première carte géologique et de la description par régions de la Bohême, enseignait la géologie et la minéralogie à l'Université. Il remarqua le grand intérêt que montrait Pošepný pour la géologie et lui conseilla de se consacrer à la géologie appliquée à l'étude des gîtes minéraux. Pošepný continua donc ses études à l'Ecole des mines de Příbram.

En 1859, après avoir terminé ses études, Pošepný se rendit à *Nagybánya*, ville minière autrefois hongroise, aujourd'hui roumaine sous le nom de *Baia Mare*, où il leva des cartes géologiques dans les mines *Rodna Vecche* et *Baia Lapoşului*. Là, commence la carrière scientifique et administrative de Pošepný, carrière qui ne fut jamais ni aisée, ni rectiligne. Au début, sa situation n'assurait même pas l'essentiel de son existence matérielle; mais cette circonstance elle-même ne parvint pas à amoindrir l'intérêt réel que portait Pošepný à la science des gisements, ni le zèle qu'il apportait à l'étude des nombreux gisements métallifères d'Europe centrale. Après deux années passées au *Geologische Reichsanstalt* de Vienne et une brève, mais scientifiquement très fructueuse période d'activité de géologue des mines hongroises et de conseiller technique au Ministère de l'agriculture à Vienne, il se fit remarquer par ses travaux utiles et pleins de promesses sur les gisements des terrains alpestres, notamment de Raibl, du Banat, de la Transylvanie, des Carpathes septentrionales et de la Bohême. A cette époque, il était déjà employé comme secré-

taire-adjoint au Ministère de l'agriculture à Vienne. A l'âge de quarante ans, il fut délégué par le gouvernement comme observateur officiel à l'Exposition universelle de Philadelphie aux Etats-Unis. Il profita évidemment de cette occasion pour étudier un certain nombre de gisements d'Amérique du nord, notamment du Nevada et de la Californie. Il y noua de nombreuses relations scientifiques, entre autres avec le professeur R. W. Raymond, devenu plus tard son biographe et le traducteur de son oeuvre principale, *The Genesis of Ore Deposits*, parue en 1893 et de nouveau en 1902 à l'American Institute of Mining Engineers de Chicago, dont Pošepný était devenu membre honoraire.

Pošepný proposa au Ministère autrichien la création de chaires pour études spéciales de géologie des gîtes minéraux. Il était en effet persuadé que l'examen complet et systématique des gisements de minerais et leur mise en valeur n'est possible que si l'étude préparatoire est dirigée dans ce but. N'oublions pas qu'à cette époque apparaissaient déjà — à part quelques rares exceptions — des signes de décadence dans l'exploitation minière autrichienne, exploitation qui durait déjà depuis des centaines d'années. Ces chaires de géologie des gîtes minéraux furent réellement créées à Příbram et à Leoben. En 1879 Pošepný fut nommé à l'une d'elles, celle de Příbram. Il se mit au travail avec toute l'ardeur et le zèle qui le caractérisaient. En dix ans d'activité en tant que professeur de cette Haute école, Pošepný accomplit une oeuvre immense et une oeuvre de pionnier. Il rassembla entre autres à cette époque la documentation sur les mines d'or historiques de Bohême et de Moravie, les bases d'une monographie du gisement de Příbram et surtout naturellement la documentation pour *The Genesis of Ore Deposits*. Dans cette oeuvre, Pošepný a enregistré ses cours de l'Académie de Příbram sur la géologie des gîtes minéraux.

En 1889, sa santé devenue précaire, Pošepný prit sa retraite. Il s'installa à Döbling, près de Vienne, où il avait à sa disposition les bibliothèques et collections de la proche capitale et où il se consacra assidûment à des travaux littéraires et à des voyages d'études en Europe et au Proche Orient. Il mourut prématurément en 1895, à l'âge de cinquante neuf ans. Bien qu'il eût vécu plus de la moitié de sa vie hors des frontières de Bohême, Pošepný fut, selon sa volonté, inhumé dans sa Bohême natale, aux côtés de ses parents.

Le privilège des vrais maîtres de la science est que leur influence ne s'éteint pas avec leur mort. L'oeuvre de Pošepný en est une nouvelle preuve. C'est une oeuvre toujours vivante.

Pošepný débuta dans son travail scientifique à une époque où naissait laborieusement en tant que science la géologie des gîtes minéraux, science complexe en elle même. Elle touche en effet aux domaines les plus divers de l'activité humaine et de la science. Pošepný était exceptionnellement bien préparé à occuper une place prépondérante dans cette nouvelle discipline. Déjà dans sa jeunesse, il s'était ardemment et intentionnellement préparé, devenant remarquable géologue, cartographe, chimiste et spécialiste des mines aux larges horizons. Il n'avait pas non plus négligé la question langue. Grâce à la biographie du Dr. Raymond, nous savons que, par un certain

méridien, les époux Pošepný avaient divisé le monde en deux parties afin d'étudier la littérature spécialisée et les langues européennes. Pošepný avait choisi les langues d'Europe orientale, en particulier les langues slaves, sa femme Clotilde, qui était sa dévouée collaboratrice, les langues d'Europe occidentale.

Il était clair pour Pošepný que la classification d'alors des gisements, mettant surtout l'accent sur leur forme extérieure, était insuffisante et qu'il était indispensable au cours de leur étude d'introduire plus logiquement le point de vue génétique. Par exemple, avant Pošepný, il n'était pas possible de classer dans le système le gisement plombo-zincifère de Raibl, formé par métasomatose des calcaires.

Pošepný était un chaleureux défenseur de la théorie selon laquelle les solutions métallifères ont une origine profonde. Les solutions ascendantes précipitent les minéraux métalliques et les minéraux de la gangue, par suite de la chute de température et de pression, dans leurs voies d'accès. Ce sont des fissures ou fentes profondes que parfois, dans les terrains solubles, les solutions se fraient elles-mêmes; ailleurs elles peuvent remplir des cavités préexistantes ou enfin substituer les roches solubles par métasomatose.

Où donc doit-on chercher l'origine des eaux qui se minéralisent dans les parties profondes de l'écorce terrestre? Ce point, à l'époque, fut à l'origine de nombreuses discussions parmi les spécialistes. Là, suivant l'exemple de G. A. Daubré, Pošepný comptait avec la circulation profonde des eaux qui, d'en haut, pénètrent par les pores dans les profondeurs de la terre, puis reviennent en haut enrichies et minéralisées. Toutefois, Daubré — après E. de Beaumont — attira l'attention sur le fait que la principale quantité de vapeur d'eau à l'intérieur de la terre peut provenir de foyers volcaniques et que ces vapeurs peuvent se mêler aux eaux de la circulation profonde. C'est ainsi qu'avec raison Pošepný fit remarquer la connexité des phénomènes volcaniques et des sources thermales qui, d'après lui, indiquent les voies d'accès des eaux minérales.

A cette époque, la différenciation des magmas et en relation avec elle la métallogénèse n'était plutôt que soupçonnée. Le rôle des constituants volatils, des minéralisateurs dégagés du magma, entraînant des constituants métalliques, n'était pas non plus jusqu'alors clairement connu. Pošepný, par exemple, considérait la ségrégation de sulfures dans le magma silicaté par liquation comme chimiquement inexplicable et c'est pourquoi il se montrait sceptique devant cette opinion. Les études pétrographiques et géologiques du Norvégien J. H. L. Vogt appliquées aux problèmes de la métallurgie et publiées en même temps que l'oeuvre principale de Pošepný, *The Genesis of Ore Deposits*, donnèrent toutefois raison à Vogt et non à Pošepný.

Pošepný n'approuvait pas la théorie de la sécrétion latérale, c'est-à-dire du lessivage des roches de la partie supérieure de l'écorce terrestre, défendue comme théorie universelle par Fridolin Sandberger. Cette hypothèse de la sécrétion latérale des éléments disséminés dans les roches encaissantes, en particulier les roches éruptives, fut favorablement accueillie dans les milieux miniers pour sa simplicité et son apparente compréhensibilité. Avec raison, Pošepný souligna que la sécrétion latérale ne

peut dans une large mesure occasionner la concentration de minerais qu'au-dessus du niveau hydrostatique.

Pošepný s'intéressa également aux problèmes de stratigraphie, de géologie régionale, d'hydrologie ainsi qu'à l'histoire de l'industrie minière, à l'archéologie et à d'autres domaines de géologie appliquée. En particulier il s'intéressa à la structure tectonique des gisements de sel en forme de dôme qu'il connut et étudia en Transylvanie et qu'il nomma „*Salinarfächer*“. Il découvrit ainsi véritablement les plis dits diapirs, aujourd'hui si important dans l'interprétation de certaines structures des gisements de pétrole et dans la localisation de quelques masses de roches plutoniques, même si ce terme „*diapir*“ ne fut employé que plus tard par un Roumain d'origine tchèque, le professeur Ludovic Mrazec.

Aucun des géologues d'alors ne connut autant de gisements divers et en autant de pays que Pošepný. Il eut ainsi de grandes possibilités de comparaisons. Dans l'Oural, il étudia les importants gisements aurifères des environs de *Sverdlovsk* (Beresovsk, Miask) et les gisements de l'*Oural méridional*, dans le district de *Katchkar*. Ses figures, par exemple les classiques filons en forme d'échelle (*ladder veins*) en „*bérésites*“, roches filoniennes hydrothermalement transformées, sont cités dans tous les manuels de géologie des gîtes minéraux.

L'oeuvre littéraire de Pošepný est vaste. Il a écrit environ une centaine d'ouvrages scientifiques. C'est à côté d'écrits de moindre envergure, mais d'une importance capitale, toute une série de monographies, dont ressort en particulier la monographie du gisement polymétallique à molybdène de *Rézbánya* (*Baița Bihor* dans le Banat) (Budapest, 1874), puis l'ouvrage sur le gisement plombo-zincifère de *Střibro* en Bohême, dont le minerai s'exploite depuis huit cents ans, l'importante monographie sur l'or dans le district de *Rauris*, dans les *Hohe Tauern*, les monographies sur les gisements de cuivre de Tirol, notamment de *Kitzbühl* et autres dans la région limitrophe entre Salzbourg et Tirol, l'ouvrage sur le gisement déjà cité de *Raibl*, les gisements aurifères de l'Oural, les gisements aurifères historiques de la région tchécomorave et enfin sur le gisement de *Příbram* et la géologie de la région avoisinante. Son oeuvre principale parut en deux forts volumes d'*Archiv für praktische Geologie* à Freiberg en Saxe, le premier an 1880. Le second fut édité après la mort de Pošepný en 1895. Il est regrettable que le troisième volume déjà préparé et qui devait être consacré aux gisements aurifères de Transylvanie n'ait pas été publié. Le spécialiste des mines, l'Autrichien von Ernst, ami de Pošepný, prépara la parution avec la veuve du défunt, mais elle ne fut pas réalisée.

L'étude des gisements de minerais tchèques et moraves a influencé les continuateurs tchèques de l'oeuvre de Pošepný: son adjoint et ensuite son successeur à l'Ecole des mines à Příbram, Adolf Hofmann (1853—1913) qui, après Pošepný, fut l'un des meilleurs connaisseurs des gisements des Alpes; puis le professeur J. L. Barvíř (1863—1952) qui continua l'étude des terrains aurifères de Bohême, en particulier du district minier de Jilové par des méthodes pétrographiques et comme historiographe des mines. Enfin, le professeur František Slavík (1876—1957)

réunit d'une manière complète les points de vue minéralogie, pétrographie et géologie pour l'étude des gîtes minéraux dans notre pays. Très stimulants ont été les travaux de Pošepný concernant le Cambrien de la Bohême centrale et les gisements de Příbram. Ici, il y a plus de cinquante ans, le professeur Radim Kettner (1891) continua l'oeuvre de Pošepný. Et ainsi, grâce à ces maîtres, dont avec reconnaissance nous évoquons la mémoire, nous pouvons suivre l'influence continue exercée par l'oeuvre de Pošepný, le *magnus parens* de la géologie des gîtes minéraux, jusqu'à la plus jeune génération d'hommes de science tchécoslovaques qui étudient des gîtes minéraux du point de vue de la minéralisation postmagmatique et dont les travaux vous aurez la possibilité de suivre dans les prochains jours du Symposium.

Je souhaite à ce congrès: travail fructueux et réussite.

*Проблемы образования
первичной зональности рудных жил,
отдельных месторождений и более
крупных площадей*

*Problems Concerning
the Origin of Primary Zoning in Ore Veins,
Ore Deposits and Larger Units*

**РЕГИОНАЛЬНАЯ И ЛОКАЛЬНАЯ ЭНДОГЕННАЯ РУДНАЯ
ЗОНАЛЬНОСТЬ**

В. И. СМИРНОВ, СССР

REGIONAL AND LOCAL ENDOGENOUS ORE ZONING

V. I. SMIRNOV, U.S.S.R.

Эндогенная рудная зональность различна по масштабам ее проявления — от региональной, на территории складчатых областей, до локальной, в контурах отдельных рудных тел. По этому признаку можно выделить три порядка эндогенной рудной зональности:

1. региональная зональность складчатых областей или зональность рудных поясов;
2. промежуточная зональность на площади рудных узлов или зональность рудных полей;
3. локальная зональность в рамках индивидуальных залежей или зональность рудных тел.

Зональность рудных поясов. Эта зональность проявляется в закономерном чередовании поясов эндогенных месторождений разного состава в поперечном сечении складчатых областей. Она обусловлена последовательным внедрением родоначальных магм различного состава в ходе превращения мобильной геосинклинали в относительно стабильную складчатую область. В соответствии с данными Архангельского (1939), Билибина (1955), Штилле (1940), Шнейдерхена (Schneiderhöhn 1955) и др. в геосинклинальном цикле геологического развития выделяются три стадии: 1. ранняя, отвечающая периоду геосинклинального прогибания, 2. средняя, соответствующая периоду главных фаз складчатости, 3. поздняя, связанная с полным затуханием геосинклинального режима. В течение этих трех стадий геосинклинальной эволюции возникают следующие формации магматических горных пород и ассоциированных с ними типоморфных месторождений (табл. 1).

Последовательно внедряющиеся в ходе геосинклинального развития магматические породы и ассоциированные с ними месторождения занимают в поперечном сечении геосинклинали строго определенные тектонические зоны

Таблица 1

Формации магматических пород и ассоциированных с ними типоморфных эндогенных месторождений по стадиям развития складчатой области

п/№	Формация магматических пород	Типоморфные эндогенные месторождения
Ранняя стадия		
1	Субмаринная вулканогенная спилито-кератофировая и порфирировая	Колчеданные
2	Перидотитовая	Магматические месторождения хромитов, осмия, иридия
3	Габбро-пироксенит-дунитовая	Магматические месторождения титаномагнетитов, платины, палладия
4	Плагиогранит-сиенитовая	Скарновые месторождения железа и меди
Средняя стадия		
5	Гранодиоритовая	Скарновые месторождения цветных и редких металлов
6	Гранитная	Пегматитовые и грейзеновые месторождения олова, вольфрама, лития, бериллия
Поздняя стадия		
7	Малые интрузии разнообразного состава	Различные гидротермальные месторождения
8	Вулканогенная андезитово-дацитовая	Субвулканические гидротермальные месторождения

создавая, в конечном счете, картину региональной металлогенической зональности (В. И. Смирнов 1962).

Примером закономерного размещения формаций магматических пород и эндогенных месторождений по строго определенным тектоническим зонам складчатой области может служить герцинская геосинклиналь Урала, схема эволюции прогибов, воздыманий, магматизма и металлогении которой изображена на рис. 1. Все четыре формации магматических пород ранней стадии герцинской геосинклинали Урала локализовались исключительно в пределах геосинклинальных трогов и ограничивающих их глубинных разломов. Гранитоидные формации средней стадии разместились в межтровоном пространстве. Малые интрузии поздней стадии геосинклинального развития сосредоточились вдоль глубинных разломов, отделяющих трогов от межтровоных зон.

Вторым примером упорядоченного распределения формаций магматических пород и связанных с ними рудных месторождений по тектоническим зонам складчатой области является региональная зональность в пределах

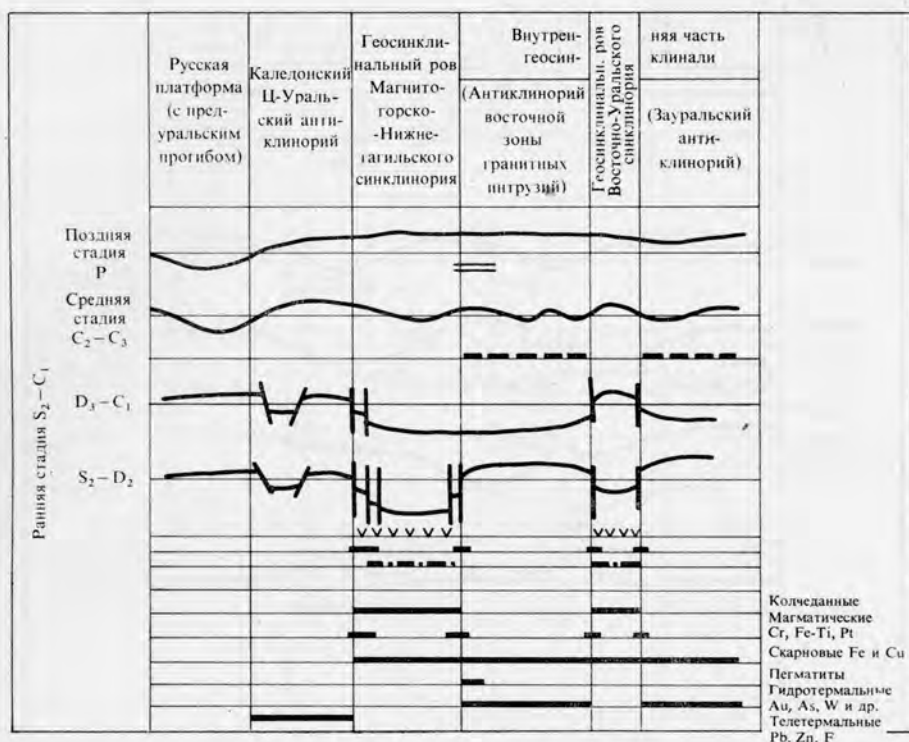


Рис. 1. Схема эволюции Уральской герцинской геосинклинали, её магматизма и металлогении

1 — зоны накопления раннегерцинских вулканогенных пород и формирования связанных с ними колчеданных месторождений, 2 — зоны внедрения раннегерцинских гипербазитов и базитов и формирования связанных с ними магматических месторождений, 3 — зоны внедрения раннегерцинских плагиигранитов и сиенитов и формирования связанных с ними скарновых месторождений руд железа и меди, 4 — зоны внедрения среднегерцинских гранитоидов и формирования связанных с ними скарновых месторождений руд железа, пегматитов и гидротермальных месторождений руд золота, мышьяка, вольфрама, 5 — зоны внедрения позднегерцинских малых интрузий

Зайсанской герциньской геосинклинали Восточного Казахстана, показанная на рис. 2. Ранний магматизм здесь практически отсутствует. Гранодиориты средней стадии заняли периферические зоны, а граниты этой стадии захватили внутреннюю зону осевого поднятия и раму геосинклинали. Малые интрузии поздней стадии разместились исключительно вдоль восточной периферической зоны геосинклинали.

Сводная принципиальная схема формирования металлогенических зон в ходе развития геосинклинали, её магматизма и эндогенного рудообразования, изображена на рис. 3. Предполагается, что различный состав магматических пород и ассоциированных с ними месторождений в рудных поясах складчатых

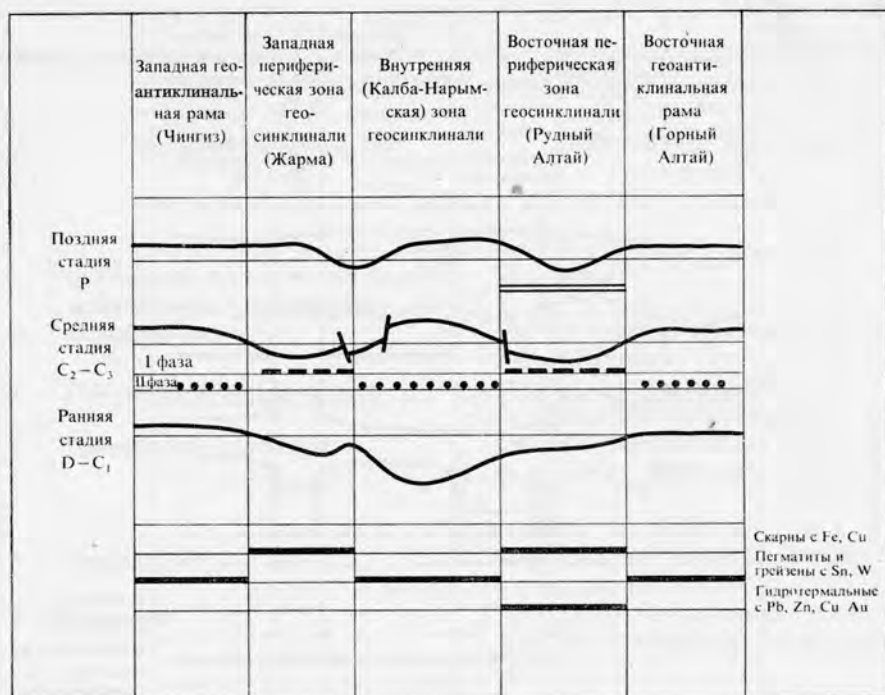


Рис. 2. Схема эволюции Зайсанской герцинской геосинклинали Восточного Казахстана, ее магматизма и металлогении

1 — зоны внедрения Змеиногорских гранитоидов повышенной основности и щелочности и формирования связанных с ними скарновых рудопоявлений железа и меди, 2 — зоны внедрения аляскитовых гранитов Калбинского комплекса и формирования связанных с ними пегматитовых и грейзеновых месторождений руд олова, вольфрама, молибдена, 3 — зона внедрения Рудноалтайской серии малых интрузий порфиров и порфиридов и формирования связанных с ними колчеданных полиметаллических месторождений

областей функционально связан с различной глубиной зарождения первичных магматических очагов (Каюпов 1960, Невский 1959, В. И. Смирнов 1962). По этому признаку могут быть выделены следующие важнейшие рудные пояса, от наиболее к наименее глубокофокусным:

1. пояса перидотитовых и габбро-пироксенитовых ранних геосинклиальных интрузивов с магматическими месторождениями хромитов, платиноидов и титано-магнетитов, вытянутые вдоль глубоко проникающих разломов, ограничивающих тектонические трогги геосинклиального ложа;

2. пояса ранних геосинклиальных субмаринных вулканогенных пород и плагиогранитных интрузий с колчеданными и скарновыми месторождениями железа и меди, выполняющие тектонические трогги;

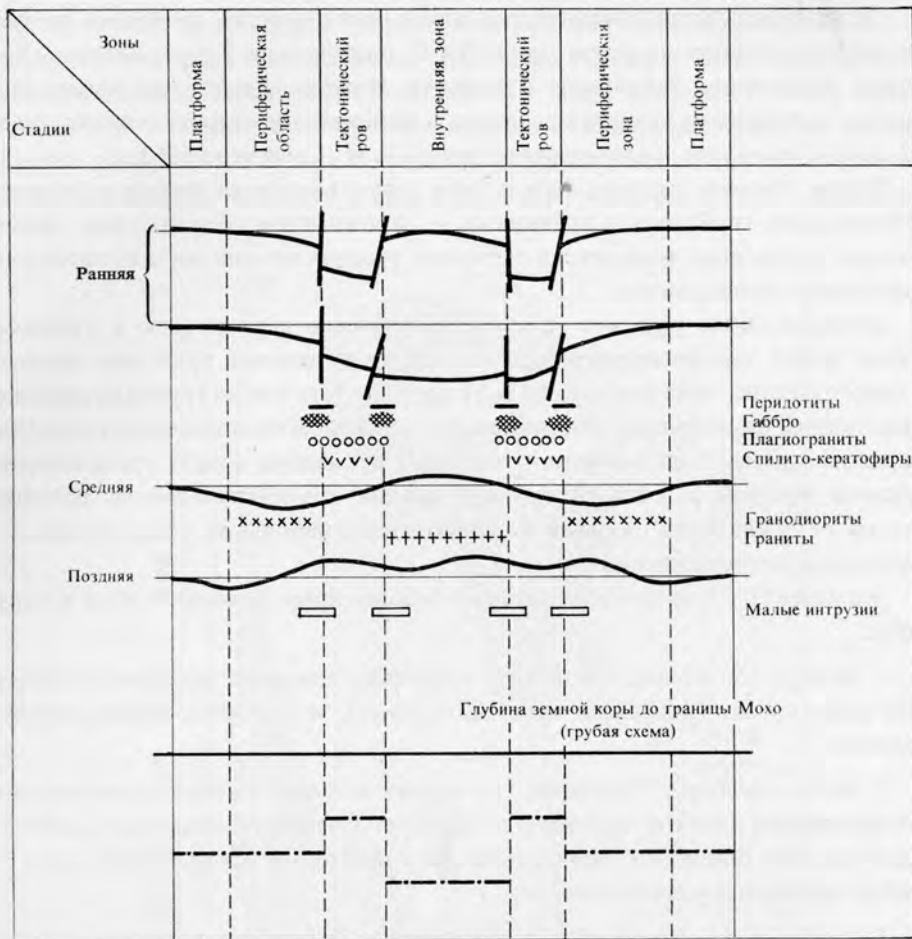


Рис. 3. Принципиальная схема формирования металлогенической зональности в процессе превращения геосинклинали в складчатую область

3. пояса периферических частей геосинклиналей, интродуцированные в среднюю стадию геосинклинали развития гранодиоритами с типоморфными для них скарновыми месторождениями руд цветных и редких металлов;

4. пояса внутренних частей геосинклиналей, интродуцированные в ту же стадию аляскистыми гранитами с типоморфными для них пегматитовыми, грейзеновыми и кварцевыми месторождениями редких металлов.

Глубина вероятного зарождения различных рудоносных магматических комплексов не абсолютна, а относительна к границе Мохоровичича, уровень которой существенно колеблется для разных тектонических зон геосинклиналей (см. нижнюю часть рис. 3).

Описываемая металлогеническая зональность хорошо проявлена во всех складчатых областях на территории СССР, особенно на Урале, Кавказе, Восточном Казахстане, Забайкалье и Дальнем Востоке. Всюду она весьма контрастна, а степень ее развития различна в зависимости от типа геосинклинали и полноты эволюции геологического цикла (В. И. Смирнов 1962).

Таким образом, рудная зональность первого порядка весьма контрастна и обусловлена глубинными причинами — зарождением обособленных магматических рудоносных комплексов на разных уровнях земной коры и, возможно, подкорового пространства.

Зональность рудных полей. Первичная зональность в границах рудных полей определяется сменой минерального состава руды при переходе от одного рудного тела или группы тел к другому телу или их группе на площади с эндогенным оруденением, объединяемым единством геологической структуры и происхождения. Она особенно отчетливо проявлена вокруг гранитоидных массивов средней и отчасти поздней стадии геосинклинали развития и этому ее проявлению посвящены классические работы из области геологии эндогенных месторождений.

Эммонс (1927) привел следующие наиболее яркие примеры такой зональности:

1. Корнуол в Англии, где вокруг гранитных массивов зонально распределены жилы олова, вольфрама, висмута, мышьяка, меди, цинка, свинца, серебра и сурьмы;

2. северо-западная Тасмания, где вблизи штоков гранитов расположены месторождения олова с примесью вольфрама и висмута, несколько далее — медно-цинково-свинцовые месторождения с примесью олова, а еще далее — серебро-свинцовые месторождения;

3. южная часть Аппалачских гор в Америке, в которых вокруг гранитных массивов последовательно размещаются рудные зоны золота с примесью олова, меди, марганца, цинка и свинца, барита;

4. Тинтик в США, где к северу от монзонитового штока описан зональный ряд месторождений, включающий последовательно медь и мышьяк, медь, свинец и серебро;

5. Уайт Пайн в США, где в сторону от гранодиоритового штока отходят зоны медного, свинцового и серебряного оруденения;

6. поле гранитного штока Рамберг в Гарце, где намечаются четыре последовательные зоны: медно-мышьяково-висмутово-вольфрамово-плавиковая, свинцово-цинковая, сидеритовая и антимонитовая.

Известны и другие многочисленные примеры зональности рудных полей.

На территории Советского Союза такая зональность установлена на Кавказе, в Казахстане, в Средней Азии, а также в некоторых районах Сибири.

Автор изучал зональность рудного поля, расположенного вокруг одного из палеозойских гранитных массивов Таласского Алатау в Северном Тянь-Шане. Этот гранитный массив имеет размер 14×9 км, прорывает толщу сланцев, песчаников и известняков протерозойского и нижнепалеозойского возраста, полого погружаясь под них к югу. Его окружают шесть последовательно, по мере удаления от контакта с гранитами, сменяющихся зон: 1. гранато-везу-

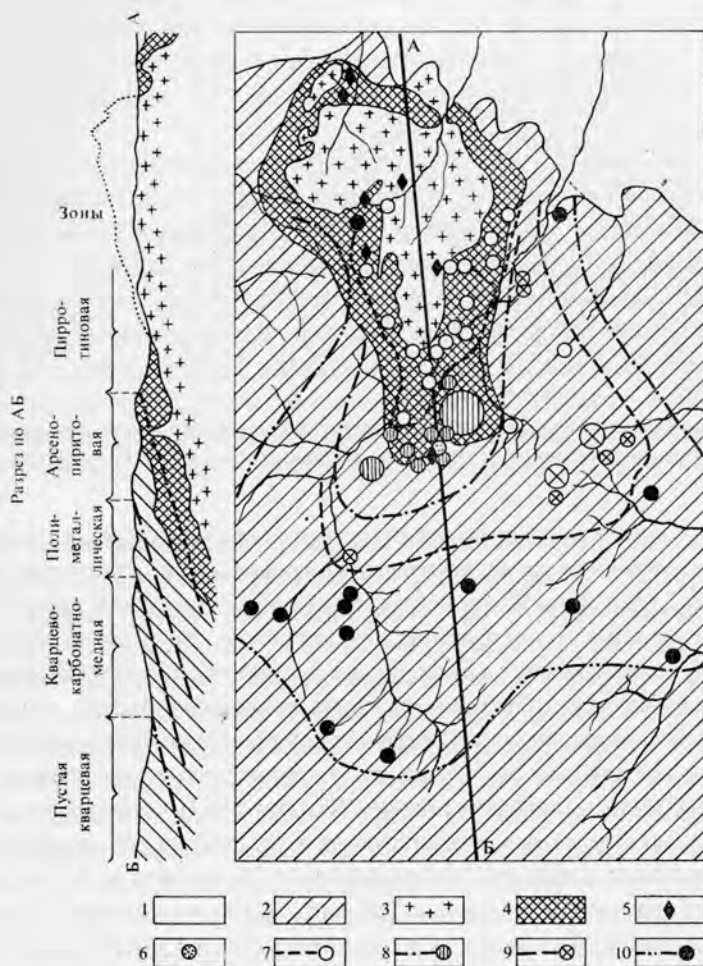


Рис. 4. Зональное размещение месторождений вокруг гранитного массива

1 — третичные и четвертичные отложения, 2 — нижнепалеозойские породы, 3 — граниты, 4 — роговики, 5 — пегматитовые жилы, 6 — везувиано-гранатовые скарны с шеелитом, молибденитом, арсенопиритом и висмутином, 7 — пирротино-халькопиритовые, пирротиновые и халькопиритовые жилы, 8 — арсенопиритовые жилы, 9 — полиметаллические (свинцово-цинковые) жилы, 10 — кварцево-карбонатные жилы с халькопиритом и галенитом

виановые скарны с молибденитом, висмутином, арсенопиритом, 2. пирротиновые жилы с арсенопиритом и халькопиритом, 3. арсенопиритовые метасоматические залежи, 4. галенито-сфалеритовые залежи, 5. кварцево-карбонатные жилы с галенитом и сфалеритом, 6. кварцевые жилы (рис. 4).

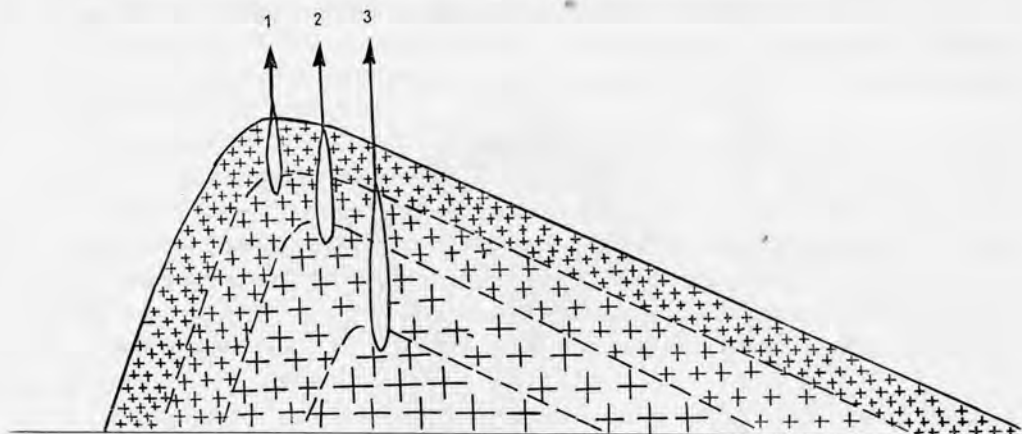


Рис. 5. Схема смещения рудных зон в сторону пологой кровли гранитного массива при последовательном отделении рудоносных растворов меняющегося состава по мере его остывания

Для зональности рудных полей отмечаются две характерные особенности. Во-первых, достаточно резкие, контрастные границы зон, хотя в составе руды и могут быть „транзитные“ элементы, проходящие из одной зоны в другую и свидетельствующие о их генетическом единстве. Во-вторых, удивительно выдержанный эксцентриситет в размещении рудных зон, заключающийся в том, что они во всех случаях опоясывают не весь гранитный массив, а смещаются и расширяются в направлении его пологой кровли. Эти особенности зонального строения рудных полей можно объяснить, если признать пульсационную (С. С. Смирнов 1937) или полиасцендентную (Kutina 1957) природу зональности. В этом случае, по мере остывания интрузива и утолщения его периферического панциря, эпицентры концентрации рудоносных растворов и их прорыва по тектоническим трещинам в породы кровли будут периодически смещаться в сторону пологой кровли массива и обуславливать эксцентрический характер в размещении рудных зон разного состава вокруг гранитного массива (рис. 5).

Таким образом, промежуточная зональность рудных полей достаточно контрастна, определяется процессами обособления рудообразующих веществ на уровне застывания родоначальных интрузивов и по своему характеру относится к категории стадийной (пульсационной, полиасцендентной).

Зональность рудных тел. Эндогенная или первичная зональность рудных тел определяется закономерным изменением минерального и связан-

ного с ним химического состава по мощности, простиранию и падению рудных залежей. Выделяются два типа первичной зональности гидротермальных рудных тел: стадийная и фациальная (В. И. Смирнов 1960).

Стадийная (пульсационная, полиасцендентная) зональность обусловлена последовательным отщеплением от родоначального магматического очага рудоносных растворов меняющегося состава и соответствующим последовательным отложением руд разного состава. Такая зональность может проявиться только в месторождениях, формирующихся в несколько стадий минералоаккумуляции. Для нее намечены три разновидности зональности: повторных тектонических разрывов, тектонического раскрытия и внутрирудного метасоматоза.

Зональность повторных тектонических разрывов обуславливается перманентным приоткрыванием рудной полости в результате последовательных тектонических деформаций и выполнением этой полости новыми порциями минерального вещества меняющегося состава. Примеры ее многочисленны. Для месторождений Советского Союза она описана для ряда золотых жил Сибири, для свинцово-цинковых месторождений Кавказа, для вольфрамово-оловянных месторождений Казахстана и др. Очень интересная зональность повторных тектонических разрывов описана Кутиной (Kutina 1957) для свинцово-цинковых жил Пршибрама в Чехословакии, а Бауманном (Baumann 1958) для свинцово-цинковых жил Фрейберга в Германской Демократической Республике.

Зональность тектонического раскрытия возникает при заполнении медленно раскрывающейся или сужающейся тектонической полости последовательной серией минеральных комплексов, принадлежащих сменяющимся стадиям рудного процесса. Выполнение такой плавно „растущей“ и раскрывающейся или сужающейся трещины рудой все нового и нового состава приводит к зональному сложению рудных жил. Примером зональности постепенно раскрывающихся тектонических полостей могут служить жилы оловянных руд Дальнего Востока в СССР. Центральная часть этих жил сложена богатой кварцево-касситеритовой массой первой стадии рудообразования, далее следует зона пирит-пирротиновых руд второй стадии, затем зона свинцово-цинковых руд с тонкозернистым касситеритом третьей стадии, а периферическая часть жил сложена кварцево-карбонатным материалом последней, четвертой стадии рудообразования, формирующим „карбонатный чехол“. Примером зональности сужающихся тектонических трещин могут служить некоторые золоторудные жилы Алдана. В них безрудный кварц первой стадии выполнил протяженную полость жильной трещины. Минеральный комплекс второй стадии заполнил уже суженную часть жилы по ее простиранию. Продуктивный рудный комплекс третьей стадии отложился в еще более суженной центральной части жилы, создав золотоносную сердцевину ее.

Зональность внутрирудного метасоматоза развивается в связи с выносом

и переотложением по периферии рудных тел растворами поздних стадий рудообразования вещества, отложившегося на более ранних стадиях этого же процесса. Такое явление отмечается для ряда гидротермальных месторождений, многостадийных по условиям своего образования. Они, в частности, описаны для вольфрамовых жил Забайкалья в СССР и для жил пятиэлементной формации Рудных гор как в Германской Демократической Республике, так и в Чехословакии. В последнем случае на пятой, заключительной, стадии рудообразования происходило замещение кварцем ранее отложившихся карбонатов, флюорита, барита и арсенидов, отгон и переотложение их вещества в верхних частях и по периферии рудных жил.

Фациальная (отложения, моноасцендентная) зональность связана с изменением геологических и физико-химических условий циркуляции рудоносных растворов на путях их продвижения, с последовательным отложением минеральных комплексов, характеризующихся различным соотношением рудообразующих минералов от одной зоны к другой. Для нее также возможно выделение трех разновидностей зональности: состава пород, фильтрации и отложения.

Зональность, обусловленная изменением состава пород пересекаемых жильной трещиной, связана с различным воздействием этих пород на избирательное рудоотложение. Она хорошо изучена для многих медных, свинцово-цинковых, вольфрамовых, урановых и других месторождений СССР, США, Франции, Германии и других стран.

Фильтрационная зональность широко распространена среди метасоматических месторождений. Она обуславливается различной степенью подвижности соединений различных металлов при их фильтрации, в том числе и диффузионной, через толщи горных пород, прилегающих к рудоподводящим каналам. При этом соединения различных металлов, располагаясь на разном расстоянии от этих каналов, образуют зонально построенные рудные тела. Таково строение многих скарновых месторождений, изученных Коржинским и его группой (1951). Этим же объясняется зональность ртутно-сурьмяных месторождений Средней Азии и медно-цинковых колчеданных месторождений Урала в СССР.

Зональность отложения определяется изменением взаимосвязанных физико-химических параметров, регулирующих выпадение рудообразующих минералов из рудоносных растворов. Она определяется изменением температуры, давления, режима кислорода, углекислоты, серы и др. элементов, последовательным распадом комплексных ионов, кислотно-щелочной дифференциацией и пр. причинами на путях движения восходящих гидротермальных растворов. Подробно эти причины рассмотрены в известных работах Бетехтина (1953), Коржинского (1951), Парка (1959) и других исследователей.

Стадийная зональность рудных тел достаточно контрастна, фациальная же зональность характеризуется плавной сменой минеральных комплексов,

не имеющих контрастных границ и отличающихся, в основном, постепенным изменением соотношения рудообразующих минералов от зоны к зоне.

Таким образом, зональность рудных тел имеет двойственную природу. Она связана как с изменением условий отделения рудообразующих веществ на уровне родоначального очага, так и с изменением условий рудоотложения в кровле его, на уровне формирования рудных залежей.

Закключение. Все вышеизложенное о региональной и локальной эндогенной рудной зональности можно свести в следующую таблицу (таблица 2).

Таблица 2
Региональная и локальная первичная рудная зональность

Группа зональности	Уровень возникновения	Степень контрастности
Региональных рудных поясов	Глубинные зоны земной коры и подкорового пространства	Весьма контрастная
Рудных полей	Внутренние зоны родоначальных интрузивов в верхних зонах земной коры	Контрастная
Рудных тел	Внутренние части родоначальных интрузивов и места формирования рудных залежей в верхних и приповерхностных зонах земной коры	От контрастной до слабо и совсем неконтрастной

Из изложенного следует, что по мере перехода от региональной зональности складчатых систем, через зональность рудных полей, к зональности рудных тел, меняется источник зональности и уменьшается глубина возникновения его — от сверхглубокого уровня земной коры и подкоровой оболочки до приповерхностной части земли, при одновременном сглаживании контрастности рудной зональности.

*Кафедра полезных ископаемых
Московский государственный университет
Москва*

Литература

- Архангельский, А. Д. (1939): О некоторых спорных вопросах тектонической терминологии и тектоники. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 1.
Бетехтин, А. Г. (1953): Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В. кн. „Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях“, Изд. Акад. наук СССР.

- Билибин, Ю. А. (1955): *Металлогенические провинции и металлогенические эпохи.* — Госгеолтехиздат, Москва.
- Каюпов, А. К. (1960): К вопросу о причинах зонального проявления эндогенного оруденения на Алтае. — В кн. „Основные идеи Н. Г. Кассина в геологии Казахстана“, Акад. наук КазССР, Алма-Ата.
- Коржинский, Д. С. (1951): Инфильтрационная метасоматическая зональность и образование жил. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 6.
- Невский, В. А. (1959): Особенности внутреннего строения, минерализации и истории развития разломов некоторых рудных районов Средней Азии. — Библиотека Научно-Технического Горного общ., вып. 6.
- Парк, Ч. (1959): Теория зональности рудных месторождений. — В кн. „Проблемы рудных месторождений“, перев. с англ., Изд. иностр. лит., Москва.
- Смирнов, В. И. (1960): Типы гипогенной зональности гидротермальных рудных тел. — Межд. геол. конгр., XXI сессия, доклады советских геологов, Проблема 16, Копенгаген.
- (1962): Металлогения геосинклиналей. — В кн. „Закономерности размещения полезных ископаемых“, вып. V, Изд. Акад. наук СССР, Москва.
- Смирнов, С. С. (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 6.
- Baumann, L. (1958): *Tektonik und Genesis der Erzlagerstätte von Freiberg.* — Freiburger Forschungsh., S 46, Berlin.
- Emmons, W. H. (1927): Relation of metalliferous lode systems to igneous intrusives. — Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 74, 29–70.
- Kutina, J. (1957): The zonal theory of ore deposits. — Econ. Geol. 52, 316–319.
- Schneiderhöhn, H. (1955): *Erzlagerstätten, Kurzvorlesungen zur Einführung und zur Wiederholung.* Jena.
- Stille, H. (1940): *Einführung besonders in Pan Amerikas.* Berlin.

THE CONCEPT OF MONOASCENDENT AND POLYASCENDENT ZONING

JAN KUTINA, CZECHOSLOVAKIA

ПОНЯТИЕ МОНОАСЦЕНДЕНТНОЙ И ПОЛИАСЦЕНДЕНТНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

ЯН КУТИНА, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

In 1937 S. S. Smirnov published his well-known "pulsation theory" in which he generalized the importance of the interrupted ascent of fluids for the origin of zoning of ore deposits and ore fields, in dependence on the pulsation activity of the ore-giving basin and in connection with the multiple renewal of the formation of fissures or of the reopening of already previously existing fissures. Smirnov placed the origin of the new portions of solutions, which played their minerogenetic part in the formation of the deposits, straight into the magmatic chamber.

The rich discussion which originated in the scientific literature after the publication of Smirnov's study representing a counterpart to the well-known ideas of Emmons (1924, 1927, 1933, 1936) is contained in the comprehensive report on the question of zoning presented at the Symposium (Kutina 1965).

Here, it should only be mentioned that the definition of the terms *monoascendent* and *polyascendent* in the form introduced by Kutina in 1957 did not imply the requirement that each portion of fluids which played a minerogenetic part in the formation of a deposit should be necessarily considered as a new portion originating from the very magmatic chamber itself.

In order to understand more closely the question of *monoascension* and *polyascension*, it is necessary to realize the following fact:

The distance between the source of the ore-bearing solutions and the ore deposit in which we study the opening of fissures is, as a rule, several times or many times larger than the vertical extension of the accessible part of the deposit.

Even if the products of some mineralization stage manifest themselves as belonging to independent infilling periods or periods of introduction¹ within the whole range from the uppermost to the lowermost horizons, we make a great extrapolation if supposing that they belong to independent periods of introduction already from the very source of the ore-bearing solutions — supposedly magmatic. This supposition is usually supported by yet other criteria, especially the difference in the mineralogical and chemical composition of the products of the preceding mineralization stage

¹ Die Zufuhrperiode (Kutina 1955).

(cf. e.g. Badalov 1963). This difference may sometimes be very substantial, sometimes less substantial. The mechanical disruption of relatively older products before the appearance of a younger mineralization stage (such as crushing, intersecting etc.) is sometimes also very well-marked, in other cases less well-marked or only slightly marked. In some deposits the interruption took place only several times and the renewal of the ascent of solutions and the boundary between the mineralization stages are well-marked; in some ore veins, however, there a multiple reopening of the fissures in the course of their development took place and consequently many infilling periods (in the sense of Kutina 1955, 1963) existed. In this case it is difficult to decide how many mineralization stages are to be distinguished. In such cases it is possible to prove after a detailed research with certainty that during the deposition of a mineral the fissure was filled at a certain place, then it reopened and filled again; the process may have repeated itself several times, while at another place of the same ore vein the same mineral was deposited uninterruptedly in a more open space of the fissure. In one place we have thus, for example, three bands of the mineral A as products of three infilling periods, while at another place the mineral A was deposited only within one infilling period. In places, where in the case of mineral A we find products of three infilling periods, it is quite clear that it was not the case of portions of solutions independently separating from the magma, but only a case of *local polyascension*. In this case, the ascent of the solutions during the formation of mineral A was monoascendent from the point of view of the whole deposit, but in some parts it became polyascendent as a result of the above-stated causes.

Such fully regular processes may be observed at different scales ranging from microscopic dimensions (where they can be detected in polished sections) to dimensions of the order of metres, and finally to dimensions of one hundred and more metres. The question is whether such phenomena may be supposed to exist at a yet larger scale, exceeding the size of the parts of ore bodies accessible to us. If it really is so, then it might mean that some cases of polyascendent zoning in the deposits may represent only local polyascension with respect to the whole, much more extensive monoascendent ascent proceeding at a scale much exceeding that of the deposit under investigation.

This consideration is by no means meant as a generalization by which I would exclude any pulsation activity of the magmatic chamber or of the consolidating magmatic body, as was substantiated by S. S. Smirnov (1937) and as is being newly explained by V. I. Smirnov (1963). I only wish to emphasize that *not all mineralization stages need represent independent ascents as far as from the magmatic chamber*.

This problem was undoubtedly felt by many authors who published their contributions in the Symposium Volume 1. Thus, for example Garnett (1963) in his paper "Local Mineral Zoning in Geevor Tin Mine, Cornwall" does not extend his discussion on polyascension beyond the limits of the investigated deposit. But in the discussion of zoning in Cornwall he quotes Cronshaw's (1921) opinion by stating "that the ore fluids of the individual phases were considered to have differed considerably

in composition owing to the progressive differentiation of the ore fluid at its source". Further, he cites Weston-Dunn's (1923) opinion who "preferred to explain the vertical and lateral mineral zoning by the differentiation of the ore fluid during its ascent of the lodes" and finally, he quotes Webb (1947) who suggested that "not only was the ore fluid at any time undergoing extramagmatic differentiation during the course of its ascent up to the lode fissure, but also that the ore-forming fluid leaving the source was not identical throughout the period of lode formation".

Some authors presented rather convincing criteria in the Symposium Volume I justifying their view that the new portions of solutions have to be derived from the magmatic source itself²; many authors did not express their views on this question, and with some it was clearly a case of local polyascension.

As a whole, I suppose that it would not be correct to restrict the extent of the term "*polyascension*" and the corresponding expression "*polyascendent zoning*" only to cases of an undoubtedly interrupted import from the magma itself. I recommend to retain the terms "*monoascension*" and "*polyascension*" for the description and explanation of phenomena at any scale, and thus to make them serve in the discussion of most varied problems in the study of ore deposits. It must, of course, be required from the author always to state the extent of monoascension and polyascension which he has in mind.

I shall give one instance from the detailed study of polyascension in Příbram.

During the formation of the Příbram ore veins a multiple interrupted ascent of solutions caused by interrupted reopening of fissures took place. The repeated reopening and filling of the fissures in the same places had several causes, two of which can be ascertained directly in the area of the deposit itself. They are as follows:

(a) The presence of pre-ore diabase dykes which served as supply channels to even relatively younger ore-bearing fluids from great depths. This connection has already been emphasized in the work of many authors studying the Příbram ore district, especially by Kettner (1917).

(b) The second cause was the tectonic action bringing about movements of rock blocks along uneven fissures in which the ore veins were being formed.

The significance of this process for the opening of fissures and thus also for the origin of the vein filling has been discussed in detail in scientific literature (see e.g. the well-known study by McKinstry (1941), Soviet studies cited, for example, in the book by Voffson and collaborators (1960), a.o.).

In scientific literature this process is often represented by a sketch which we find in figure 1a and 1b in the modification used by me for the stretches of the Příbram ore veins studied. The movements of the rock blocks in the course of the formation of the Příbram veins repeated themselves several times, so that subsequent block shifts gradually gave rise to new spaces for the ascent of younger portions of fluids, and thus also for the rise of a polyascendent band filling (fig. 1c).

² New portions of solutions originating in the magmatic source are considered e.g. by Ontoev (1963).

A concrete example from the Main Vojtěch Vein is given in figure 2. Here the vein filling consists of bands A, B, and C separated from each other by tectonic boundaries (β). The latter are slickensides with flat-crushed remnants of the surrounding chloritized rock, bearing clearly discernible striation as evidence of shifts proceeding along these walls. Bands A and B are formed by siderite penetrated by younger quartz not marked in figure 2, which partially metasomatically replaces siderite, and with

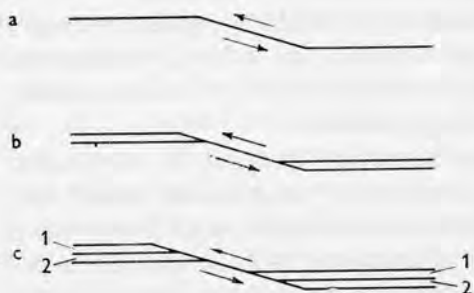


Fig. 1. Mechanism of gradual opening of a fissure due to shifts of rock blocks along an uneven fracture. A sketch compiled according to a situation common in the main ore veins at Příbram—Březové Hory

the introduction of which the origin of ZnS of the II generation and of a small amount of Cu-ore also replacing siderite is associated. Band C is constituted by calcite which frequently also fills cracks in siderite, cements the fragments of siderite in places where it is crushed, fills up cracks in siderite band B, and — what is especially typical — penetrates along the boundary of band A and band B in such places where it was moderately opened.

Very characteristic for the filling as a whole is the lenticular wedging out of bands A and B in the southward direction corresponding to the similar termination of the bands as in figure 1 b, c, and furthermore the lenticular wedging out of the calcite band in the opposite direction than is that of the siderite bands.

Without excluding in advance the possibility of movements even along other directions, in place shown in figure 2 distinct striations indicating movement in

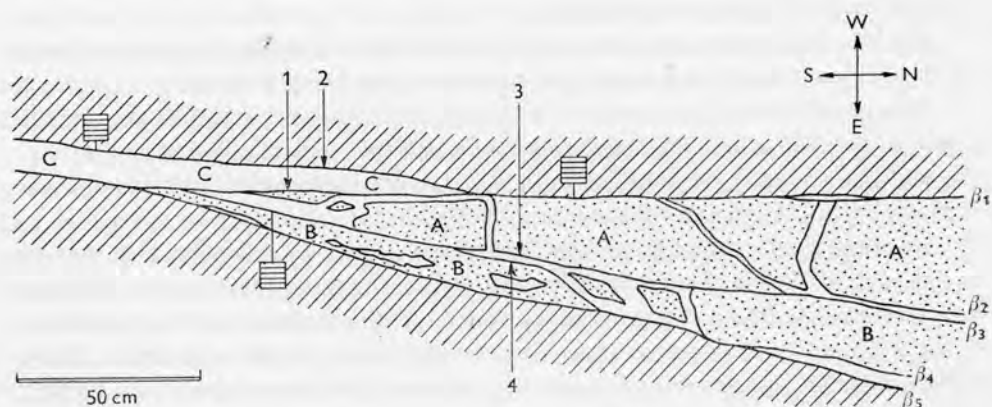


Fig. 2. Example of a polyascendent vein filling (explanation in the text). Příbram, Main Vojtěch Vein at the 39th level of Anna mine (southern field)

a practically horizontal north-southern direction have been preserved (see the striation direction schematically marked at three places of figure 2; at places designated 1, 2, 3 and 4 in figure 2 at least slickensides were clearly discernible).

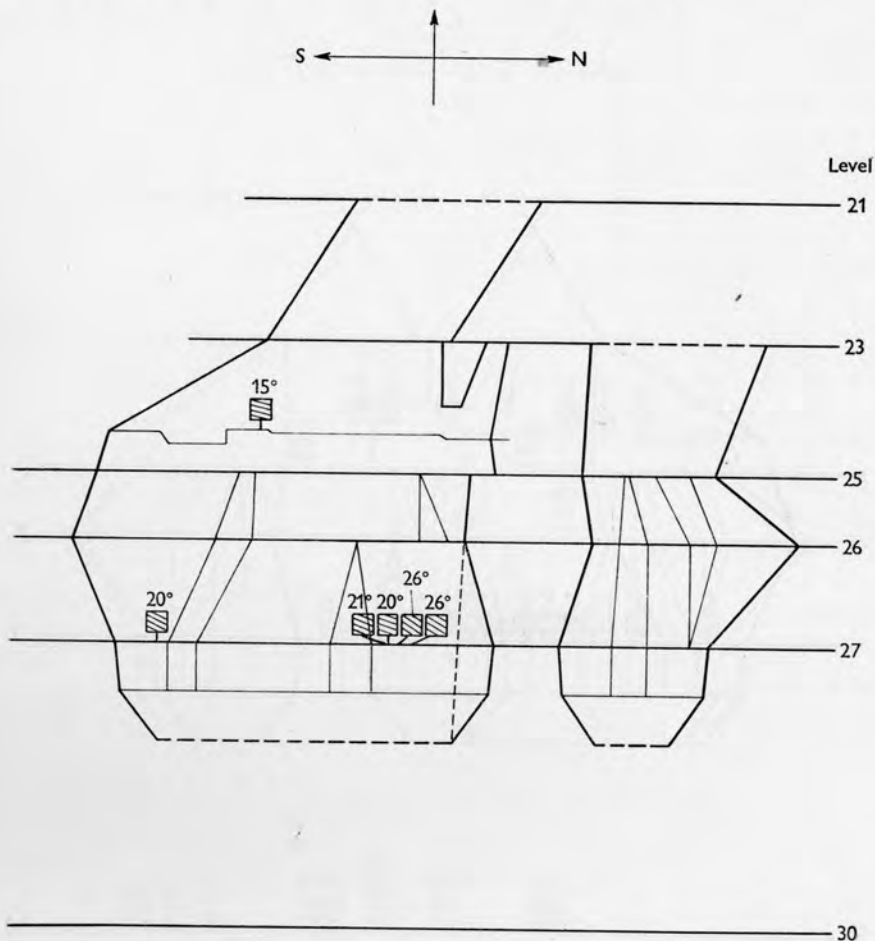


Fig. 3. Result of measurements of the striation directions in the area of two ore shoots and barren stretches of the Ševčínská Vein in Příbram (southern field of Vojtěch mine). Longitudinal section. A system of very coarse, mostly faintly marked striation with deep or shallow but wide beds

Thus, in this place we have a polyascendent filling which arose by a threefold reopening of the fissure caused by shifts along the uneven fissure; in the rise of the filling three periods of introduction (infilling periods) took part. During the first two periods siderite bands A and B in a hitherto unestablished sequence originated, followed by the calcite band C. If we consider, moreover, the partial replacement of siderite by quartz, the II generation sphalerite and Cu-minerals, both the latter

belonging to the same period of introduction, this being a replacement younger than the siderite bands and older than the calcite band, we have a case of products of four periods of introduction.

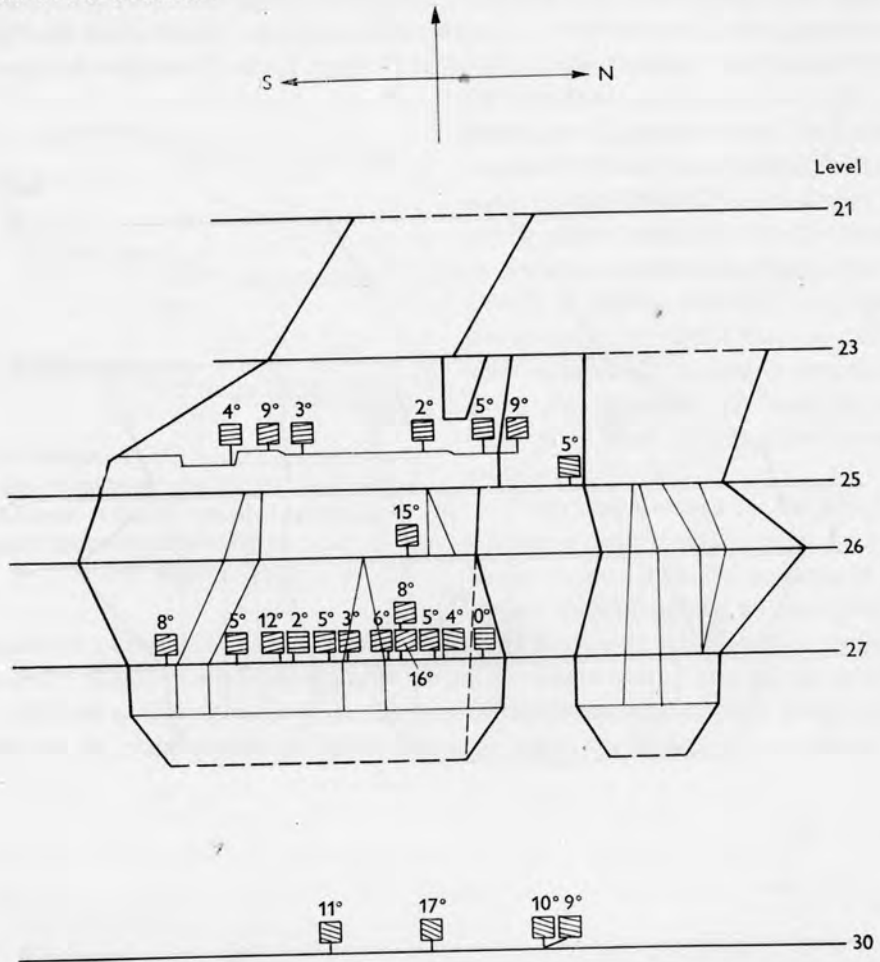


Fig. 4. Result of measurements of the striation directions in the area of two ore shoots and barren stretches of the Ševčinská Vein in Příbram (southern field of Vojtěch mine). Longitudinal section. A system of sharp, mostly rather fine striation appearing in tectonically slickensided and chloritized lateral walls ("horizontal system of striation")

The opening of fissures by shifts along uneven fissures can be studied in detail also at a much larger scale. Already in 1948 Emmons demonstrated very well the importance of this process in the course of the formation of ore shoots in some veins, and a number of scientists have brought further instances of the process. Up till now, however, I have not yet found in the literature an instance documenting this process by the results of a systematic study of the direction of the striation on the lateral walls

of fissures. Figure 3 shows a vertical section of two ore shoots of the Ševčín Vein at Příbram plotted as profitable economic blocks. I have established altogether 3 systems of striation in the lateral walls.

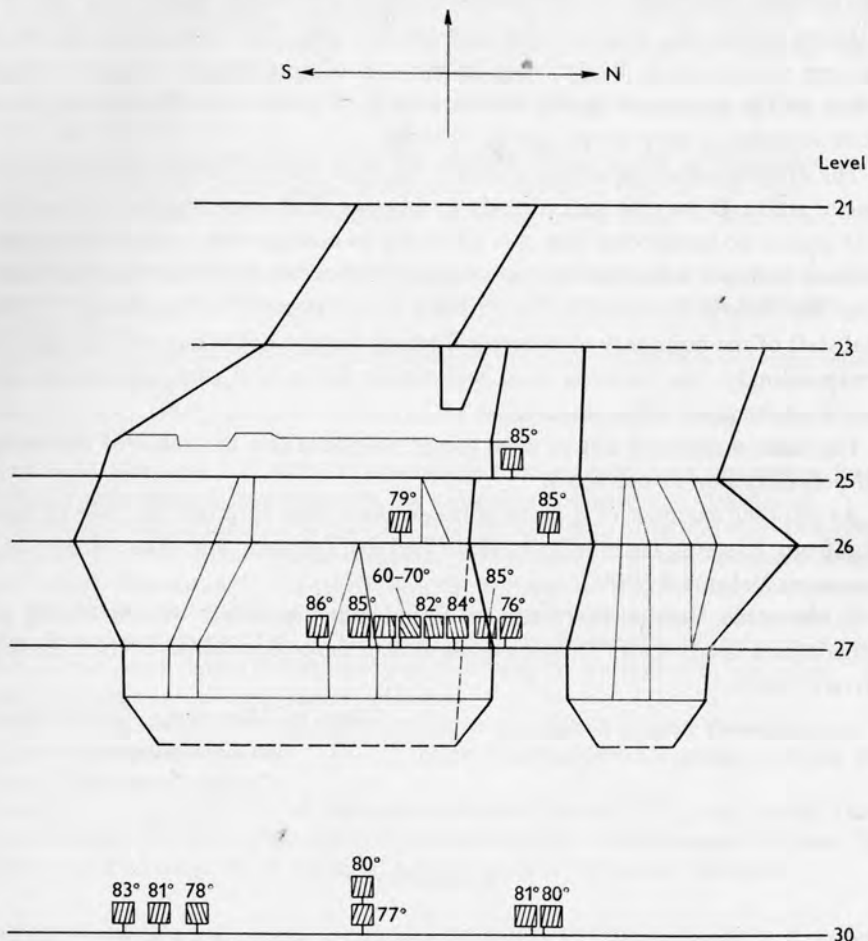


Fig. 5. Result of measurements of the striation directions in the area of two ore shoots and barren stretches of the Ševčín Vein in Příbram (southern field of Vojtěch mine). Longitudinal section. A system of very fine striation in the tectonic clay covering in places the slickensided lateral walls ("vertical system of striation")

1. A system of very coarse, mostly faintly marked striation with deep or shallow but wide beds.
2. A system of sharp, mostly rather fine striation appearing in tectonically slickensided and chloritized lateral walls which we shall designate as the "horizontal system of striation".
3. A system of very fine striation in the tectonic clay covering in places the

slickensided lateral walls which we shall designate as the "vertical system of striation".

The following three figures (figs. 3, 4, 5) represent the result of measurements of the striation directions of all the three categories in several horizons of one of the ore shoots and in the neighbouring unprofitable area. The vein strikes in the area of the ore shoots mostly 0—10° east. In the area of unprofitable or barren stretches the vein or the unopened fissure strikes mostly 15°—20° east. The dip of the vein in both stretches is very steep, mostly 75°—90°.

The orientation of the striation within the three systems stated above will require a special study. It may be said already in advance that some regularities exist here.

It should be mentioned that it is advisable to combine the study of the striation directions with yet other criteria indicating the movement of blocks along fissures. E.g. in the North-Western Vein in Příbram it was possible to ascertain a 3 m horizontal shift of the boundary of a steeply dipping diabase dyke transected by that vein. Correspondingly, the striation here was nearly horizontal one, dipping by about 12°—14° in the plane of the fissure.

The facts mentioned above were meant to give a few instances of the study of local polyascension in ore veins.

As another example of a local polyascension may be given the case of fluorite filling from Eastern Transbaikalia described by Ivanova and Kormilitsyn in the Symposium Volume 1 (1963).

In the same Volume there can be found many instances demonstrating polyascension on a larger scale. They are dealt with in the comprehensive report on zoning (Kutina 1965).

*Dept. of Mineralogy, Geochemistry
and Crystallography
Charles University
Prague*

References

- Badalov, S. T. [Бадалов, С. Т.] (1963): Минералого-геохимические критерии стадийности эндогенного оруденения. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 145—148. (Mineralogical-geochemical criteria for the development of endogenous metallization in stages. — Probl. Postmagm. Dep.).
- Emmons, W. H. (1924): Primary downward changes in ore deposits. — Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 70, 954—992.
- (1927): Relations of metalliferous lode systems to igneous intrusives. — Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 74, 29—70.
- (1933): On the mechanism of the deposition of certain metalliferous lode systems associated with granitic batholithes. — Ore deposits of the Western States (Lindgren Vol.) 327—349. New York.
- (1936): Hypogene zoning in metalliferous lodes. — Int. geol. Congr. XVI. Sess. 1, 417—432.
- (1948): Certain ore shoots on warped fault planes. — Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 58—81.

- Garnett, R. H. T. (1963): Local mineral zoning in Geevor Tin Mine, Cornwall. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 91—96.
- Ivanova, A. A. - Kormilitsyn, V. S. [Иванова, А. А. - Кормилицын, В. С.] (1963): О механизме образования некоторых рудных жил на примере Калангуйского флюоритового месторождения. (Восточное Забайкалье). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 163—165. (On the formation mechanism of some ore veins as shown by the Kalangui fluorite deposit (Eastern Transbaikalia). — *Probl. Postmagm. Dep.*).
- Kettner, R. (1918): Nový geologický profil příbramskými doly a příbramským okolím. — *Sbor. Čes. spol. zeměvěd.* 24, 1—9.
- Kutina, J. (1955): Genetische Diskussion der Makrotexturen bei der geochemischen Untersuchung des Adalbert-Hauptganges in Příbram. — *Chemie d. Erde* 17, 241—323.
- (1957): A contribution to the classification of zoning in ore veins. — *Acta Univ. Carol. Praga (Geol.)* No. 3, 197—225.
- (1963): The distinguishing of the monoascendent and polyascendent origin of associated minerals in the study of the zoning of the Příbram ore veins. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 200—206.
- (1965): Problems of the origin of primary zoning in ore veins, ore deposits and larger units. — *Probl. Postmagm. Dep. 2*.
- McKinstry, H. E. (1941): Structural control of ore deposition in fissure veins. — *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*
- Ontoev, D. O. [Онтоев, Д. О.] (1963): О соотношении различных типов гипогенной зональности в некоторых редкометалльных месторождениях Восточного Забайкалья. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 212—216. (On the correlation of various types of hypogene zoning in some rare-metal deposits of Eastern Transbaikalia. — *Probl. Postmagm. Dep.*).
- Smirnov, S. S. [Смирнов, С. С.] (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — *Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 6. По перепечатке в книге „Академик Смирнов, Избранные труды“ 134—143, Москва 1955.* (On the question of zoning in ore deposits. — *Izv. Akad. nauk U.S.S.R., ser. geol.* According to the reprint in the volume “Academician Smirnov, Collected papers” Moscow).
- Smirnov, V. I. [Смирнов, В. И.] (1963): Порядок эндогенной рудной зональности. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 62—68. (Order of endogenous ore zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.*).
- Volfson, F. I. - Lukin, L. I. et al. [Вольфсон, Ф. И. - Лукин, Л. И. и др.] (1960): Основные вопросы и методы изучения структур рудных полей и месторождений. Москва. (Problems of the investigation of ore fields' and ore deposits' structures. Moscow).

Discussion

C. F. Park, Jr. (Stanford, U.S.A.): Will the speaker please define zoning? The reason for this question is that part of the differences between polyascendent zoning and monoascendent zoning may be a question of semantics. To me the criteria used describe what we would call paragenesis rather than zoning.

J. Kutina replied that he agreed with the definition of zoning of C. F. Park from 1955. He gave an example of vertical zoning in which the reopening of fissures took place and criteria of sequence of mineral deposition in veins help in the recognition of the origin of zoning³.

³ Later, an agreement was reached that C. F. Park, Jr., V. I. Smirnov and J. Kutina exchange their views on the definition of zoning and the relation between zoning and paragenesis (in the sense of the American authors, i.e. the sequence of deposition of minerals). Their discussion is included as a separate paper in the same Volume.

ON THE ZONAL DISTRIBUTION OF MINERALIZATION IN THE ORE VEINS OF THE FREIBERG ORE DISTRICT

LUDWIG BAUMANN, G.D.R.

О ЗОНАЛЬНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В РУДНЫХ ЖИЛАХ ФРЕЙБЕРГСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

ЛЮДВИГ БАУМАНН, Г.Д.Р.

General Geological and Tectonic Situation

The Freiberg ore district, which has been mined mainly for silver for about eight centuries, is still today the most important supplier of lead-zinc ores of the GDR, its three ore mines being those of Freiberg, Halsbrücke and Brand. Approximately 1000 ore veins have been developed during that period, which are chiefly situated in the crystalline basement rock of the eastern Erzgebirge Mts. These mountains consist essentially of rocks of the Erzgebirge gneiss formation, whose relatively uniform character is in places interrupted by inclusions of quartzite, garnetiferous mica-schists, amphibolites and red gneiss.

Within this older, pre-Variscan rock frame there are still more recent Variscan and Tertiary igneous rocks, such as granite, quartz porphyry, lamprophyre and basalt, which can occur both in smaller intrusive bodies and veins, and in the form of nappes. The proper ore-giving Freiberg pluton has not been opened up yet. Hitherto its assumed morphology could be specified to a certain degree of probability only by paragenetic-geochemical investigations, which led to the establishment of "zonings" and the construction of isothermal surfaces, and by geophysical gravimetric measurements.

The network of the Freiberg ore veins at first seeming rather complicated shows in the light of more recent researches (Baumann 1958 and 1963) a regular symmetrical arrangement that can be attributed to a uniform design of stressing. Accordingly, two different vein fissure systems can be distinguished, trending approximately from the north to the south or from the west to the east. Each system is composed of two tectonic structural elements, which may be interpreted as shear fractures (s_1 and s_2), and belonging to them tension fractures (F_1 and F_2 , resp. — fig. 1). The relatively regular shear fractures cover up to 15 km to the strike, dip at high angles (70° — 90°) and show a strongly disturbed character with horizontal slickensides, whereas the irregular tension fractures have a far less extension to the strike (to 2 km!), dip at low angles (35° — 70°), and mostly form blameless fissures or vein walls.

These vein fissures were the spatial precondition for establishing the five "classic" Freiberg "ore formations".

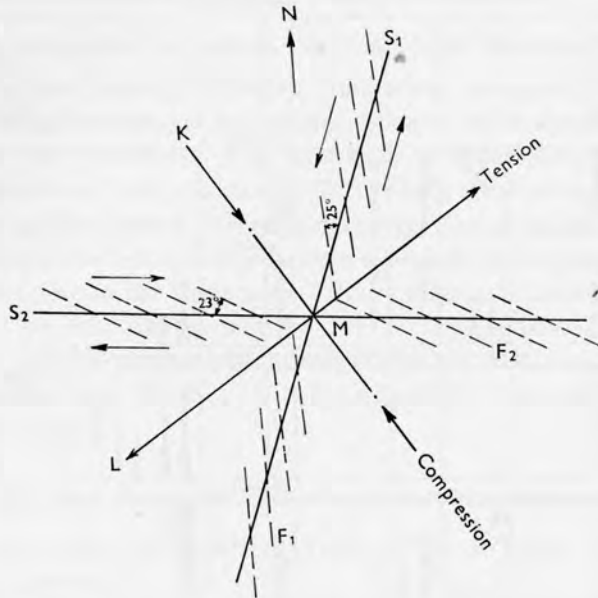


Fig. 1. Tectonic structures of the Freiberg ore veins (from Baumann 1958)

The Freiberg Mineral Parageneses

Already in the early times of mining at Freiberg it was found that the mineral content of the developed ore veins was not homogeneous, but several "ore formations" can be told from each other, distinguishing themselves by characteristic mineral parageneses and, partly, by definite, to them belonging strike-directions of the veins. Werner (1791) first gave a detailed description of the paragenetic conditions of the Freiberg ore lodes, which has been constantly improved and supplemented in the following decades right up to the present day by the work of a number of well-known Freiberg mining geologists. Accordingly, the following five "ore formations" with their characteristic mineral contents can be distinguished (fig. 2):

I. Pyritic lead formation (Kiesig-blendige Bleierz formation) (kb):

1. Pyritic paragenesis (Quartz I, arsenopyrite, pyrite, pyrrhotite),
2. Zn-Sn-Cu-paragenesis (sphalerite, stannite, chalcopyrite, tetradrite, bornite),
3. Pb-paragenesis (quartz II, galena).

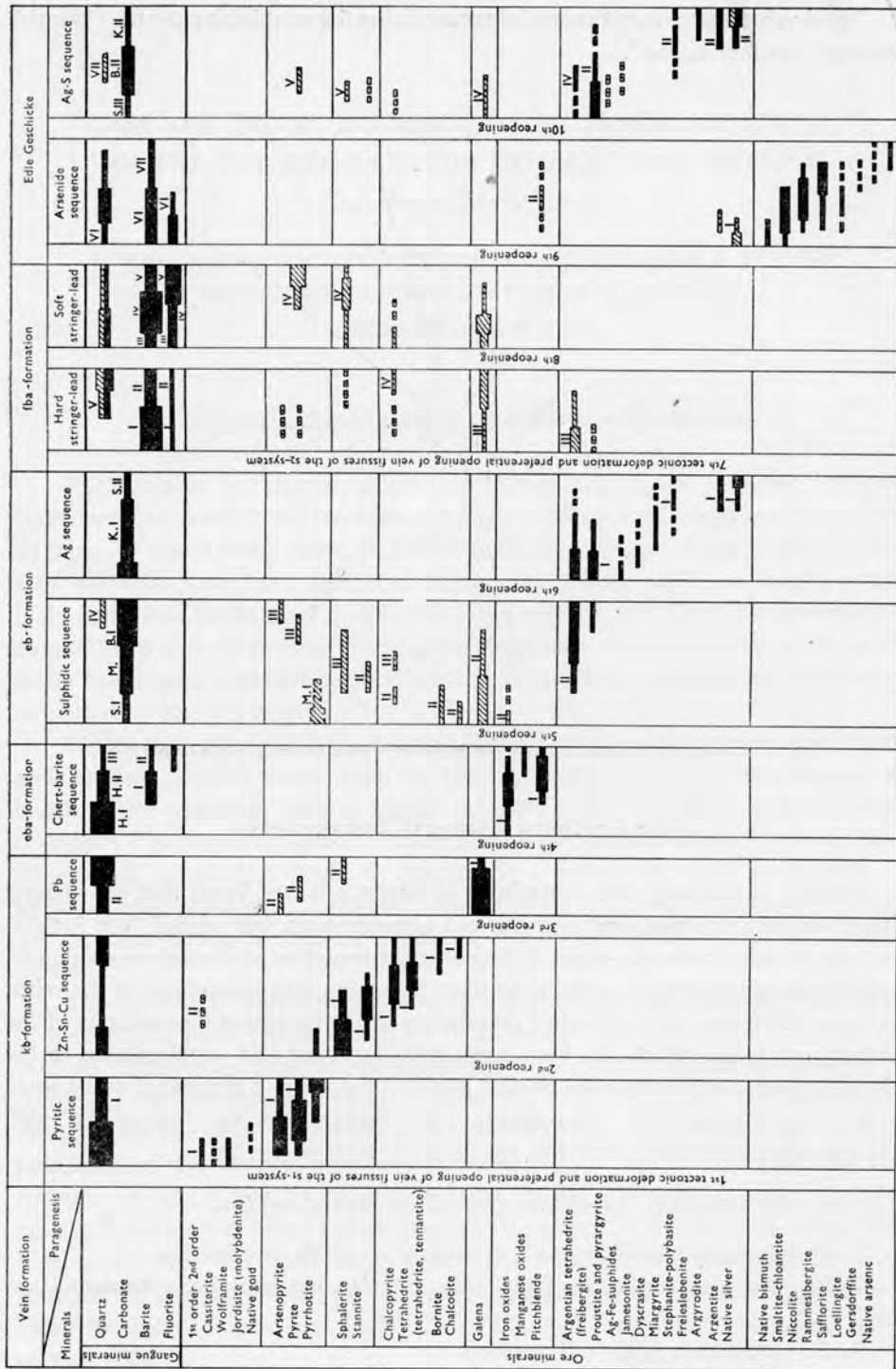


Fig. 2. The mineralization of the central Freiberg ore district (from Baumann 1958)

II. Hematite-baritic formation (Roteisen-Barytformation) (eba) (hornstone, barite; oxides of iron, manganese and uranium).

III. Noble carbonate formation (Edle Braunspatformation) (eb):

1. Sulphide paragenesis (carbonates with redeposited kb-sulphides),

2. Ag-paragenesis (calcite; freibergite, jamesonite, antimonite, pyrargyrite and other silver sulphoantimonides, as well as argentite and native silver).

These three "ore formations" with their kata- to epithermal parageneses form the so-called first cycle of mineralization of the Freiberg ore district, which is derived from a Variscan granite pluton. Recently, however, (Oelsner 1962) the following Freiberg "ore formations" were united to form a second cycle of mineralization and are taken as belonging to the Cretaceous-Tertiary magmatism, on the basis of the determination of absolute age (Leutwein 1957, Vinogradov, Tugarinov and others 1959) as well as geochemical investigations and researches in the field of regional economic geology (Müller 1901, Brandes 1930, Oelsner 1956, Schrage 1962, Baumann 1963).

IV. Fluorite-baritic lead formation (Fluorbarytische Bleierzformation) (fba):

1. Paragenesis of the "Hard Stringer-Lead" ("Härten Trums") (quartz, barite, little galena, tetrahedrite),

2. Paragenesis of the "Soft Stringer-Lead" ("Weichen Turms") (fluorite, barite, quartz, partly redeposited galena, sphalerite in the form of schalenblende, melnikovite-pyrite, marcasite).

V. Bi-Co-Ni-Ag-formation (Edle Geschicke):

1. Arsenide paragenesis (quartz, barite, fluorite; Co-Ni-Fe-arsenides, pitchblende, native bismuth, native arsenic),

2. Silver-sulphide paragenesis (carbonates, redeposited sulphides, argentian sulphoantimonides and -arsenides, as well as argentite and native silver).

The relative age of these five "ore formations" and the individual minerals belonging to them can be proved, practically without any gaps, on the basis of detailed research on economic geology performed in the past (Oelsner 1930, 1952, Tischendorf 1955, Baumann 1958, 1963, 1964 and others) both macroscopically and microscopically.

In addition to this brief description of the Freiberg mineralization it may be mentioned that the so-called "Edle Quarzformation" (noble quartz formation — eq), which was hitherto regarded as the oldest among the Freiberg ore formations, represents only a special, microcrystalline vein texture, dependent on regional conditions, of the first cycle of mineralization (kb-eba-eb) as was shown by recent investigations (Baumann 1964).

The Regional Expansion of Mineralization

The zonal expansion of the ore formations within the ore district corresponds approximately to the chronological order of the mineral deposition, the older parageneses having been deposited on the lower vein zones and the younger ones on the upper parts of the veins. Similar to the two Freiberg cycles of mineralization, also two "zonings" can be distinguished in the veins, the first "zoning" being mainly confined to the vein system trending N—S and the second to that trending W—E.

Considering only the expansion of the first cycle of mineralization — notwithstanding the marked "telescoping" existing as a rule in the Freiberg ore veins — a clear "zoning" can be stated (fig. 3; the regional pattern of distribution corresponds to a horizontal cross section of the deposit at a depth of about 500 m). This first zoning consists of four zones.

Zone I: It comprises the oldest kb-parageneses (Pyritic paragenesis and quartz zone) and thus forms the genetically lowest deposition horizon within the Freiberg ore district. This area approximately coinciding with the sphere of propagation of the highest bismuth contents ($\geq 0,1\%$) in the galena of the kb-formation is not suited for further mining operations.

Zone II: This follows genetically directly after the lowest zone of the deposit and forms a zone running NNW—SSE with a predominant kb-metallization (zinc-lead parageneses). It goes approximately parallel to the zone of the average bismuth contents in the galena of the kb-formation ($= 0,01\%$), while the kb-sphalerite within this zone is partly characterized by a comparatively high content of stannite and chalcopyrite ("Tin Belt" of Freiberg).

Zone III: The NS-veins within this area contain besides the kb-formation increasingly parageneses of the eba- and eb-formations. The kb-galena within this zone shows the lowest bismuth concentration ($\leq 0,001\%$).

The zones II and III are the most promising ones in the Freiberg mining industry and are decisive for the further development.

Zone IV: Within this adjacent zone the vein filling consists mainly of parageneses of the eb-formation, showing as a rule a sporadic metallization. This section is of little interest to the future Freiberg mining industry, at least within the part developed at present (up to 700 m below the surface).

From the spatial arrangement of these four zones of mineralization indications can be obtained referring to the position of the still hypothetical, ore-producing Freiberg pluton. The distribution of the parageneses of the second cycle of mineralization ($=$ second zoning), which are confined to the veins trending WE, is subject to similar laws and coincides largely, in the more restricted Freiberg district, in its distribution with the zones of propagation of the first "zoning" (Baumann 1962).

In 1955/56, in the centre of the Freiberg district four deep wells were sunk to a depth of about 1800 m. Although they could not reach the searched for Freiberg granite, they brought — on the basis of the numerous ore veins passed through —

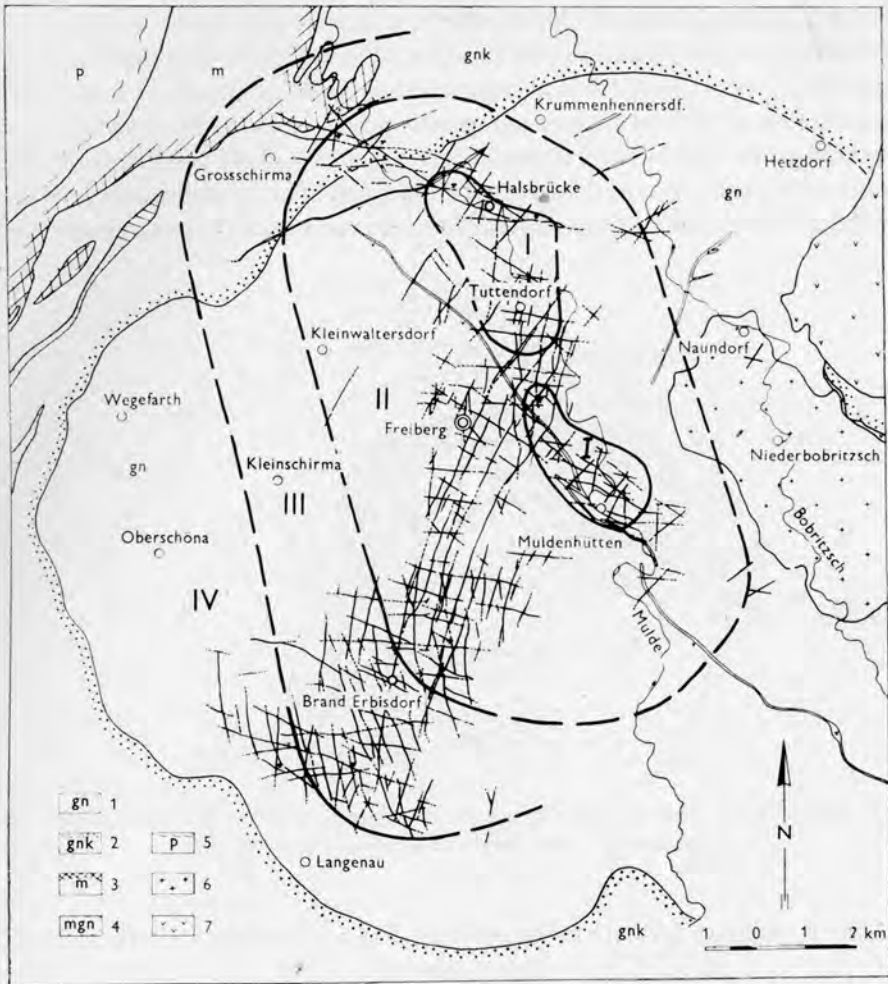


Fig. 3. The ore veins and zones of mineralization of the central Freiberg ore district

an impressive confirmation of the course of the Freiberg “zonings” towards greater depths.

Besides these “primary depth differences” on the individual veins, the Freiberg parageneses are also confined to definite vein directions, which in their strike, corresponding to the sequence of the mineralization, are subject to a counterclockwise turn from the NS towards the WE. Taking simultaneously into account the two dependences, i.e. both the “primary depth difference” (Teufenstufe) on the individual veins and the change of the strike direction of the parageneses, there results a spiral “inward turn” (“Eindrehen”) of the paragenetic limiting surfaces or isothermal surfaces into the deposit district. The stationary “zoning” thus becomes a rotating

“zoning”. The realization of this regular vein-tectonic-paragenetic development on the Freiberg ore veins led to the construction of metallization diagrams for the Freiberg mine districts (fig. 4). Such a representation leads, of course, to a considerable schematization of the real tectonic-paragenetic processes on the Freiberg vein fissures. Nevertheless, this kind of representation gives a survey of the conditions of mineralization within definite mine districts and allows, first of all, to distinguish at once the promising strike-directions and depths of the ore veins from the less important ones.

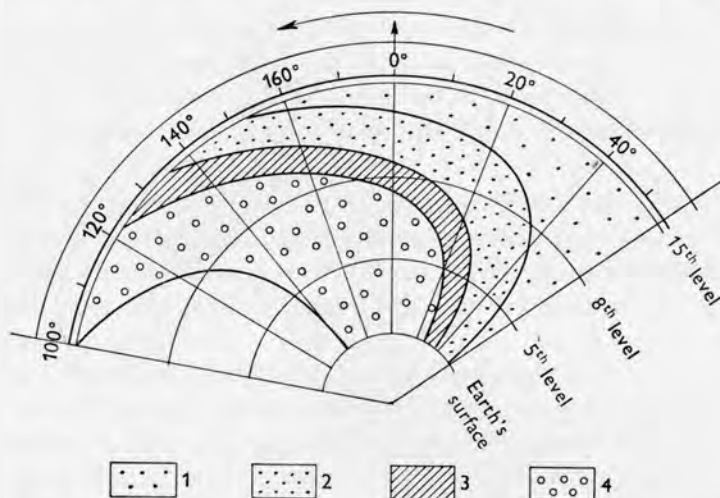


Fig. 4. Metallization diagram of the first cycle of mineralization (= first zoning) of Freiberg (representation as function of depth and strike of veins)

The Regional Distribution of the Trace Elements in the Main Ore Minerals

Besides paragenetic investigations of the Freiberg main minerals, also the micro-parageneses were determined. Here only the contents of trace elements in the two most important ore minerals will be mentioned. The different contents of trace elements in the Freiberg sphalerite show a clear dependence on the mode of origin, especially on the temperatures of formation. On the basis of the different differentiation of the trace elements the following three groups of elements can be distinguished:

1. Fe, Mn, Cu, Co, In, Ga. — The concentrations of these trace elements tend to decrease with decreasing temperatures of formation. All the six elements show the highest concentrations (12% Fe, 0.4% Mn, 1.6% Cu, 0.004% Co, 0.1% In, 0.001% Ga) in the katathermal kb-sphalerites of the Freiberg central district. Fe, Mn and Cu show in their behaviour a certain parallelism, which is partly due to the fact that they are all confined to trace minerals, e.g. inclusions of chalcopyrite and pyrrhotite. An

especially marked dependence on the temperature of formation show In and Co, which both may be considered as zonal (typomorphic) elements of the katathermal sphalerite.

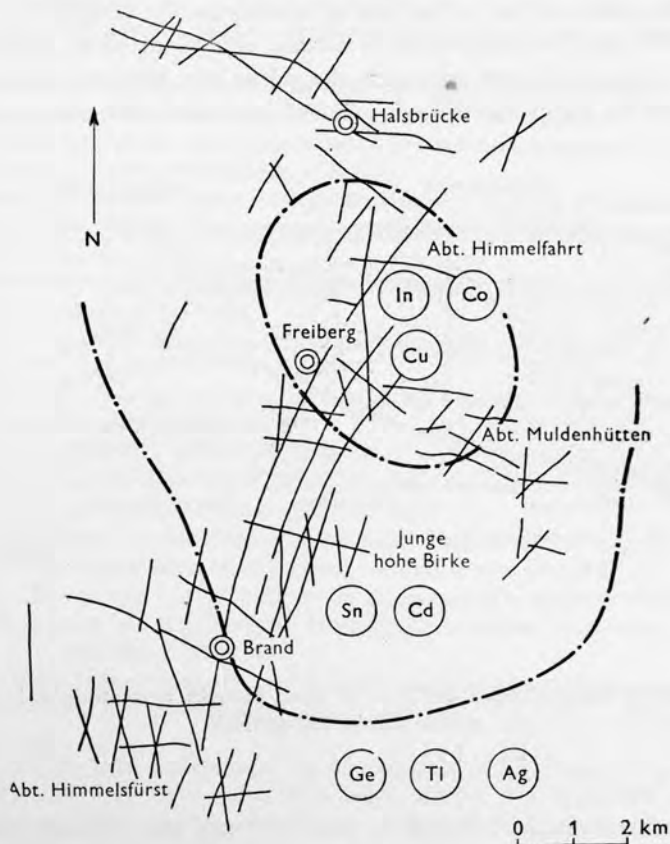


Fig. 5. Regional scheme of distribution of trace elements in the Freiberg sphalerites

2. Sn and Cd. — These elements reach their maxima (1.2% Sn, 0.8% Cd) in the mesothermal kb- and eb-sphalerites. As according to Schroll (1953) not more than 0.1% Sn can be taken up by the sphalerite lattice, a good deal of the Sn occurs in the form of stannite inclusions.

3. Tl, Ag and Ge. — These trace elements show a process of differentiation that is approximately opposite to that of the first group. Their maxima of concentration (0.06% Tl, 1.0% Ag, 0.1% Ge) occur in the epithermal sphalerites, which often have the form of schalenblende. Above all, the Ge can be considered, beside the Tl, as zonal element of the low-thermal Freiberg sphalerites.

The regional distribution of the trace elements corresponds to a high degree to the zonal distribution of the Freiberg mineralization (fig. 5).

фрейбергском гнейсовом сводовом поднятии в основании рудной области было выявлено интрузивное тело больших размеров, ось которого имеет ССЗ—ЮЮВ направление. Установленная геофизическими работами морфология этого интрузивного тела полностью совпадает с зональным размещением фрейбергских минеральных парагенезисов (первая минерализационная формация), которые в виде ореолов располагаются вокруг данного тела. Выявленные ксенолиты гранитов в более молодых варисских кварцевых порфирах свидетельствуют о том, что это интрузивное тело представляет собой обычный гранит, подобный остальным. Горными работами уже выявленным, круšnoгорским гранитным пластовым интрузиям. По аналогии с остальными пневматолитовыми и гидротермальными рудными областями Круšnoных гор, которые в большинстве случаев явно приурочены к сводовым поднятиям гранитов, в случае фрейбергской рудной области ничто не мешает предполагать то же самое и здесь.

Больше того, такую интенсивную трещинную тектонику легко можно объяснить как результат механизма внедрения этого гранитного сводового поднятия, тем более что тектонически наиболее затронутые участки находятся над центром интрузивного тела, доказанного гравиметрическими измерениями и структурным анализом.

Discussion

Volfson F. I. (Moscow, U.S.S.R): You think that there is an association of the Freiberg ore deposit with the hypothetical pluton of granitoids which underlies the ore field. Is it not possible to explain this zoning independently of the fact that the pluton is present or not by an interrupted ascent of several pulses of ore-bearing solutions at the background of the subsequent reopening of fissures from the centre of the ore field up to its periphery?

Baumann L. (Freiberg, G.D.R): An extensive intrusive body whose mass axis strikes from NNW to SSE could be localized in the base of the Freiberg deposit area by geophysical (gravimetric) measurements of the eastern Erzgebirge (Osterzgebirge), as well as by more recent structural analyses of the Freiberg "Gneiss Dome" (Gneiskuppel). The resulting therefrom morphology of the intrusive body coincides completely with the zonal distribution of the Freiberg mineral parageneses (first cycle of mineralization), which are arranged aureole-like around it. Proved inclusions of granite in the more recent Variscan quartz porphyries indicate that this intrusive body represents a normal granite similar to the other already opened-up Erzgebirge granite sills. By analogy with the other pneumatolytic and hydrothermal Erzgebirge deposit areas, being evidently for the most part attached to granite archings, there is sofar no compelling reason not to assume the same for the Freiberg deposit area.

Furthermore, such intensive lode tectonics may in the most simple way be explained as caused by the mechanism of intrusion of this granite arching, the more so as the strongest tectonic straining took place above the centre of the intrusive body proved gravimetrically and by structural analysis.

TIME-SPACE PARAGENETIC SEQUENCES IN THE HYPOGENE ORE DEPOSITS OF BOLIVIA

ALEXANDER SCHNEIDER - SCHERBINA, G.F.R.

О ПАРАГЕНЕТИЧЕСКОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ВО ВРЕМЕНИ И ПРОСТРАНСТВЕ НА ГИПОГЕННЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БОЛИВИИ

АЛЕКСАНДР ШНЕЙДЕР-ЩЕРБИНА, Ф.Р.Г.

Besides the general question whether the origin of hypogene deposits is due to discontinuous mobilization, migration and deposition of chalcogene elements, an attempt should also be made to clarify how long the interruptions in the sequences of these processes might have lasted in certain cases.

In the course of increased regional atomic mobilization, fairly long interruptions or slackening produce important changes in the geochemical character of the initial bulk composition of succeeding inflows of ore solutions. Thus, the origin of paragenetic sequences and of zoning can only be understood after previous consideration of the grade of discontinuity, i. e. the "frequency" of ore-forming processes.

Basically, in any system of hypogene deposits, the origin of ore-forming components, the causes and means of their mobilization and subsequent integration into a metallogenic circuit should be primarily considered. With respect to Schneiderhoehn's general views (Schneiderhoehn 1952) on the regeneration of ore deposits and to the progresses in the interpretation of Pb-isotopic datings (Brown 1962), a distinction between "proto" and "metamobilized" chalcogene elements seems to be justified.

We may designate as "protochalcogene" those ore-forming elements which were selected through dynamic processes from a state of homogeneous dispersion, and then concentrated and introduced into a metallogenic circuit for the first time. "Protophypogene" deposits will result from their precipitation.

If a later circulation of hypogene solutions produces a re-mobilization of protochalcogene elements and their precipitation elsewhere, these early components of the resulting new deposit should be called "metachalcogene". The corresponding deposit is "metahypogene", as its composition is isogeochemical with the protohypogene one. But if new protochalcogene elements of heterogeochemical character are introduced in the course of regeneration, it would be suitable to designate such a deposit of early and late heterogeochemical components as "diplohypogene". In addition, as is shown by some examples presented below, the process of metallogenic regeneration can be continuous as well as discontinuous and its products almost autochthon-

ous or distinctly allochthonous. Schneiderhoehn (1952) includes the wide variety of such possibilities and types of regeneration under the generic term of "complex" deposits.

As suggested by several former students, the only practical principle of classification of hypogene deposits according to the variable frequency of inflows of ore solutions and successive precipitations of ores at the same site, appears to be the synchronization between sequences of metallogenic processes and sequences of diastrophic events.

At least in the late and post-Algonkian mobile belts, each diastrophic *cycle* allows a division into *periods* of prevalent dynamic and static conditions; accordingly, metallogenic *cycles* should also be divided into metallogenic *periods*. Further, in every period of dynamic conditions successive *stages* of distension — compression — relaxation can be generically recognized. The tectomagmatic expressions of these distinct stages were termed by Stille as pre-orogenic, synorogenic and post-orogenic. Actually, recent progresses in geotectonical studies indicate that mountain-building tectonics develop almost continuously throughout the three dynamic stages of diastrophism. The tectomagmatic effects of these successive stages of tension vary very widely from one mobile belt to the other, depending on their chronological as well as on their geographical position. The same wide score of specific metallogenic phenomena may be recognized within each metallogenic *stage*, corresponding to one of the three typical stages of tension of the lithosphere. An attempt of synchronization between tectomagmatic and metallogenic periods in the three geotectonical units of the central sector of the Andes (N. Chile-Bolivia) is presented in fig. 1.

The diagram shows a diversity in the relative duration of equivalent periods in the distinct spatial and chronological units, the variable relationship between plutonism and volcanism of distinct intensity and composition, and the specific geochemical character of each metallogenic period within each geotectonical zone.

In the course of each stage of tension there are alternating *phases* of elastic and ruptural deformations. Both types of deformations are accompanied by specific magmatic and metallogenic processes, which produce sequences of geochemically and genetically different types of ore deposits. At this chronological scale distinct metallogenic *phases* should also be distinguished.

If cycles, periods, stages and phases are to be used in the sense explained above as basic units for the chronological analysis of hypogene ore formation, the question arises which combinations among these units might be represented within a single ore deposit. The following examples of repeated mineralization at the same site and at variable intervals show, as may be expected, that the understanding of physicochemical equilibria and the interpretation of paragenetic zoning in hypogene ore deposits is the easier, the lower the frequency of metallogenic activity has been. If, however, the chalcogene processes of transportation and deposition occurred spasmodically or in still shorter pulses in the course of a continuous mobilization of almost homogeneochemical elements, a chronological analysis of the sequence of ore deposition is hardly possible.

Overlapping of Prothypogene Metallogenic Phases

A sequence of hetero-geochemical phases of mineralization during the stage of prevalent compression of the Bolivian Cordilleras has been described by the author (Schneider-Scherbina 1962). The attempt to synchronize this sequence with tectomagmatic events and phenomena proves that Schneiderhoehn's (1962) scheme of causal coordination between tectomagmatic evolution and metallogenesis cannot be generalized. Instead of a relatively short metallogenic activity at the peak of orogenic compression and paroxysm of folding, together with the final crystallization of granitic products of plutons, the Bolivian Andes show a slow and steadily accelerated increase of these simultaneous processes at least during the whole Triassic. During this slow increase of diastrophic compression, and while fractional crystallization of deep-seated magmatic masses developed along with it, each successive flow of residual chalcogene solutions expelled at the peaks of ruptural deformation and permeabilization into the periphery of their foci of concentration was of a different bulk composition. Much evidence of the irreversible geochemical evolution of ore-forming solutions during the development of orogenesis is offered through the coordination of paragenetic ore sequences with the kinetic analysis of tectonics. In the same way as moments of inertia act during the compressive strain in time and space as agents of tectomagmatic uniformization, allowing us to establish distinct structural units in mobile belts, they are also responsible for the segregation of residual ore-forming liquids of distinct composition at specific intervals in restricted areas. Therefore, the distinction between different types of metallogenic units and their coordination with the corresponding tectomagmatic units forms the basis of future methodic ore prospection.

In the Bolivian Andes, the sequence of these metallogenic units of low order, or metallogenic phases, is neither repeated nor reversible. However, temporary delays in its development may cause the atrophy of some metallogenic units in certain areas.

The early geosynclinal distension stage during the Paleozoic time does not allow to recognize distinct metallogenic phases at the present state of knowledge. Submarine eruptions changed their chemical composition during crustal distension from rhyolitic (Silurian) to alkali-melaphyric (Carboniferous). The general trend of magmatic differentiation was from acid to basic, together with an increasing tendency of the magmatic intrusions to be trapped before reaching surface. On the whole, the metallogenic activity was very limited and produced only erratic and insignificant sedimentary iron ores of volcanic origin.

At the end of the Permian, the early distensional volcanic activity in the geosyncline basin was interrupted by increasing compression. Growing tangential pressure appears to have created a tendency toward large-scale, regional exfoliation along some main bedding plans between sedimentary sequences of distinct plasticity in the filling of the geosyncline. The early dioritic, tonalitic and granodioritic products

of continued magmatic activity outcrop everywhere in the Bolivian Andes as interbedded, more or less conformable laccolithic masses of regional extension, surrounded by weakly undulated sedimentary formations of moderate thickness. The equigranular hypidiomorphic fabrics of these early products of magmatic differentiation at the compressive stage point at a cooling under almost static conditions. There is only a very weak unconformity between Paleozoic strata and the post-intrusive, continental Puca Sandstones (Cretaceous).

Under these conditions of initial compression *gold*, followed by *copper* and later *tungsten - antimony*—(mercury) deposits, mainly in form of "manto"-veins along exfoliation planes of weakly metamorphosed Paleozoic formations were formed. The manto-veins in the higher regions of the roof of the intrusions could only have been formed at an early stage of folding. They display a reverse paragenetic zoning to depth on steeper anticline flanks. Where folding proceeded with increased intensity, the manto-veins were transformed into "saddle-reef"-like structures. Close to the conformable contacts of these early intrusions, the hypothermal deposits of these successive gold, copper and tungsten mineralizations fill distension cracks and reverse faults in the compact and brittle hornfels with andalusite-cordierite and albite.

As the residual magma reached a monzonitic-adamellitic composition, the contacts of the intrusions became steep and increasingly unconformable. At the same time, the fabrics of these later magmatic products attained a pronounced dynamic character, displayed by a distinctly fluidal arrangement of fast-growing feldspar porphyroblasts under the catalytic action of higher concentrated volatile components. The latest tungsten deposits of the huebnerite type, ranging towards depth into molybdenite veins, belong to this phase and never show structures congruent with their sedimentary country rocks.

At the close of this tectomagmatic stage — i. e. at the Triassic-Jurassic boundary — the potassium-granitic final products of fractional crystallization penetrated into higher regions. High contents of mica, i. e. of volatile components, indicate that the melt had a high mobility. Their micropegmatitic fabrics suggest a rapid crystal-growth, repeatedly interrupted by a sudden release of pressure and an escape of volatile components. In many places they filled wide distension cracks in the hornfels zone (Chojlla) and exhibit strong pressure phenomena (Yani, etc.). They also assume the form of extensive lense-shaped bodies protruding from the main, conformable magmatic chambers. Another type of late granitic intrusions is represented by fairly allochthonous irregular bodies which were emplaced in the widely distended crests of anticlines. Their characteristic feature are well developed aureoles of intensive B-Si-alc metasomatism, which sometimes obscures the earlier, barely thermal regional hornfelsation. The protohypogene *tin-bismuth* mineralization of Bolivia is exclusively associated with these intrusions of potassic granites.

Two distinct groups may further be distinguished within the tin-bismuth phase. The earliest tin-bismuth mineralization surrounds the first type of granitic intrusions described above, which may be considered as autochthonous. Its ores were frequently

deposited along the same structures on which copper sulphides and/or later tungsten-antimony minerals were previously precipitated (Tasna, Chojlla, Millipaya, etc.). Thus, the paragenesis of such complex deposits is distinctly polyphasic and hetero-geochemical.

In the second group, the later tin mineralization appears to be genetically related to the allochthonous irregular bodies of granites and quartz-porphyrries and is rarely superimposed on earlier ore deposits (Chacaltaya, SW Quimsa Cruz, Sta Fe-Japo, etc.). Bismuth seems to be scarcer, and external polymetallic Zn - Pb - Ag aureoles better developed.

Structurally, diagonal networks of veins and scores or parallel feather joints on both sides of transcurrent faults are characteristic of the Bolivian protohypogene tin deposits formed at moderate depth. The absence of manto veins is particularly striking when the outer aureoles of the tin formation, which contain meso and epithermal Zn - Pb - Ag deposits, are compared with the earlier low-temperature antimony formation.

As far as is known, the Early Mesozoic granitic melts have not reached the surface through volcanic vents. In the post-orogenic Puca Sandstones and Early Tertiary conglomerates, which contain pebbles of antimony and tin ores, no evidence of older rhyolitic effusions has been found.

During maximum compression in the Triassic and Jurassic there was no sedimentation in the whole cordillerean area of Bolivia. Soon after post-orogenic relaxation started, basalt-flows up to 600 m thick, covered the Lower Cretaceous sandstones and conglomerates in large areas. This basaltic volcanism produced some erratic and un conspicuous concentrations of native copper (Tarabuco), closing the early pre-Tertiary tectomagmatic and metallogenic stage of diastrophic tension.

Evidence supporting the scheme of tectomagmatic evolution presented above was obtained partly through six K/Ar isotope datings on rocks (University of California, Berkeley) and eleven Pb isotopic ratios on ores (Bundesanstalt fuer Bodenforschung, Hannover). K/Ar dating of muscovite and Pb dating on galena from the same ore vein confirmed the simultaneity of granites and mineralization (approx. $180 \cdot 10^6$ years in both cases, $183 \cdot 10^6$ years for the adjacent granite). Crossing of veins, superposition of hetero-geochemical and chemically incompatible ore paragenesis observed under the microscope and comparative studies on numerous Bolivian ore deposits allowed to establish the chrono-stereological diagram presented below (fig. 2).

This scheme was adopted in the new text-book on Bolivian mineral deposits prepared by the author in collaboration with Ahlfeld (1964).

The time-space sequences of specific protochalcogene elements shown in this diagram correspond to ore formations distributed throughout the world, which are also well-known from textbooks as fundamental metallogenic units. The diagram establishes for the first time their mutual genetic, chronological and spatial relationship which is presumably repeated in many other mobile belts. At least

in Bolivia, there are no transitions at all between these geochemical sequences of ore formation. Thus, they may be considered as "chronotypical" sequences.

On the other hand, superpositions of asynchronous ore formations are very frequent and almost regular, especially in fairly large deposits. These appear to have

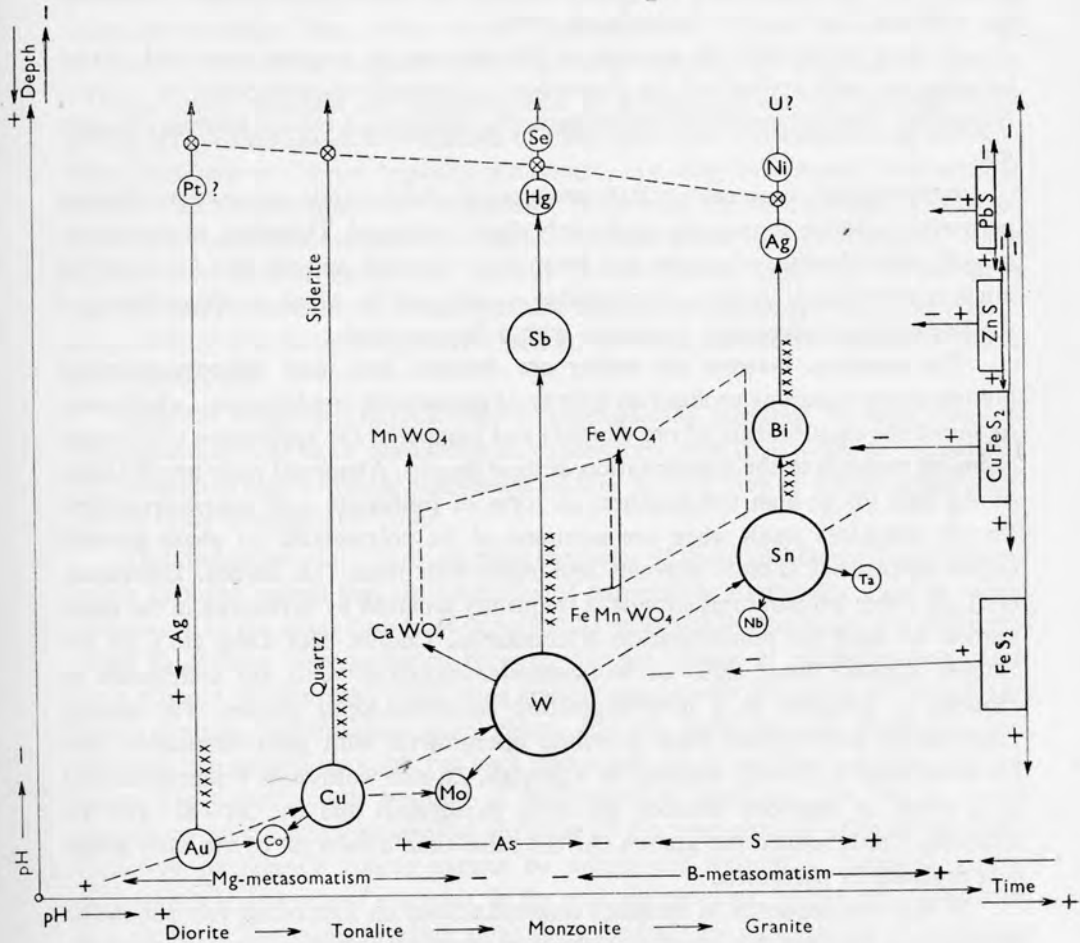


Fig. 2. Chrono- stereodiagram of the Eastandean ore formations

originated on faults which were repeatedly activated through intermittent adjustments of tensions as long as orogenic compression lasted. Along such preferential, deep-reaching plans of crustal weakness, solutions of a varying geochemical character had circulated successively, alternating with conspicuous intervals of metallogenic inactivity.

From the Bolivian example presented above, it appears that the development of a complex ore deposit through several metallogenic phases during the same diastrophic stage may have lasted about $50 \cdot 10^6$ years.

In the Variscan mobile belt of the Iberian Peninsula, which is lithologically and tectonically very similar to the Bolivian Cordillera, yet deeper eroded, the same sequence of chronotypical ore formations and similar superpositions between them are observed (Schneider-Scherbina 1946).

As may be expected on account of the tendency of magmas to ascend during orogeny, an early epithermal ore deposition is frequently superimposed by a hypothermal or even pneumatolytic ore paragenesis, simulating a reverse thermal telescoping.

Between two consecutive metallogenic phases the dynamic vector of mechanical permeabilization in the country rocks only slightly changed. Therefore, superposition of gold and scheelite, of copper and bismuth or tungsten and tin ores are observed much more frequently than — for instance — gold and tin, which are the earliest and the latest chronotypical ore formation within this sequence.

The reactions between the earlier ore deposits and later heterogeochemical inflows of ore solutions produce an infinity of paragenetic combinations, which have obscured the classification of ore deposits and hampered the application of physicochemical research to the interpretation of their genesis. Abnormal early precipitation of Ag and Pb at high temperatures in form of freibergite and coarse-crystalline Pb—Sb sulphides result when ore solutions of the polymetallic tin phase pervade earlier epithermal stibnite deposits and react with them (La Serena, Esperanza, etc.). At lower temperatures stibnite is frequently replaced by berthierite in the outer aureole of later tin mineralization (Hucumarini, Chojlla, San Luis, etc.). In the Chojlla deposit, large slabs of wolframite-arsenopyrite veins are distributed at random as xenolites in a micropegmatitic cassiterite-topaz greisen. The spongy remnants of arsenopyrite show poikilitic intergrowths with galenobismuthite and the wolframite is broadly replaced by a greyish, Zn-rich wolframite ("sanmartinite") as a result of reactions between the early paragenesis and the Sn—Bi—Zn—Pb solutions which soaked the greisen. At the same time almost all of the early pyrite was replaced by pyrrhotite.

Within the sequence of tungsten mineralizations an interesting fact should be pointed out. Provided that scheelite is protohypogene and not the product of metasomatic replacement of earlier wolframite, it always belongs to the earliest tungsten precipitation which succeeds directly to the phase of gold and/or copper deposition. The thermal range of precipitation of scheelite in non-corrosive country rocks is very wide and superposition with earlier gold deposits particularly frequent. Huebnerite wolframite belongs, however, to the opposite chronological extreme of the tungsten sequence and is related to magmas of higher acidity. Therefore, it is so frequently associated with cassiterite. The chronotypical character of the scheelite-ferberite-huebnerite sequence explains why each of these minerals is found in Bolivia

individually on epithermal deposits. Thus, the Fe : Mn ratio in wolframites should only be applied very cautiously as evidence of the thermal conditions under which this mineral was deposited.

The camouflage of such rare elements as Ge, Ga, In, Cd in sulphides also seems to depend less on the physico-chemical environment of precipitation than on geochemical factors related with the gradual change of composition of the parental magmatic residues. Thus, their relative concentration in some deposits may also be considered as chronotypical within the same sequence of metallogenic phases.

The more common ore minerals such as pyrite, chalcopyrite, sphalerite and galena behave through all the sequence of Early Mesozoic mineralization in the Bolivian Cordillera as "chronologically persistent", i. e. they are present to a variable extent in all chronotypical ore formations. Their total amount, compared with the remaining components deposited in each successive phase of mineralization, seems to increase steadily from the early toward the late phases. They may be termed as "stereotypical", since they show an invariable mutual zonal arrangement in the vertical range, which is however frequently obscured by superposition of successive phases of mineralization.

Granites, originated migmatitically or magmatically, produce the most intensive mineralizations of these chronologically persistent ores (py-cp-sph-ga-formation). The additional chronotypical assemblage of Sn - Bi - Ag may be possibly characteristic of those of magmatic origin.

This discussion of the chronotypical character of some geochemical assemblages in ore deposits reveals that the problems of paragenetic zoning can only be solved with regard to the discontinuity of mineralizing processes during magmatic differentiation. In Bolivia, superpositions between distinct phases of mineralization result in an absence of rigid rules controlling specific paragenetic sequences in vertical and lateral zonings. For instance, many galena deposits grade laterally along the same structure into stibnite deposits, but such transitions are never observed in the vertical range. The asynchronous position of wolframite to cassiterite has led to useless discussions on the physicochemical sequence of the precipitation of these minerals. Therefore paragenetic zoning cannot be interpreted without a thorough kinetic analysis of the structure of a deposit. In the most simple cases, lateral transitions from an earlier to a later mineralization along the same fault are indicated by an increasing "maturity" of the latter, which is expressed by evidence of reactivation.

In Llallagua, Santa Fé, Tasna the tin mineralization is superimposed on tungsten veins where folding attained a higher maturity, i. e. where the inclination of the axial plans of the mineralized anticlines increases gradually.

The wide variety of possible paragenetic superpositions between the four main chronotypical sequences of metallogenic processes during the Early Mesozoic phases of diastrophic activity in the Bolivian Cordillera can be graphically represented by chrono-stereodiagrams (fig. 2).

In the author's opinion, such diagrams constructed on a miniature scale would be suitable for the preparation of metallogenic maps when genetic correlation between metallogenesis and tectomagmatism is to be shown.

Overlapping of Protohypogene Metallogenic Stages

The metallogenic stages correspond to the tectomagmatic stages of successive distension, compression and relaxation within the same diastrophic cycle.

Due to almost lacking metallogenic activity during the geosyncline stage of the Cordillerean area, there are no characteristic examples of such overlappings in Bolivia. In the Western Andean mobile belt of North Chile superpositions of early geosyncline and late orogenic mineralizations are, on the contrary, abundant and widely distributed. Early distensional volcanism has reached in the Western Andes an exceptional intensity, piling up to 20 000 m of predominantly andesitic flows in the subsiding basin, during Triassic and Jurassic. No clear hiatus in the magmatic activity between the distensional and the compressive stage can be recognized, and the transition from early extrusions to late intrusions is gradual, with andesites alternating with gabbrodiorites or diorites of similar composition. During the Cretaceous, the magmatic residue became monzonitic and quartz-monzonitic and was trapped by increasing compression as large plutonic masses in moderate depth. As increasing acidity developed in the residual magma, volcanic activity was again gradually intensified until rhyolitic flows spread widely over the surface in the Early Tertiary during the latest "pulses" of orogeny.

The tectomagmatic evolution of the Western Andes differs widely from the scheme presented previously for the Bolivian Cordillera. Its distensional stage began when compressive conditions already dominated in the eastern unit, and the whole cycle was approximately twice faster. Magmatic activity was altogether much more intensive and developed much closer to surface. Geochemically, the bulk composition of sediments, magmatic rocks and ore deposits of the W. Andes show closer parental ties with the adjacent, submerged simatic platform of the Pacific Ocean than with the sialic shield of Brasilia, which influenced the bordering E. Andes. This geochemical difference is reflected in the mechanical behaviour of both diastrophic belts. Ruptural deformations prevailed strongly and alternated at much shorter intervals under compression of the brittle, peri-pacific geosyncline filling mostly made up of andesites and limestones. Therefore, the ore deposits of both belts are structurally very different, and chronotypical sequences of mineralization are much less individualized in the W. Andes.

However, the sequence of chronotypical geochemical assemblages in the ore deposits of the W. Andes is essentially the same as in the Bolivian Cordillera. Only the relative intensity of each metallogenic phase within this sequence varies widely, and this differentiates primarily both metallogenic belts.

Superpositions of volcanic hematite deposits formed during andesitic volcanism and subsequent hydrothermal gold and/or later copper formations are widely distributed throughout N. Chile. Copper-cobalt deposits are distinctly earlier than copper-molybdenum deposits and, therefore, more frequently associated with or superimposed on the gold formation.

Further examples of such superpositions are offered by the deposits of volcanic hematite and pyrometamorphic magnetite.

In S. Portugal, pyrite seams of the Rio Tinto type partly originated through volcanic events during the geosyncline subsidence. During subsequent Variscan mineralization they acted as a particularly favourable environment for metasomatic replacements by polymetallic solutions, which pervaded them locally. In accordance with the later tectonical subsidence of the pyrite belt toward the Atlantic coast, a regional zoning in the concentration of metasomatically introduced chalcopyrite, sphalerite and galena in the pyrite masses can be clearly recognized from E toward W. Close to the Spanish border, at Sao Domingo de Mertola, even high temperature replacements of the sedimentary pyrite by cassiterite and higher concentrations of arsenopyrite were observed by the author. At a short distance, there is an outcrop of granite, which contrasts with the pyritic masses by lacking deformation.

Overlapping of metallogenic stages are much less evident in Bolivia. However, if the copper red-beds of the Altiplano are considered as genetically related with the andesitic subaerial flows of the Early Tertiary subsidence of this area, they were frequently superimposed by telethermal copper-ore, and occasionally galena depositions, of the Corocoro type (Corocoro, Veta Verde, Chacarilla), which occurred at the turn of Pliocene to Pleistocene.

Overlapping of Prothypogene Metallogenic Periods

This group embraces complex ore deposits whose mineral content originated partly during a period of static conditions, and partly during one or successive stages of tension within the same diastrophic cycle. Such superpositions of mineralizations may be expected in Precambrian crystalline shields or in their overlying sedimentary cover. In such cratonic areas, magmatic activity is confined to small intrusive bodies and volcanic pipes, which generally show a concentric arrangement of alkaline or peralkaline rocks ("posthumous magmatism", H. Stille).

The split between alkaline and ca-alkaline series of magmatic differentiation does not necessarily mean that the bulk composition of the products of both series has been different. Under extremely high pressures and temperatures variable stages of polymerization may exist in magmas under fully molecular dispersion. The author believes that any specific state of polymerization attained at the moment of intrusion determines the type of coordination between Al and Si to O atoms in a non-reversible

manner. Thus, each different state of polymerization of the magma establishes specific premises for the development of fractionated crystallization which leads to different series of differentiation, although the bulk composition of the magma is invariable. It may be deduced from this, that the metallogenic processes induced by peralkaline magmatic activity should show the same, or at least very similar, geochemical assemblages of chalcogene elements as in the ca-alkaline series. The sequence of selective concentration of these elements during magmatic crystallization appears, however, to be reversed. This is suggested, for instance, by the early concentration of B—Zr—Th—U—Nb minerals together with the initial melanocratic members of peralkaline magmatic series.

On the Eastern slope of the Bolivian Cordillera, alkaline and peralkaline rocks, including extensive sodalite dykes with pegmatitic character, have intruded around the Cerro Sapo into folded Paleozoic sediments which contain rather abundant stibnite and galena veins of presumably Early Mesozoic age. This region might offer interesting evidences of superposition of metallogenic post-effects of ca-alkaline and peralkaline magmatic activity on earlier sulphide deposits. Deep-seated cryptomagmatic activity beneath the cratonic shields has been considered by Schneiderhoehn as the origin of "regenerated" ore deposits, such as some Zn—Pb concentrations in overlying non-folded limestone formations (Tri-State District, Algeria, Tunisia, etc.). According to the terminology proposed by the author, such deposits may be of metahypogene or diplohypogene character.

Overlapping of Protohypogene Metallogenic Cycles

The Interandean Area of the Bolivian Altiplano, which lies between the Eastern (Bolivian Cordillera) and the Western (North Chilean Cordillera) Andes, is a well individualized geotectonical unit of the Andean mobile belt. It displays a tectomagmatic structure, acquired during Cenozoic time through a much shorter diastrophic process than in both bordering Cordillerean units. The pre-orogenic filling of the subsiding basin is entirely of subaerial, i.e. continental character, and the magmatism was throughout the whole cycle almost exclusively extrusive. Basic andesite and acid rhyolite flows and ashes are both represented in well balanced, almost equal proportions. During the Early Tertiary subsidence a very strong volcanic activity of predominantly andesitic composition succeeded to scarce outbursts of mostly rhyodacitic ashes. Under initial compressive conditions during the Miocene, volcanism slackened down transitorily, while magmatic mobility might have continued at depth as revealed through telemagmatic metallogenesis. During the Pliocene, mostly dacitic magma pervaded increasingly shallow regions of the Altiplano and this late magmatic activity graded toward the peak of compressive tension at the turn to Pliocene into extensive rhyolitic volcanism. Finally, Early Quaternary basaltic pipes and flows penetrated through and spread over the almost undisturbed ignimbrit-

ic and tuffitic blanket of rhyolitic composition, which covered wide areas of the Altiplano and of its Cordillerean neighbourhood.

In spite of the intensity of magmatic activity, the strong predominance of subaerial volcanism throughout all periods of the tectomagmatic building-up of the Bolivian Altiplano reduced the extension of typically hypogene metallogenic effects. In fact, chalcogene elements released from silicate melts during subaerial magmatism, spreading over the surface, suffer high dispersion in the atmosphere and are precipitated — for instance — as deposits of the “red beds” type, as disseminated iron pigments in sandstones, etc.

Although this central area of late diastrophic activity within the Andean system is geographically and physiographically well individualized and its magmatic activity concentrated on its borderline, much of its tectomagmatic effects have spread far beyond its border into the adjacent Cordillerean areas of earlier diastrophism. This applies also to its metallogenic cycle which developed during the Tertiary. Moreover, this late mineralization was superimposed on the Early Mesozoic mineralization of the Bolivian Cordillera to such an extent that the whole metallogenic province of Bolivia has been considered until recently as being entirely of Tertiary age.

This spatial overlapping of two distinct tectomagmatic and metallogenic cycles reached an exceptional width in the center of the country, where the Cordillera shows a strong bending. The major part of the mineral wealth, as well as the most extensive and complex ore deposits of Bolivia concentrate in this area of superposed metallogenic cycles.

Recently, the author (1962) presented some evidence why the “tin-silver formation” of Central Bolivia should be termed as hybrid (Colquechaca, Potosi, Oruro, etc.). This type of deposits is the best example of a superposition of two successive cycles of mineralization.

Accurate tectonic and ore microscopic studies led the author to the conclusion that the paragenetic sequences of such complex ore deposits generally suggest not only an inversely telescoped thermic gradient, but also simulate a strong “barometrical telescoping”. In such cases, the mineralized aureole of shallow or subsurface intrusions developed in the same space where Early Mesozoic hypothermal tin and/or tungsten veins had been formed at a considerable depth. A long period of epeirogenic uplift and erosion lies between the two mineralizations. According to K/Ar datings the period of metallogenic inactivity between both mineralizations lasted approximately $170 \cdot 10^6$ years. The geochemical character of the Tertiary mineralization is distinctly different from the early one. Generally, it belongs to the “Pulacayo type” of rather shallow silver-rich pyritic sphalerite and galena deposits.

The mutual position of Early Mesozoic and Late Tertiary foci of mineralization, i.e. the vertical distance between them, vary widely. Even an almost sterile zone may intercalate in the vertical range if the distance between the foci of mineralization is large enough. This variation explains why such polycyclic deposits are so multi-form.

It is striking that the genetic meaning of intensive propylitization, which is so often superimposed on coarse tourmalinization of mesozonal type in Bolivian tin-silver deposits, has so long escaped attention.

At Llallagua, an originally rather deep-seated tin-bearing stock of Early Mesozoic topaz greisen was penetrated and surrounded by Late Tertiary latites, which eventually reached the surface at a short distance below the meanwhile strongly uplifted roof of the greisen. Early roof-pendants and late explosive breccias, mesozonal tourmalinization and subsuperficial propylitization, huge slabs of tourmaline hornfels separating quartz porphyries from latites and other similar, apparently contradicting phenomena tell the intricate and long story of this complex deposit. During its late propylitization, the tin-topaz greisen was soaked again with solutions which mobilized the base metals contained in it. These solutions were squeezed during transcurrent faulting ("Uncia"-Fault) into two fans of about 50 pyritic veins previously derived from the Late Tertiary latite. Between the —200 m and —600 m levels of the mine, these pyritic veins were replaced by pyrrhotite and cassiterite, which formed bonanzas of exceptional richness. The author presumes that highly alkaline solutions from the latites have produced strongly exothermal reactions in the greisen. This genetical scheme would explain the reversed sequences of ore precipitation in the Llallagua veins (Gordon, Ahlfeld). In other words, the deposit of Llallagua may be considered as metasomatal — metahypogene, tin having been precipitated as cassiterite and franckeite in an easily corrosive environment constituted by pyritic veins.

Beside, the central metahypogene tin deposit of Llallagua is surrounded by an insufficiently explored network of Early Mesozoic tin-bismuth and tungsten-antimony veins. Such complex ore deposits result from the overlapping of two tectomagmatic cycles and of adjacent geotectonic units.

The possibility of successive mineralization at the same site at still larger intervals through the diastrophic regeneration of the same geotectonic unit seems also to be plausible. The Precambrian copper deposits of Caraiba in Brazil (Schneider-Scherbina 1957) consisted originally of copper-nickel sulphides and abundant ilmenite which were concentrated by gravity at the base of a flat doleritic sill in arkosic sandstones. After erosion of the area, the sulphides were partly oxidized, and pentlandite converted into bravoite. During the second diastrophic cycle the area was deeply buried and the arkose metamorphosed to leptite during intensive folding.

The dolerite was partly transformed into an amphibolitic rock cut by granitic pegmatites and the supergene ore minerals replaced by linneite, idaite, bornite, chalcopyrite and cubanite.

Such replacements of typically supergene ores by a distinctly hypogene paragenesis may be, in this case, the result of a regional metamorphism, since no addition of new protohypogene elements could be detected.

*Bundesanstalt für Bodenforschung
Hannover*

References

- Ahlfeld, F. - Schneider - Scherbina, A. (1964): Los yacimientos minerales y de hidrocarburos de Bolivia. D. N. G. La Paz.
- Brown, J. S. (1962): Ore leads and isotopes. — *Econ. Geol.* 57, 673—720.
- Schneiderhöhn, H. (1952): Genetische Lagerstättengliederung auf geotektonischer Grundlage. — *Neues Jb. Mineral. Geol. Pal. (Mh.)*, 47—98.
- (1962): *Erzlagerstätten*. Berlin.
- Schneider - Scherbina, A. (1946): Zonas geotectónicas y metalogenéticas na Península Ibérica. — *Bol. Inst. Tecnol. Lisboa* No. 3.
- (1957): Jazida cupro-niquelífera de Caraiba, Bahia. — *Engenharia, Mineração y Metalurgia* 25, No. 149.
- (1962): Nuevos planteamientos acerca de las reservas de la mina Llallagua-Catavi. — *Estaño* No. 6, 3—23.
- (1962): Über metallogenetische Epochen Boliviens und den hybriden Charakter der sogenannten Zinn-Silber-Formation. — *Geol. Jb.* 81, 157—170.

ON SOME CAUSES OF THE REPETITION OF MINERALIZATION IN ORE REGIONS AND ORE DEPOSITS OF THE CZECH MASSIF

ZDENĚK POUBA, CZECHOSLOVAKIA

О НЕКОТОРЫХ ПРИЧИНАХ ПОВТОРЕНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В РУДНЫХ
ОБЛАСТЯХ И РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЧЕШСКОГО МАССИВА

ЗДЕНЕК ПОУБА, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

In many ore regions and in some ore deposits we may observe a striking repetition of the ore-forming process. The repetition of mineralization in ore deposits is related to geological processes, the explanation of which brings about many problems. It is unknown whether this repetition is conditioned by the ore-forming activity of one or more ore-bearing magmatic bodies. It is often difficult to decide whether the repetition occurs in a short time period or whether the individual phases of mineralization are separated by whole geological epochs. Often it is even uncertain whether all the studied periods of mineralization are of magmatic origin.

Investigating the repetition of mineralization within wider limits of a whole ore region it is striking that the ore-forming processes are manifested often repeatedly in the same place. At the same time, in some cases the mineralization is part of several independent ore-forming epochs or even different orogeneses.

If we do not take into account the problems of the repetition of mineralization we obtain simpler and in some respect also more credible schemes. As, for instance, Emmons' scheme of ore zoning, which by its logic based on physico-chemical relations during ore-forming activity gives a very clear idea of the distribution of ore elements around the ore-bearing magma. This idea, however, does not suffice if a repetition of mineralization occurs, e.g. if a rejuvenation in Berg's sense (1928) or poly-ascension in Kutina's sense (1957) takes place, or if the theory constructed by S. S. Smirnov (1937) or other Soviet geologists is accepted. Pulsation as a regular repetition of mineralization in dependence on the development of the ore-bearing body explains well the processes of recurrent magmatic ore-forming activity. It is often impossible, however, to attribute the phases of mineralization in the ore region to one magmatic process and its evolutionary differentiation periods. If there are different mineral parageneses concentrated in one place, it usually demands very complicated geological assumptions. We get, however, into the same complicated situation when trying to explain the repetition of the mineralization of the same type, but of absolutely different geological age. Either the magmatic activity and the ore-forming activity associated with it are repeated in the same place and in similar type,

or the magma preserves during the whole geological periods its activity in depth, and its ability to emit ore solutions.

It is well known that there are several causes for the repetition of mineralization. Their elucidation, at least a partial one, demands to follow at the same time the repetition of ore-forming activity on a regional scale, and also the repeated mineralization in individual deposits. Complicated natural processes cannot be explained by one scheme only, and for the time being there is no other way than to look for suitable objects of study in order to explain all causes of repeated mineralization. From this point of view some interesting cases of the repetition of mineralization in ore regions and in some deposits in Czechoslovakia will be discussed below.

Let us first pay attention to the oldest manifestations of mineralization in the Czech Massif. Here, just as in other geological units of Central Europe, we have no absolute proof of pre-Paleozoic hydrothermal deposits associated with granite magmatism. Most granite rocks, as well as ore deposits associated with them, were subjected to intensive metamorphism; they are often covered by younger formations. Therefore, we do not know whether many hydrothermal Upper Paleozoic deposits, which are very typical for the Czech Massif, represent a hidden repetition of mineralization in areas formerly mineralized, or whether they are by their position absolutely independent of older mineralization. Let us, however, take note of those areas where also more significant pre-Paleozoic phenomena of mineralization associated with basic eruptive rocks, mostly submarine effusions of basalt character, are preserved.

Submarine exhalation or hydrothermal processes which led to the genesis of iron and especially pyrite ore deposits are associated with them. Submarine exhalation or hydrothermal processes in Rösler's sense (1962) were mostly combined with sedimentary processes and many of these deposits were redeposited as purely sedimentary deposits. (The situation of Proterozoic iron deposits is marked in figure 1.) In the same area, in the so called Barrandium, there are also very similar ore deposits in the Paleozoic series (see figure 1). They are of Ordovician age associated with diabase (paleobasalt) volcanism. The relation of Paleozoic to Proterozoic ores is from the geological point of view striking. The old basic magmatism was obviously the source of mineralization in the area of geosyncline sagging during two important geological epochs. In both epochs, of course, it revealed itself in a slightly different manner, especially as regards the compounds of iron.

In Proterozoic there are rarely oxidic iron ores while sulphide ores are abundant. In addition, in the eastern area of the Proterozoic Barrandium there are also manganese ores. In the Paleozoic oxidic and silicate ores prevail, but representatives of sulphide ores are not missing either. In both epochs relations to the ore-bearing magmatism are only fragmentarily preserved, which is, however, typical of submarine magmatic phenomena.

It may be rightly stated that a similar situation practically occurred also in another part of the Czech Massif, in the Jeseniky Mts. In this area the intensely metamorphosed Proterozoic sediments are overlain by lower mesozonally meta-

morphosed Devonian. Both formations have their own basic magmatism, and both contain ore deposits of the same type: Hematite-magnetite deposits or purely magnetite deposits of submarine hydrothermal type. As may be seen on the map (fig. 1), the phenomena of Proterozoic and Paleozoic mineralization are concentrated practically

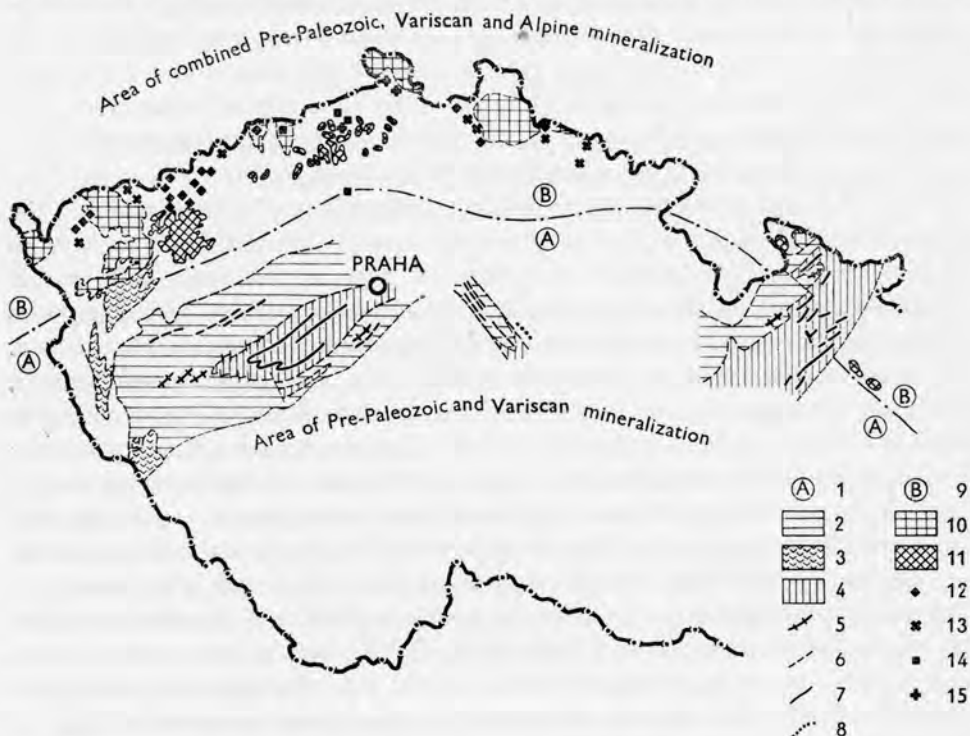


Fig. 1. Distribution of some mineral deposits in the region of pre-Paleozoic and Variscan mineralization and in the region of combined pre-Paleozoic, Variscan and Alpine mineralization 1 — area of pre-Paleozoic and Variscan mineralization, 2 — Proterozoic sediments, 3 — Proterozoic magmatic rocks, 4 — Paleozoic sediments, 5 — Proterozoic iron ores, 6 — Proterozoic pyrite ores, 7 — Paleozoic iron ores, 8 — Paleozoic pyrite ores, 9 — area of combined pre-Paleozoic and Alpine mineralization, 10 — Variscan granites, 11 — Tertiary volcanic rocks, 12 — Variscan fluorite and barite occurrences, 13 — Variscan Pb—Zn ores, 14 — Tertiary fluorite and barite occurrences, 15 — Tertiary Pb—Zn ores

in one area. Due to metamorphism, however, which affected this area, the age problem of pre-Devonian metallization is hazy.

The repeated mineralizations manifest themselves much more distinctly in association with more silicic Variscan eruptive rocks, in the vein and impregnation hydrothermal deposits belonging to the latter. The more silicic magmas produced ore deposits in the Czech Massif primarily during the Variscan period at the end of the Paleozoic Era. The problem of determining relations of these deposits to the

ore-bearing magmatic body, which might be represented by an abyssal magmatic rock, lies in the fact that we usually do not know with which magmatic rock the ore really is associated or in other words, to which rock it is most closely related. Nearly 40 years have passed since the eminent Czech mineralogist Slavík (1914) drew attention to the symmetric pattern of gold deposits in the area of the central Bohemian pluton. This pluton, however, is a mosaic of eruptive rocks, a complex of various magmatic bodies penetrating in a finger-like way and influencing each other. The relations between the place of origin and the place of crystallization of the hydrothermal solution originated from the magma may be so complicated that it is very often impossible to find the parent magma. It is not necessary to emphasize here how limited are our possibilities to determine the age of deposits and therefore I ask for indulgence of the opinions on the age and repetition of mineralization which are stated further below.

Hydrothermal deposits in the Czech Massif are associated with two orogeneses: Variscan and Alpine. If we raise the question of how these two stages of mineralization differ from one another, we should above all call attention to much more intensive Variscan ore-forming processes and to the much more varied representation of elements in the deposits originated during the Variscan period. Phenomena of Variscan mineralization are known all over the Czech Massif. On the other hand, deposits, or rather ore occurrences of Alpine age are concentrated in zones which surround nuclear units of the massif and in which the most intense tectonic and magmatic activity occurred, especially in association with the Tertiary phases of Alpine folding (Štemprok - Vejnar 1959, Čadek - Malkovský 1960, Losert - Chrt 1962). Thus, from the point of view of the distribution of hydrothermal ores it is possible to distinguish in the Czech Massif areas of Variscan mineralization A) and areas of combined Variscan and Alpinian mineralization B). Both areas are shown in figure 1. Let us now examine whether in this case it is also valid what has been said about the older kinds of mineralization — i. e. that mineralizations of related types often repeat themselves in different geological periods at the same place. This should have happened there where both Variscan and Alpinian ores are represented — i.e. in the zone of Variscan and Alpinian mineralization marked B) (fig. 1). There we really do find such cases. This is especially striking in barite-fluorite deposits. Practically the only area in the Czech Massif where fluorite and barite occurs in larger quantities is the above-mentioned zone. The main fluorite-barite deposits known and exploited today are in the Krušné hory Mts. (Erzgebirge) and in the Krkonoše Mts. (Riesengebirge). Similarly to other hydrothermal deposits of this area they are regarded to be of Variscan-Early Paleozoic age. Fluorite is not a rare mineral in the greisen deposits in the Krušné hory Mts. (similarly in Cornwall) and occurs also in the cassiterite-wolframite ore veins, for instance, at Cínovec. There is no doubt about the Variscan age of the tin-tungsten deposits in the Krušné hory Mts., but Czech and German geologists, with a few exceptions only, regard the fluorite deposits and fluorite occurrences in some other deposits partly as Variscan and partly younger.

The post-Cretaceous age is clearly proved in the deposits in which fluorite veins are embedded in Cretaceous sediments (the deposit Jílové), or where barite occurs in the same geological position. The age of the Vrchoslav deposit has been recently determined (Hanuš - Krs 1963) by the study of paleomagnetism as Tertiary. In the case of many barite-fluorite deposits the mineral association and the general character are so similar that a larger extension of the Cenozoic mineralization than formerly presumed may be considered.

It seems, therefore, that mineralizations of the same type repeat themselves in one area during two considerably temporally distant geological periods.

The case of single occurrences of lead-zinc mineralization is similar. Here, we find again spatially associated mineralizations — albeit not extensive — of Tertiary age (Tertiary age has been proved in one case and in other cases post-Jurassic age is obvious) and mineralizations, which for the time being are attributed to the Variscan mineralizing activity, especially in those cases where this mineralization is controlled by the contact of the Krkonoše Mts. Variscan granite with Paleozoic rocks (Pb—Zn skarn deposit Fichtig).

In many cases we encounter the problem of determination of the age of mineralization. Where there are no geological criteria available, Hanuš and Krs (1963) carry out geophysical measurements of the paleomagnetism of accompanying minerals. It is unfortunately uncertain whether these measurements bring decisive data because it is possible that one deposit was affected by two mineralizations and it can be presumed that the younger mineralization influenced thermally also the older associations of minerals. The question arises whether this was not the case in Jáchymov where Krs (Vondrová 1963) determined the Tertiary age for one of the oldest ore minerals.

These problems are, of course, not specialized to the Czech Massif only. I would like, however, to draw your attention to one of the very interesting cases in Bulgaria regarding the well-known polymetallic deposit of Chiprovtsi. This deposit, which from the point of view of the distribution of ore components has a very well developed zoning, is according to Fikovski (in Aleksiev 1961) in its highly tempered parts probably of Variscan age, and in the lower tempered parts Cenozoic, post-Triassic. Aleksiev's work (1961) clearly proves that the higher temperature ores of the deposit are from a geochemical point of view absolutely identical with the neighbouring, verified Paleozoic deposits. Similar cases are known from the work by Petrascheck (1953) and others and are explained as proof of the ore regeneration in Schneiderhöhn's sense (1953). But it is also possible that ore-forming activity occurs in one place throughout several geological periods or repeats itself i.e. there exists a persistence of the ore-forming activity in certain zones as assumed by Locke - Billingsley - Schmitt (1934), Jolliffe (1952) and others. The number of proofs for this increases. In the Symposium Volume I the present author (Pouba 1963) gave an example showing that in some cases polymagmatic processes of different age formed rather distinct zoning on a regional scale which, however, has nothing in

common with Emmons' idea of ore zoning. Therefore, it is desirable to parallelize individual supply periods of hydrothermal deposits with the geological evolutionary stages of the origin of tectonic structures and/or with the stages of metamorphism.

Metamorphic processes in hydrothermal deposits in the Czech Massif are known in the Krušné hory Mts. (Erzgebirge) and the Jeseníky Mts. in Silesia. They are manifested especially at the deposit Zlaté Hory in the Hrubý Jeseník Mts. This deposit is formed by copper and lead-zinc impregnated and selectively metasomatic ores in Devonian quartzites affected by epizonal metamorphism (Havelka 1963). The ore, however, contains also associations of minerals which are not metamorphosed and which can be regarded as phenomena of younger post-metamorphic mineralization. At the same time, polymetallic vein ores are developed in the classical veins in the same rocks in the deposit Nová Ves not far from there. In these ores we cannot find any trace of metamorphic changes. This deposit lies in the same ore zone, between two metamorphosed polymetallic deposits (Zlaté Hory, Horní Město). Therefore, we may infer that mineralization was repeated after the period of metamorphism and thus we again find in one area two mineralizations of the same type but of different age.

In the case of some deposits it is not quite clear whether the younger mineralization is of secretory origin (from underground waters) or whether it is a mobilization of older ores. In country rocks we often observe the mobilization of quartz in young tectonic faults, often accompanied by pyrite. It is, therefore, possible to assume a similar mobilization in the ore which was affected by the same tectonics. In a small but very interesting lead-zinc deposit Jasenie in the Low Tatras (Slovakia) it has been found that ore-bearing solutions interacted with solutions originated from the country rocks. Besides galena, sphalerite, barite and semseyite, in the youngest mineral assemblages occur also chlorite, epidote, albite and rock crystal — i.e. associations of the s.c. Alpine paragenesis, which is common outside the deposit in the country rocks. It is interesting that epidote is in places older than galena and sphalerite. This is a mixture of Alpine rocks paragenesis with Alpine ore paragenesis, if we may call it so. It is a proof of the fact that in the ore deposits there are not only repetitions of mineralizations of magmatic origin, but also of secretory origin.

Thus, the causes for the repetition of mineralization in the deposits are very varied and cannot be explained by one theory. The development of mineralization is obviously governed by the development of magmatism within the whole process of orogenesis. It is possible, in agreement with the geologists who emphasize the influences of geological structure and especially of deep tectonic zones, to imagine the importance of the recognition of routes along which the magma and ore solutions penetrated. In my opinion, however, these routes alone cannot explain the diversity of occurrences of ore deposits, leaving aside the magma and shifting the problem of the origin of ore components to the unexplored depths of the earth, as recently done by Vondrová (1963) in the Czech Massif. At the same time, the deep tectonic zones are of great importance for the repetition of the processes of magmatic mineralization,

because they represent scars which heal very slowly and which react sensitively to all important changes in the earth's crust. These zones are evidently the indirect cause of the mobilization of ore minerals without any significant supply of new components. Thus, the tectonic and magmatic processes, which are concentrated in the earth's scars, should be regarded as a cause of the processes of mobilization.

In my opinion, the recent distribution of deposits in the accessible part of the earth's crust, however, seems to support the idea that destructive denudation processes and subcrustal tectonics are equally important. Whatever the depth the supply route may reach, the conditions suitable for the concentration of ores during the ore forming process are limited by some optimum zone tectonically brought from below and more or less denuded. This is also one of the well-known reasons why some magmatic bodies are ore-bearing and others sterile.

*Geological Institute
Charles University
Prague*

References

- Aleksiev, E. [Алексиев, Э.] (1961): Геохимия на Чипровско-Мартиновския руден район. — Трудове върху геол. на България, сер. геох. и ползн. ископ. кн. 2, 253—317. — (Geochemistry of the Chiprovtsi-Martínovo ore district. — Trudove vrchu geol. na Blgariya, ser. geoch. i polzn. iskop.).
- Berg, G. (1928): Über den Begriff der Rejuvenation und seine Bedeutung für die Beurteilung von Mineralparagenesen. — Z. prakt. Geol. 36, 17—19.
- Čadek, J. - Malkovský, M. (1960): O rudních indiciích, souvisejících s výstupem terem v okolí lázní Teplic v Čechách. — Věst. Ústř. úst. geol. 35, 321—324. (Ore manifestations associated with thermal waters in the vicinity of spa Teplice v Čechách).
- Hanuš, V. - Krs, M. (1963a): Über die Anwendung des Paläomagnetismus zur Alterbestimmung hydrothermaler Erzlagerstätten. — Neues Jb. Mineral. Geol. Pal. (Abh.) 100, 87—100. — (1963b): Paleomagnetic dating of hydrothermal deposits in Czechoslovakia. — Geophys. Jour. of the Royal Astronom. Soc. 8, 1, 82—101.
- Havelka, J. (1963): O projevech regionální metamorfosy na základě studia makrotextur v sulfidickém zrudněné kyzových ložisek v oblasti Zlatých Hor — západ. — Sbor. věd. prací VŠB Ostrava 9, 4, 80, 531—548. (The manifestation of regional metamorphism in Zlaté Hory ore district).
- Jolliffe, A. W. (1952): The North-western part of the Canadian Shield. — Int. geol. Congr. XVIII th Sess. 13, 141—149.
- Kutina, J. (1957): A contribution to the classification of zoning in ore veins. — Acta Univ. Carol. Praga (Geol.) 3, 197—225.
- Locke, A. - Billingsley, P. - Schmitt, H. (1934): Some ideas on the occurrence of ore in the Western United States. — Econ. Geol. 29, 560—576.
- Losert, J. - Chrt, J. (1962): Neoidní platformní metalogenetické provincie v metalogenetické oblasti českého masivu. — Věst. Ústř. úst. geol. 37, 201—204. (Neoid platform metallogenic provinces in the metallogenic region of the Czech Massif).
- Petrascheck, W. E. (1953): Magmatismus und Metallogene in Südosteuropa. — Geol. Rdsch. 42, 128—143.

- Pouba, Z. (1963): Polymagmatic zoning of ore deposits on a regional scale. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 52—57.
- Rösler, H. J. (1962): Zur Entstehung der oberdevonischen Eisenerze vom Typ Lahn-Dill in Östthüringen. — *Freib. Forschungsh.* C 138, 1—79.
- Schneiderhöhn, H. (1953): Fortschritte in der Erkenntnis sekundär-hydrothermalen und regenerierter Lagerstätten. — *Neues Jb. Mineral. Geol. Pal. (Mh.)* 9, 10.
- Skácel, J. (1962): Metallogenetische Verhältnisse der Mittel- und Ostsudeten (ČSSR). — *Zeit. f. angew. Geol.* 9, 469—475.
- Slavík, F. (1914): Die Goldquarzgänge Mittelböhmens. — *Z. prakt. Geol.* 22, 343—352.
- Smirnov, S. S. [Смирнов, С. С.] (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — *Изв. Акад. наук СССР (Сер. геол.)* № 6, перепечатке в книге „Академик Смирнов, Избранные труды“, 134—143, Москва 1955. (On the question of zoning in ore deposits. — *Izv. Akad. nauk. U.S.S.R., ser. geol.*, according to the reprint in the volume “Academician Smirnov, Collected papers”).
- Štemprok, M. - Vejnar, Z. (1959): Genese fluoritových žil u Jílového v severních Čechách. — *Sbor. Ústř. úst. geol.* 25, 235—267. (The genesis of fluorite veins near Jílové in Northern Bohemia).
- Vondrová, N. (1963): Hlubinné tektonické zóny v Českém masivu a jejich význam pro metalogenezi. — *Geol. Průzk.* 5, 161—164. (Deep tectonic zones in the Czech Massif and their importance for metallogeny).

**ZONING IN THE SPIŠSKO-GEMERSKÉ RUDOHORIE MTS.
AS AN EXAMPLE OF POLYASCENDENT AND MONOASCENDENT
ZONING**

J. H. BERNARD, CZECHOSLOVAKIA

ЗОНАЛЬНОСТЬ В СПИШСКО-ГЕМЕРСКОМ РУДОГОРЬЕ В КАЧЕСТВЕ
ПРИМЕРА ПОЛИАСЦЕНДЕНТНОЙ И МОНОАСЦЕНДЕНТНОЙ
ЗОНАЛЬНОСТИ

Я. Г. БЕРНАРД, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

Introduction

The Spišsko-gemerské rudohorie Mts. is the most important and simultaneously the most intensively metallized region of the metallogenic province of the West Carpathians. It is also one of the economically most important ore regions in Czechoslovakia. The metallogenic area mentioned covers up the region of eastern Slovakia between the towns Lučenec, Spišská Nová Ves, Košice and Rožnava; the Triassic deposits near Rudabanya in Hungary genetically also belong to this region. The hydrothermal mineralization of this area which prevails over the non-hydrothermal mineralization types (pre-Hercynian syngenetic and metamorphogenous Fe- and Mn-ores, pyrites etc.) is developed in Slovakia in metamorphic Lower Paleozoic series of rocks, i.e. porphyroid and phyllite-dabase series, further, in the Carboniferous and Permian rocks and to a small extent in Triassic sediments.

In the axis of the mountain range the complexes of the rocks mentioned form, along with sporadic small massifs (apophyses) of acid, mostly tourmaline granites of Gemerid type, a tectonic unit of the Gemerids differing from the metamorphosed units of the Veporids and Tatrads which lie in the north and in the west.

The hydrothermal mineralization has been produced by the Alpine tectomagmatic process and its origin together with the development of acid Gemerid granites has been recently assigned — on the basis of the K—Ar method (Kantor 1957), of the structural geological observations (Máška 1957) and of the paleomagnetic investigation (Hanuš - Krs 1963) — to the time-span of the Middle Cretaceous up to Paleocene. The earlier opinions on the Hercynian age of hydrothermal mineralization maintained recently, especially by Ilavský (1957—1958), as well as the attempt of a compromising interpretation, (assuming the presence of Hercynian mineralization with a more or less intensive Alpine mobilization — Ilavský 1962, Novák 1962), are characterized by insufficient objective and detailed observations of the successions in the hydrothermal mineralization and by an incorrect parallelization of syngenetic

and vein types of metallization. These opinions can today be regarded as disproved (Andrusov 1958, Bernard - Hanuš 1962, Varček 1962 and others).

As has been proved already by Máška (1957) and Bernard (1961 a), the hydrothermal mineralization is not in direct association with the acid Gemerid granites. The question remains whether the sources of mineralization can be sought directly in the extended massifs of the intrusives of an unknown character, which have recently been proved by geophysical investigation in fairly deep zones of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. According to the author's opinion, the distinct apomagmatic character of the whole mineralization furnished evidence that between the deep-seated massifs of the intrusives evidently loosened by the influence of the Alpine folding and the hydrothermal mineralization there is a parental relation only and that the magmatic chambers themselves can be expected in still greater depths, at present inaccessible to our investigation.

The hydrothermal mineralization of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. varies greatly and it is, therefore, not difficult to prove its polyascendent origin. The sequence of the hydrothermal mineralization and its stage character have been the subject of investigation during the last 50 years. Contrary to the original simple division of the mineralization into the siderite- and rejuvenation mineralizations the author with Hanuš (Bernard 1961b, Bernard - Hanuš 1961, 1963) maintain the following view on the general succession of the hydrothermal mineralization in the Spišsko-gemerské rudohorie:

Ist epoch:

1. Dolomite mineralization period (symbol do) is represented by metasomatic dolomite of magnesite deposits.

2. Magnesite mineralization period (mg), represented by metasomatic magnesite and veins of younger dolomite, especially in Carboniferous limestones.

IIInd epoch:

3. Fuchsite-talc mineralization period (fm) includes high-temperature talc and quartz veins in the magnesite deposits, the origin of quartz and earlier tourmalinization (short columns), and albitization of wall rocks. The Gemerid granites and greisenization appear to be older than this period (Bernard - Hanuš 1961a); however, their temporal relation to mineralization of the Ist period is not clear.

IIIrd epoch:

4. Ankerite mineralization period (ak): ankerite and Fe-dolomite of metasomatic siderite-ankerite deposits; sporadic in veins.

5. Siderite mineralization period (si) includes metasomatic and vein siderite, vein ankerite, quartz of two generations, gersdorffite and others.

6. Barite mineralization period (ba): barite veins and metasomatic bodies in the siderite vein filling. It is obviously a younger ascension.

7. Hematite mineralization period (he) is represented by separate hematite veins or impregnations in an earlier vein filling.

IVth epoch:

8. Tourmaline-albite mineralization period (ta): It is represented especially by tourmaline (long columns), quartz, albite, chlorite, sericite and other minerals in ore veins (products of hydrothermal mobilization of the minerals belonging to the fm period).

Vth epoch:

9. Sulphide mineralization period (sf): sulphides and quartz in the form of impregnations in earlier vein filling; sometimes separate filling of fissures or exceptionally individual quartz-sulphide veins. During the first subperiod sulphides and arsenides of Fe, Ni and Co were formed, during the main second subperiod in addition to quartz, dark sphalerite, pyrrhotite, chalcopyrite, bornite, Bi-Pb sulphosalts, tetrahedrite, cinnabar, galena and other minerals, originated. The third subperiod has a hydrothermal mobilization character — unimportant quantities of bornite, chalcocite, barite, siderite, pyrite etc. From the beginning to the end of the period a decrease of temperature is perceptible.

VIth epoch:

10. Stibnite mineralization period (at). In separate veins quartz, pyrite, arsenopyrite, to a lesser extent galena and sphalerite originate and at the final stage of the period Pb-Sb sulphosalts and also berthierite and dominating stibnite were formed; ferberite, huebnerite and scheelite have been established sporadically (Kantor 1953). Again here a drop in temperature is perceptible.

11. Calcite mineralization period (ka). Vein calcite and sporadic grains of sulphides.

Under near-surface conditions in the veins and metasomatic bodies, supergene minerals such as limonite, manganese minerals, copper carbonates, various sulphates etc. are formed.

History of the Investigation of Zoning in Ore Deposits

Earlier attempts have brought only sporadic results or they failed completely. Papp (1919) pointed to the fact that the main accumulations of siderite occur in veins outside the central zone of the mountain range. This view has newly been confirmed.

Schönenberg (1949) was the first to attempt to interpret the zoning around the small granite massif of Betliar in the Rožnava region. He regarded the quartz-stibnite veins with gold in the proximity of the massif as pneumatolytic hydrothermal parageneses; on the other hand, this author considers the quartz-sulphide, and especially the more distant siderite veins to have originated at a low temperature. The basic deficiency of the interpretation is, however, that he did not conceive that the hydrothermal mineralization process in this place occurred in many stages and,

therefore, considered the zones only to be spatial thermal facies of the same mineralization.

Varček (1957) investigated the zoning in a narrow north-southern belt running across the mountain range and he arrived at the conclusion that from the centre towards the southern border of the mountain range the following vein zones can be distinguished: The zone of quartz veins with a negligible amount of sulphides and gold, the zone of quartz-stibnite veins with a considerable amount of Au, the zone of siderite-quartz-sulphide veins, the zone of siderite-barite veins, and the zone of barite veins. This author mentions that in the continuation northwards (the vicinity of Rudňany) the picture is similar, whereas farther, at the western and eastern border of the mountain range, the situation of the zones is complicated. The main defect of his theory is the arranging of associations of various age into one zoning-irrespective of their age.

More recently Varček (1962, 1963) repeats on the whole his earlier opinions on the north-southern zonal cross-section through the mountain range; he presents them in the light of the generally accepted new knowledge about the discontinuous development of the whole mineralization, substantially supplements them by my conclusions regarding regional zoning and, in addition, he points to the tendency of sulphides (chalcopyrite, arsenopyrite etc.) to accumulate to a certain extent in the deposits of the central zone.

In a paper dealing with methodics (Bernard 1957) I gave the first time a detailed picture of the general regional zoning of ore veins in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. From the example of a number — at that time still incomplete — of investigated localities it was possible to prove with certainty a distinct regional zoning of barite and sulphide mineralization compared with the vertical zoning of single mineralizations in the deposit Rudňany. In this study two zones — the border zone and the central zone — were for the first time defined and plotted on sketch maps. The lines contouring these zones have a similar course in space. As far as the temporary independent barite and sulphide mineralizations are concerned it can be stated that even new data have not influenced substantially the course of these lines.

In the author's further detailed studies (Bernard 1961a, 1963) the picture of regional zoning was completed. Individual zonings can be observed in mineralizations which originated during the siderite, barite, hematite and sulphide periods; the zoning of the latter period offered an especially varied image. Regular vertical changes of the chemism of siderite were newly established in 1961 at the deposit of Rudňany. On the basis of the general succession of the hydrothermal mineralization examined, its stadal character and discussion of the relation between magmatites and mineralization (Bernard - Hanuš 1963) it was possible to make a scheme of the regional zoning of ore veins in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. which is most consistent with the observed facts.

Regional Phenomena of Zoning in the Spišsko-Gemerské Rudohorie Mts.

As one can infer from the above, the hydrothermal mineralization of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. as a whole has been formed by a number of isolated ascensions (pulses) often considerably different in their physico-chemical character depending on the stadial development of magmatism. These ascensions followed reopened or new fissures from the magmatic chamber into the upper complexes, as results

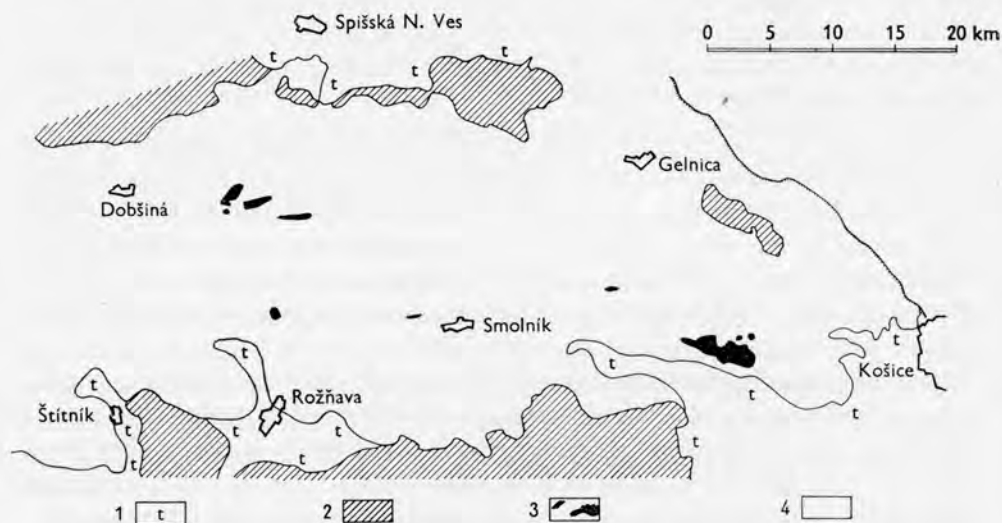


Fig. 1. Schematic sketch of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

1 — Tertiary and Quaternary, 2 — Mesozoic, 3 — gemicid granites, 4 — metamorphosed and non-metamorphosed Paleozoic rocks

of intermagmatic tectonic activity. Their load was precipitated there due to some contamination of the fluids by enclosing rocks and under the influence of complex physico-chemical conditions (i.e. directly in the veins, or in connection with the metasomatic replacement of the earlier vein filling or limestone bodies). The examples of multi-stage development of ore veins and metasomatic bodies and several distinct rejuvenations prove a polyascendent (in Kutinas' sense 1957) or pulsation character (S. S. Smirnov 1937) metallogenic region. It is a complex of monoascendent zonings belonging to single mineralization periods coinciding in space but not in time. In the single ascensions the zones are not equally distinct and there are great differences between them: in some mineralization periods the zones have not been distinguished (in dolomite, magnesite, ankerite periods as well as in the stibnite period), in other they are not distinct (both silicate periods) or not quite clear (siderite period), or in

other cases zoning may be distinguished quite sharply (barite, hematite and sulphide periods).

Zoning of the siderite mineralization period: As Papp (1919) has correctly pointed out, the vein siderite is accumulated especially in ore veins in the marginal zone of the mountain range, while in the centre of the mountain range siderite period is to a higher extent represented by ankerite and by quartz of siderite or other periods. The considerable thickness of siderite veins in the marginal zone, that is in the zone with apomagmatic tendency, is, however, not due exclusively to the geothermic factor,



Fig. 2. The distribution of deposits and occurrences of barite in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

but also to the factor of a suitable tectonic predisposition, that is to the many times repeated re-opening of fissures of an Alpine strike (East-West) during the supply of solutions depositing siderite in the marginal zone. The fact that here the geothermic factor is not the sole agent responsible for the zoning is also confirmed by the establishment of a very extensive vertical interval of siderite in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. found by Máška in the Rožňava region (about 1100 m) and also in Rudňany.

Zonal changes in the chemism of siderite which are quite distinct in the veins in Rudňany have not yet been established on a regional scale. In the zones of siderite in the Rudňany veins the content of isomorphous Mn and Ni regularly and distinctly decreases towards the depth (Bernard 1961b).

Zoning of the barite mineralization period: It is a very distinct zoning observed in several cross-sections (one cross-section of N—S direction has been described by Varček in 1957), even on a regional scale in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

The barite deposits and occurrences accumulate throughout into a zone of an apomagmatic tendency, while in the direction towards the centre the amounts of barite decrease (barite occurs in the uppermost parts of veins or in horizons of considerable altitude) and from a certain line barite is lacking (fig. 2). The fact that the occurrence of barite in the border zone of the mountain range is due to geothermic factors and not to the absence of pre-existing fissures in the centre of the mountain range is supported by the above-mentioned existence of a transition between the barite zone

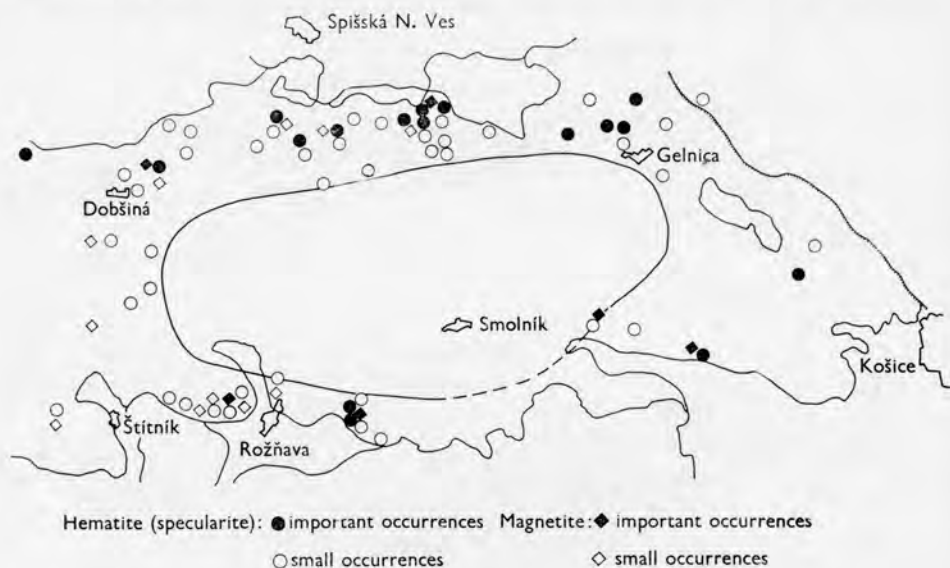


Fig. 3. The distribution of occurrences of hematite and magnetite in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

and a zone without barite, as well as by the distinct vertical decrease of barite amounts in the Rudňany veins. In the latter the barite forms in the upper areas huge metasomatic bodies in the siderite vein filling and towards the depth barite retreats into thin veins and does not form metasomatic bodies. This fact can be explained only by temperature conditions unfavourable for the separation of barite in the depth where barite filled only channels of a little thickness.

Zoning of the hematite mineralization period: In this zoning the space occupied by hematite accumulations in the ore veins of the border zone and an absolute lack of this characteristic mineral in the central zone of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. is also very distinct (fig. 3). The main accumulations of specularite in the form of thick veins or lenses following the same fissures as siderite mineralization (for instance, in Žakarovce, Nižné Slovinky, Rudňany, Bindt, Grétl — Bartels 1910) have been mostly extracted already. The distinctly apomagmatic zonal tendency of the vein hematite occurring here in the form of specularite, which has been confirmed even

by new observations at the deposits of the Bohemian massif and elsewhere argues against the earlier (Ulrich 1928, 1936) and recent (Varček 1962, Novák 1962) opinions on the pneumatolytic or high temperature conditions or even metamorphic conditions of the origin of specularite. The low temperature conditions of the specularite development are in agreement with Ramdohr's opinion (1955, p. 742).

Zoning of the sulphide mineralization period: On a regional scale cinnabar reveals zonal distribution either as an accessory or exceptionally as fairly frequent



Fig. 4. The distribution of deposits and occurrences of cinnabar in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

mineral in numerous ore veins of the border zone of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. It was never found, neither in traces, in the ore veins in the centre of the mountain range (fig. 4). The well-known general apomagmatic tendency of cinnabar occurrences makes it possible to interpret also in this case its zoning on the basis of the influence of a geothermic factor. Amounts of tetrahedrite also gradually decrease towards the centre of the mountain range. On the other hand, sulphides, especially chalcopyrite, pyrrhotite, pyrite, arsenopyrite and some others, show a tendency to form larger accumulations in the central zone of the mountains, as has recently been pointed out by Varček (1962, 1963). The increase of the arsenopyrite amounts in the depth in the veins in Rudňany (Bernard 1961b) and of chalcopyrite content in the Maria Vein at Rožňava (Varček 1961) has already been pointed out earlier. Undoubtedly, the sulphides in question, which are rather characteristic of high-temperature conditions, form in the centre of the mountain range a not too distinct zone with a perimagmatic tendency.



Fig. 5. The distribution of occurrences of tetrahedrite with varying Hg contents in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

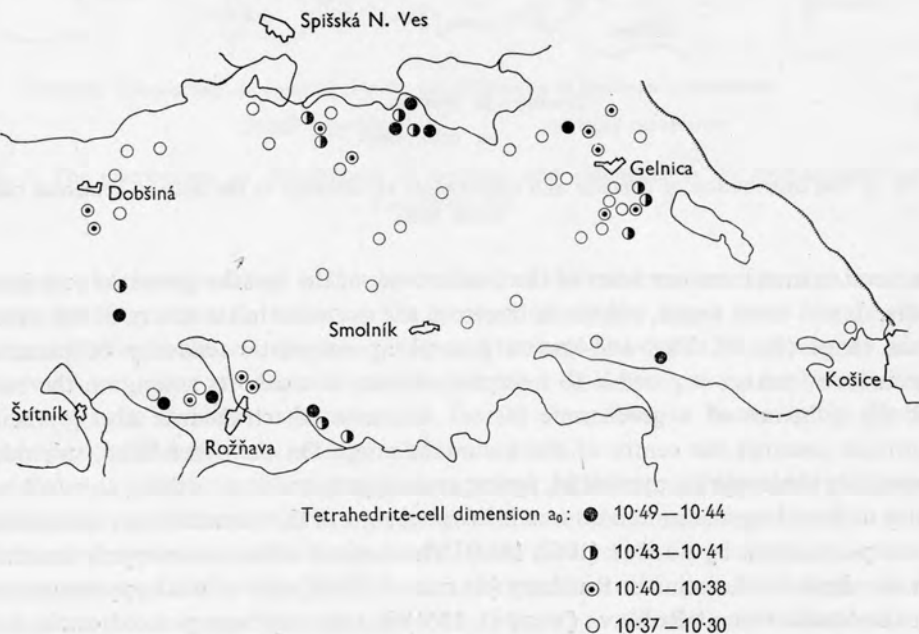


Fig. 6. The distribution of occurrences of tetrahedrites with varying unit-cell dimension in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

A very sharp zoning can, however, be observed in the chemism of tetrahedrite — one of the most important ore minerals of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. This refers especially to the content of isomorphous mercury replacing copper in the lattice of tetrahedrite. While in the marginal zone tetrahedrite is usually very rich in mercury (approx. 5 to 19 per cent), in tetrahedrites of the central zone (as well as of samples from more deep-seated veins of the border zone) the amount of mercury decreases to 1 per cent or drops even below 1% (fig. 5). The unit-cell dimensions and density of tetrahedrite also changes very strongly with the chemism of tetrahedrite, especially with the content of mercury (Bernard 1957, 1958; fig. 6). It should be emphasized that the decrease of mercury contents at a certain critical zone is very sharp (observed in Rudňany and Slovinky), while above the critical zone, as well as below it, the changes of mercury contents are only gradual. Thus it may be explained why Novák (1961) ascertained the existence of no distinct zoning as concerned mercury contents in tetrahedrite in the Maria Vein in Rožňava, which today is evidently encountered in a sector below the mentioned critical zone.

In addition to this zoning of the sulphidic period oriented towards the axis or the centre of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. another less distinct regional zoning has been established: In the eastern part of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. (approximately between the towns Gelnica, Smolník and Zlatá Idka) a zone with a generally moderately increased concentration of lead, zinc and tin has been found. This corresponds exclusively to the sulphidic mineralization period. This zone is characterized by a more frequent occurrence of relatively rare minerals of the sulphidic period of the ore veins in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. — sphalerite and galena (fig. 7) and by a higher isomorphous representation of all the three mentioned elements (Pb, Zn, Sn) in tetrahedrite, and/or of tin in chalcopyrite. In tetrahedrite the content of zinc attained 5—10 per cent, of lead 0,01—0,05 per cent or more and of tin 0,001 per cent, while in other parts of the mountain range even 0,00X per cent of tin in tetrahedrite (fig. 8) occur only exceptionally. Similarly, chalcopyrite of this zone contains thousandths up to hundredths per cent of tin, while in other parts of the area the major part of the analyzed chalcopyrites did not contain tin at all, not even in thousandths per cent (fig. 9). In my paper of 1961 I interpreted this zoning as follows:

The Pb—Zn—Sn zone in the eastern part of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. originated so that during the course of the sulphidic period the whole metallogenic area was mineralized from several hydrothermal centres, the composition of which was practically identical. Only the hydrothermal source of the eastern area was moderately enriched in Zn, Pb and Sn. Such zoning, independent of the general geothermical zoning, dominating during the whole sulphidic period is different from other types of monoascendent zoning. In my paper of 1961 I suggested to name it "zoning of specialized hydrothermal sources".

How can we get an idea of the origin of this special kind of monoascendent zoning? The interpretation of the Zn—Pb—Sn zone in the eastern part of the Spišsko-



Fig. 7. The distribution of occurrences of sphalerite and galena of the sulphidic (sf) and stibnite period (at) in the Spiško-gemerské rudohorie Mts.

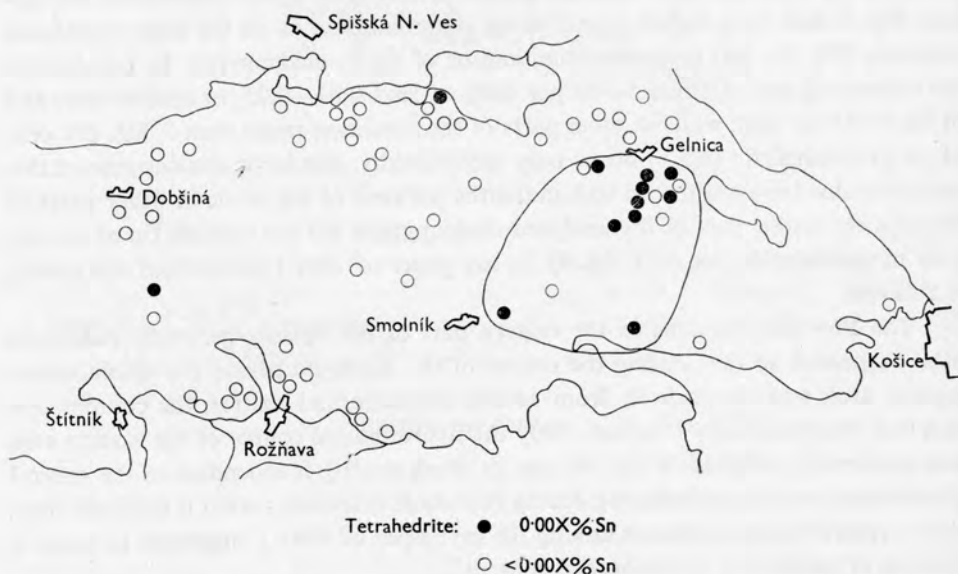


Fig. 8. The distribution of occurrences of tetrahedrite with varying Sn contents in the Spiško-gemerské rudohorie Mts.

gemerské rudohorie Mts. is based on the idea that the whole metallogenic region during the ascension of the sulphidic period was not mineralized from one of the ore-bearing centres, but from several deep-seated sources of hydrothermal solutions. These centres simultaneously emitted the same hydrothermal products into intergranulars and fissures of practically equally heated deeper seated rock complexes. All these centres were provided with chemical constituents from a common magmatic chamber or a deep paligenetic zone where during still unknown processes the ore constituents were separated from components of the intrusives.



Fig. 9. The distribution of occurrences of chalcopyrite with varying Sn contents in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts.

If we accept the hypothesis of several ore-bearing centres of sulphide mineralization we can without difficulties also explain a certain specialization of the mineral composition, in our case a moderate enrichment in lead, zinc and tin, the composition of the hydrothermal solutions in other respect being the same. This specialization in composition today manifests itself by the origin of a zone with occurrences of sphalerite, galena, tetrahedrite richer in Zn, Pb, and Sn and chalcopyrite with a certain amount of Sn as was stated above.

Figure 10 illustrates the fact that the zone of a hydrothermal source specialized in Zn – Pb – Sn in addition to the above-mentioned difference in chemism corresponds also to zoning oriented fully towards the centre of the mountain range, and that the origin of this zoning is predominantly geothermic. That means similarly to the case of non-specialized hydrothermal centres the hydrothermal mineralization pertaining

to the specialized centre may belong to the outer and also inner zone of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. Evidence of this is furnished, for instance, by the occurrence of tetrahedrites richer in zinc and lead in the Zn – Pb – Sn zone, which may be rich in mercury (for instance, some tetrahedrites from Grellenseifen) or poor in mercury (for instance, tetrahedrites from Prakovce, Smolník and other places of the central zone).

As has been mentioned above, the zonings of the single ascensions (mineralization periods) pose together the polyascendent zoning of the Spišsko-gemerské rudo-

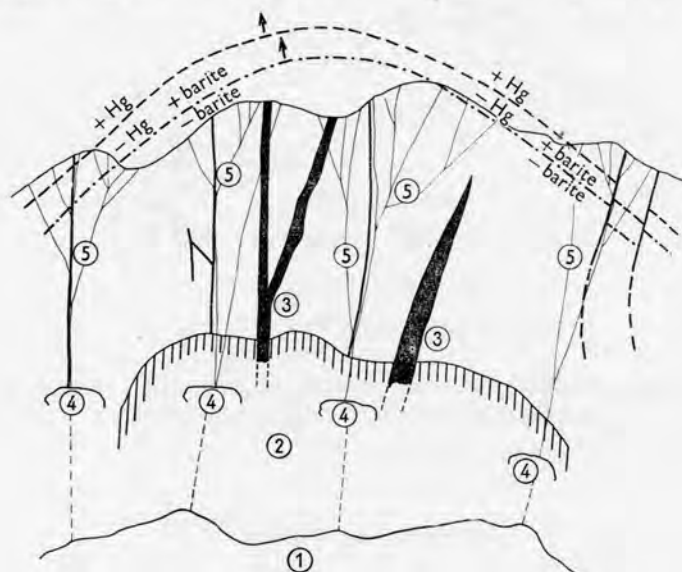


Fig. 10. Schematic diagram of the genesis of mineralization in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. resulting from the influence of specialization of appropriate hydrothermal sources

1 — assumed level of the magmatic chamber, 2 — assumed level of the pluton detected geophysically, 3 — little massifs of Gemerid granites either cropping out or assumed, 4 — assumed centres of concentration of ore-bearing solutions (with certain chemical specialization), 5 — ore-bearing solution channels following important and less important tectonic lines. In the upper part of the figure zones of Hg tetrahedrite and barite are schematically depicted

horie Mts. During the origin of the siderite-, barite- and hematite periods following one another and belonging to one single drop of temperature, the regional zoning manifested itself uninterrupted. Afterwards, due to the influence of the ascension of some late-magmatic differentiates and thus to the effect of higher geoisotherm, the previous development was interrupted; after the tourmaline-albite period the sulphidic period followed with a high-temperature start. During the ascension of the sulphidic period a new regional zoning was formed, which incidentally displayed the same spatial situation of the outer and inner zones as in the case of siderite, barite and hematite mineralization periods. The striking contrasting character of the zoning

in the metallogenic region of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. is also due to the fact that the mountain range in its centre was subjected to uplifts, so that today it resembles an eroded anticlinorium. I also assume that originally even the uppermost parts of the ore veins in the centre of the mountain range contained characteristic minerals of the outer zone, such as barite, specularite, Hg-tetrahedrite etc. Under the influence of a strong erosion in the centre of the mountain range these sectors were denuded and deeper portions of a different character of mineralization of each ascension became exposed.

*Geological Survey
of Czechoslovakia
Prague*

References

- Andrusov, D. (1958): Geológia československých Karpát. I. Bratislava.
- Bartels, W. (1910): Spateisenerzlagerstätten des Zipser Comitatus in Oberungarn. — Arch. Lagerst. Forsch. 5.
- Bernard, J. H. (1957): Předběžná zpráva o kombinaci výpočtů velikosti mřížkových konstant a semikvantitativních spektrálních analys pro geochemický výzkum rudních žil. — Věst. Ústř. úst. geol. 32, 135—145.
- (1958): Chemismus a velikost mřížkových konstant spišsko-gemerských tetradritů. — Rozpr. Čs. akad. věd (MPV) 68, 14, 1—74. (Chemism and unit cell dimensions of the tetrahedrites of the Spišsko-gemerské rudohoří (Slovakia)).
- (1961a): Regional primary zoning of ore vein fillings in the metallogenetic region of Spišsko-Gemerské Rudohoří (Czechoslovakia). — Acta Univ. Carol. Praga (Geol.) No. 1, 9—20.
- (1961b): Mineralogie und Geochemie der Siderit-Schweferspat-Gänge mit Sulfiden im Gebiet von Rudňany (Tschechoslowakei). — Geol. práce 58, 1—222.
- (1963): Polyascendent regional zoning in the metallogenic region of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Czechoslovakia. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 149—153.
- Bernard, J. H. - Hanuš, V. (1961a): O časovém vztahu gemeridních granitů a turmalinisace k hydrotermálnímu zrudnění ve Spišsko-gemerském rudohoří. — Věst. Ústř. úst. geol. 36, 361—363.
- (1961b): Postavení hematitu (spekularitu) a magnetitu v celkové sukcesi hydrotermálních ložisek Spišsko-gemerského rudohoří. — Věst. Ústř. úst. geol. 36, 343—345.
- (1962): Poznámky k některým názorům na metalogenesi Spišsko-gemerského rudohoří. — Geol. práce 61, 141—150.
- (1963): Principles of metallogenesis of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. — Some ore deposits of the Western Carpathians. — Probl. Postmagm. Dep., Guide to excursion 16—28.
- Hanuš, V. - Krs, M. (1963): Paleomagnetic dating of hydrothermal mineralization on example of Spišsko-gemerské rudohorie area-Czechoslovakia. — Rozpr. Čs. akad. věd 73, 14, 1—87.
- Hlavský, J. (1957): Geológia rudných ložísk Spišsko-gemerského Rudohoria. — Geol. práce 46, 51—95.
- (1958): Geologie der Erzlagerstätten des Zips-Gömörer Erzgebirges, Tschechoslowakei. — Geologie 7, 14—43.
- (1962): Metalogenetický vývoj gemerid a jeho problémy. — Geol. práce 61, 87—100.
- Kantor, J. (1957): A^{40}/K^{40} metoda určovania absolutného veku hornín a jej aplikácia na betliarsky gemeridný granit. — Geol. práce, Zprávy 11, 188—200.

- Kutina, J. (1957): A contribution to the classification of zoning in ore veins. — *Acta Univ. Carol. Praga (Geol.)* No. 3, 197—225.
- Máška, M. (1957): Poznámky k předterciérní metalogeneri západních Karpat, zvláště Spišsko-gemerského Rudohoří. — *Geol. práce* 46, 96—106.
- Novák, F. (1961): Tetraedrit z ložiska Mária u Rožňavy. — *Geol. práce* 56, 217—246.
- (1962): Kritéria alpinských regeneračních procesů na hydrotermálních ložiskách gemerid. — *Geol. práce* 61, 113—126.
- Papp, K. (1919): Die Eisenerz- und Kohlenvorräte des Ungarischen Reiches. Budapest.
- Ramdohr, P. (1955): Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin.
- Ulrich, F. (1928): Výskyt rutilu na sideritových žilách u Rožňavy na Slovensku a jeho postavení v žilné paragenesi. — *Rozpr. II. tř. Čes. akad. věd* 37, 8, 1—14.
- (1936): Vzácná nerostná paragenese z Kotrbachů na Slovensku. — *Čas. Bratislava* 10.
- Schönenberg, R. (1949): Plutonismus und Metallisation in der Zipser Zone. — *Z. Deutsch. geol. Ges.* 99.
- Varčák, C. (1957): Přehľad paragenetických pomerov rudných ložísk Gemera. — *Geol. práce* 46, 107—131.
- (1959): Paragenetické pomery žily Mária v Rožňave. — *Geol. práce* 55, 181—214.
- (1961): Zonale Verteilung der hydrothermalen Vererzung im Zips-Gömörer Erzgebirge und Einfluss des geologischen Milieu auf Charakter der Mineralisation. — *Geol. práce* 60, 281—301.
- (1962): Vývoj hydrotermalnej mineralizácie Spišsko-gemerského rudohoria v čase a priestore. — *Geol. práce* 61, 101—111.
- (1963): Specialities of regional zoning of hydrothermal mineralization in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Czechoslovakia. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 137—143.

ZONING AND ZEOLITE FORMATION

IVAN KOSTOV, BULGARIA

ЗОНАЛЬНОСТЬ И ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ

ИВАН КОСТОВ, БОЛГАРИЯ

The genetic relationship between post-magmatic activity and zeolite formation is undisputed in most of the hydrothermal ore deposits, the zeolite minerals being considered generally as the latest products. Not much attention is paid, however, to the relationship between the different zeolite species and their spatial distribution.

Figure 1 shows a modified diagram of the zeolite succession (Kostov 1959, 1960a, 1960b, 1962) based on Gruner's energy index (Gruner 1950) and the H_2O/Al_2O_3 ratio, with outlined fields of zeolites of higher and lower reaction energies (fields *a*, *b*, *c* and *d* respectively). The diagram seems to represent better the order of deposition of these minerals than the well-known Cornu's rule and gives a logical basis for explaining the regional distribution of zeolites. The increase of silica and water contents along with a decrease of reaction energy (hence, less aluminium in tetrahedral co-ordination, as well as decrease of structural packing) seem to govern the normal succession of the corresponding sodium, calcium and the barium and potassium members.

The diagram is supported also by experimental works (fig. 2) as well as by field observations. Typical in this respect is the wairakite-laumontite-ptilolite (mordenite) zoning at the Wairakei hot spring area in New Zealand demonstrated by Steiner (cf. Coombs-Ellis-Fyfe-Taylor 1959) and the prehnite-laumontite-heulandite (clinoptilolite) zoning shown in the New Zealand geosyncline by Coombs (1960). At the Taringatura district, there again, heulandite is associated with analcite, analogous heulandite-analcite assemblages being reported also by Crook (1961) in New South Wales. Analcite, however, seems to be formed within a wide P-T - interval and, therefore, its position should be always critically evaluated.

A good example of zeolite zoning in accordance with figure 1 is provided by the Madzharovo polymetallic ore district in the south-eastern Rhodope Mts. (fig. 3). Around the main vein the following zones are distinguished: Outer quartz zone, heulandite zone, chabasite zone, and the innermost analcite-natrolite zone next to strongly propylitized Tertiary andesites and pyroclastics (Kirov-Filizova-Mavrudchiev-Kostov 1963). Zonal distribution in the ore deposit is also striking (Atanasov 1962 and personal communication); in the downward direction there are: barite, then galena, followed by sphalerite-chalcopyrite and molybdenite in the deepest parts. This zoning is normal (polyascendent in the sense of Kutina (1957,

1963), progressive). The zeolites are formed before the formation of barite and the sulphide minerals, but a second sparse stilbite stage is superimposed on the sulphide mineralization. The pre-ore zeolites were formed as a result of at least three hydrothermal waves differing in time and space, which were distinctly alkaline but with pH varying according to the temperature and the nature of the solutions.

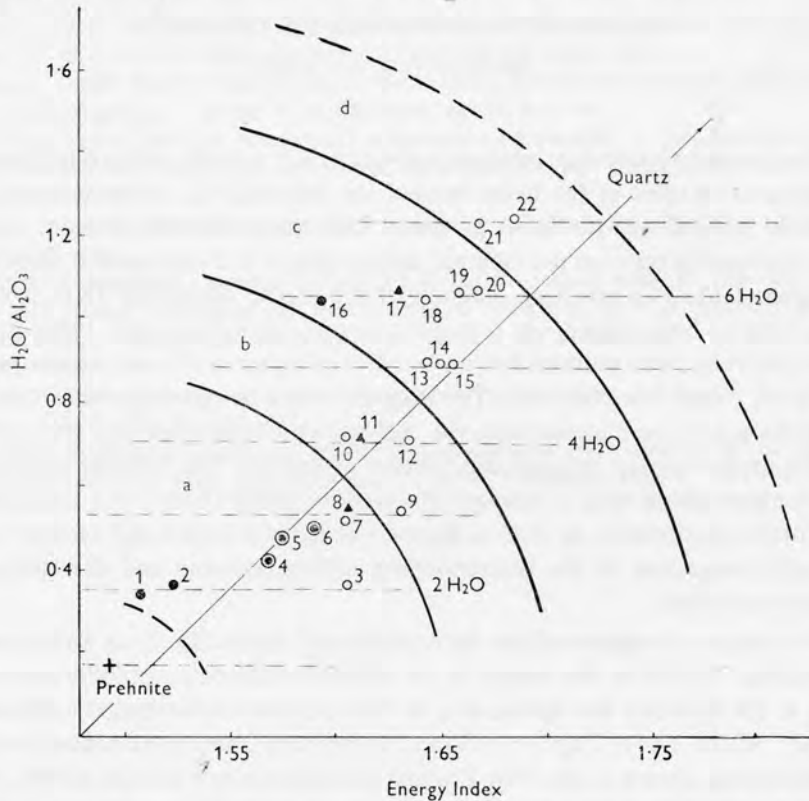


Fig. 1. Relationship between Gruner's energy index and H_2O/Al_2O_3 ratio of the zeolite minerals 1 - Natrolite, 2 - Analcite, 3 - Wairakite, 4 - Thomsonite, 5 - Mesolite, 6 - Faroesite, 7 - Scolecite, 8 - Edingtonite, 9 - Yugawaralite, 10 - Gismondite, 11 - Phillipsite, 12 - Laumontite, 13 - Levynite, 14 - Faujasite, 15 - Epistilbite, 16 - Gmelinite, 17 - Harmotome, 18 - Chabasite, 19 - Erionite, 20 - Heulandite, 21 - Stilbite (desmine), 22 - Morde-
nite

The first hydrothermal wave gave rise to the outermost zone composed of quartz, chalcedony ± stilbite, heulandite and mordenite, then minute heulandite crystals on a wider front and the later solutions deposited chabasite, then analcite and natrolite in a more restricted zone. Natrolite is the youngest of all zeolites. Zeolites are found predominantly in amygdales.

The position of the present main vein shows clearly the channelways of these

early hydrothermal solutions. Thus, it may be assumed that zeolite zoning could be an additional criterion in the search of blind ore veins.

Zoning on a regional scale is presumed within the so-called Srednogorian region south of the Balkan Mountain Range, formed chiefly by Upper Cretaceous andesitic lavas and pyroclastic materials, penetrated by later monzonitic and granodioritic intrusions. The general trend of the zeolite formation is shown in figure 4, roughly exemplified by the zeolite occurrences in the Burgas copper ore district, in the Black Sea shore neighbourhood. In the immediate as well as in the wider vicinity of the intrusive bodies zones corresponding to the *a, b, c* and *d* fields in figure 1 could be traced. The genesis of the zones is due obviously to rising mineralized solutions which originated by the mobilization of the water contents of the country rocks and by gradual decrease of the thermal gradient around the intrusions (monoascendent zoning). Later hydrothermal solutions from a deeper source deposited along the fissures copper and sparse lead-zinc and molybdenum ores, while zeolites

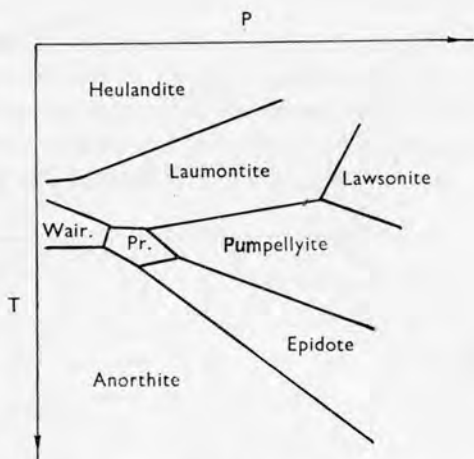


Fig. 2. Tentative P-T diagram for assemblages containing Ca-Al silicates. Pr. — Prehnite, Wair. — Wairakite (Coombs 1960)

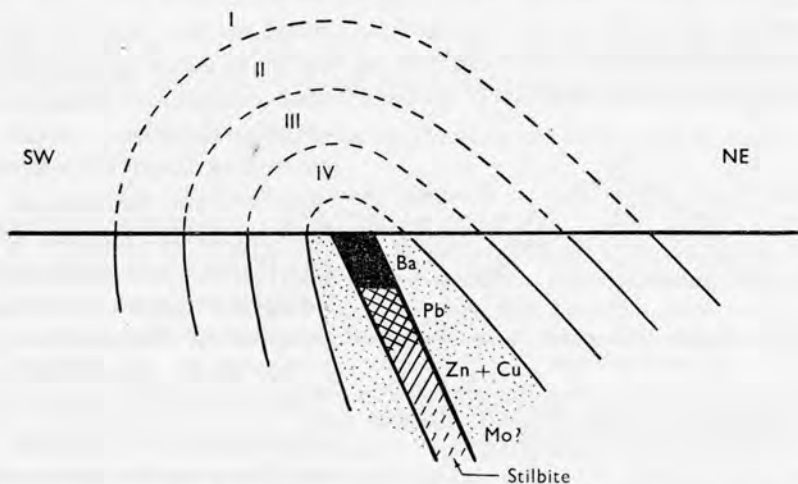


Fig. 3. Scheme of the zeolite zoning around the main vein at the Madzharovo polymetallic ore deposit

I — Quartz ± stilbite, mordenite, heulandite; II — Heulandite zone; III — Chabasite zone; IV — Analcite-natrolite zone. Dotted — Propylitized rocks

(laumontite and stilbite) were formed again as post-sulphide minerals. In contrast to the Madzharovo ore deposit the zoning in the zeolite-bearing Burgas ore deposit (Vyrli Bryag) is reverse (polyascendent, regressive).

A mutual relation between zoning, especially zeolite zoning, and the crystal habit of the zeolites may be observed. Correlation between habit, crystal structure

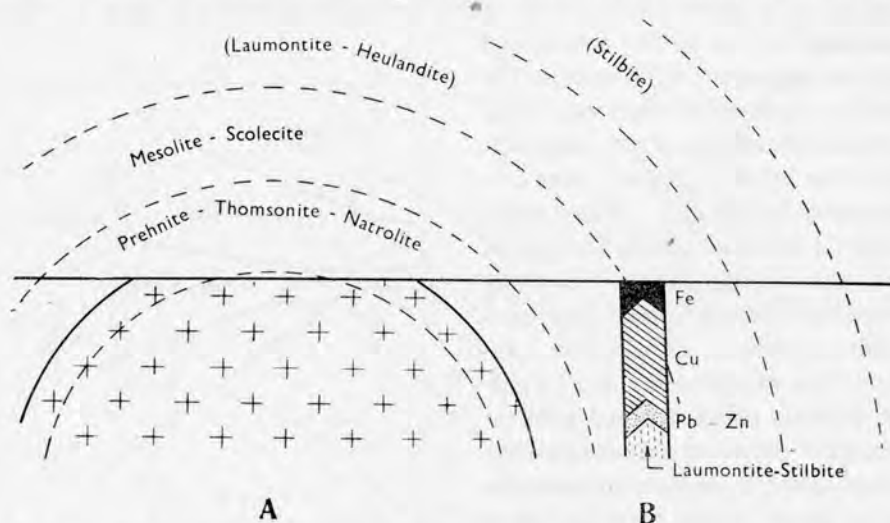


Fig. 4. Scheme of zeolite zoning around the intrusions at the Burgas district (A) and zoning at the Vyrli Bryag copper deposit (B)

and condition of formation of the minerals in general has been made by the author in a recent publication (Kostov 1963), in an attempt to derive genetic habit types which could help in the elucidation of the conditions of mineral formation. The degree

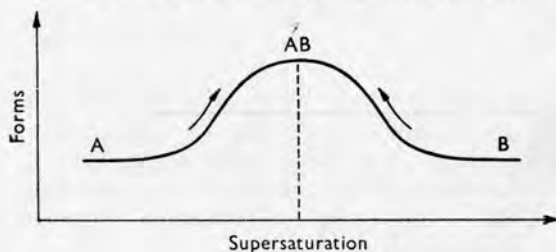


Fig. 5. Relationship between supersaturation and crystal habit of the minerals

of supersaturation is taken as the controlling factor in the crystallization and habit modification. Sometimes admixtures play also a decisive role. Figure 5 is an idealized diagram for habit and form variation in dependence on supersaturation, based on laboratory data (Honigmann 1958). Low and high degree of supersaturations seems to favour simple but different habits or forms (A correspondingly B), whereas intermediate degrees of supersaturations facilitate the formation of more modified crystals (AB). In nature the trend B → BA seems to play an important role, but the case A → AB appears also plausible. Heulandite, for instance, is found as crystals either elongated along the b-axis or as plates

and condition of formation of the minerals in general has been made by the author in a recent publication (Kostov 1963), in an attempt to derive genetic habit types which could help in the elucidation of the conditions of mineral formation. The degree of supersaturation is taken as the controlling factor in the crystallization and habit modification. Sometimes admixtures play also a decisive role. Figure 5 is an idealized diagram for habit and form variation in dependence on supersaturation, based on laboratory data (Honigmann 1958). Low and high degree of supersaturations seems to favour simple but different habits or forms (A correspondingly B), whereas intermediate degrees of supersaturations facilitate the formation of more modified crystals (AB). In nature the trend B → BA seems to play an important role, but the case A → AB appears also plausible. Heulandite, for instance, is found as crystals either elongated along the b-axis or as plates

flattened along {010}, the last formed most probably at higher degrees of supersaturations in accordance with the layer-type structure of the mineral.

Walker (1951, 1959) in his work on the Antrim zeolites in northern Ireland finds distinct zoning in the distribution of the chabasite habits: more modified at the base and simple rhombohedra at the top of the basalt lava flows. The temperature he considers the controlling factor for the habit development, but it could be explained also in terms of figure 5.

Our knowledge about the significance of the zeolite habit and the zeolite assemblages in general for the hydrothermal process is, however, apparently still not quite sufficient, so that we could make generalizations on a broader and more reliable basis. Both laboratory preparation of zeolite crystals and more precise field observations are still needed for the evaluation of the final validity of the above-mentioned theoretical considerations.

*University of Sofia
Sofia*

References

- Atanasov, A. [Атанасов, А.] (1962): Стадии на минерализация, първична зонност и генезис на полиметалното месторождение Маджарово. — Год. Соф. у-тет 55(2). (Stages of mineralization, primary zoning and genesis of the polymetallic deposit Madzharovo. — Annu. Univ. Sophia.)
- Coombs, D. S. (1960): Lower grade mineral facies in New Zealand. — Int. Geol. Congr. XXIst Sess. 13, 339.
- Coombs, D. S. - Ellis, A. J. - Fyfe, W. S. - Taylor, A. M. (1959): The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. — Geochim. Cosmochim. Acta 11, 53—107.
- Crook, K. A. V. (1961): Vein minerals from the Tamworth and Parry group, N. S. W. — Amer. Mineral. 46, 1017.
- Gruner, J. W. (1950): An attempt to arrange silicates in the order of their reaction energies at relatively low temperatures. — Amer. Mineral. 35, 137.
- Kirov, G. - Filizova, L. - Mavrudchiev, B. - Kostov, I. [Киров, Г. - Филизова, Л. - Маврудчиев, Б. - Костов, И.] (1963): Закономерности в разпределението на полиметалното месторождение Маджарово. — Труд. геол. Б-я, сер. геох. минер. petr., кн. 4. (The regularity in distribution of zeolitic minerals in the polymetallic deposit Madzharovo. — Trud. geol. V-a., ser. geoch. miner. petr.)
- Honigmann, B. (1958): Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. Darmstadt.
- Kostov, I. [Костов, И.] (1959): Върху химизма, номенклатурата и последователността на отделяне на zeолитовите минерали. — Год. Соф. у-тет 53 (2), 133—155. (Chemistry, nomenclature and depositional sequence of zeolitic minerals. — Annu. Univ. Sophia.)
- (1960a): Zeолитите в България: scolecит, мезолит, натролит, гонардит и томсонит. — Год. Соф. у-тет 53 (2), 1—24. (Zeolites in Bulgaria: scolecite, mesolite, natrolite, gonnardite and thomsonite. — Annu. Univ. Sophia.)
- (1960b): Composition and paragenesis of the zeolitic minerals. — Int. Geol. Congr. XXIst Sess.

- Kostov, I. [Костов, И.] (1962): Зеолитите в България: анализ, хабазит, хармотом. — Год. Соф. у-тет, 55 (2), 159—174. (Zeolites in Bulgaria: analcite, chabasite, harmotome. — Annu. Univ. Sophia.)
- (1963): Генетические типы габитусов минералов. — Минерал. Сбор. Львов № 16, 75—90. (Genetic types of habits of minerals. — Mineral. Sbor., Lvov.)
- Kutina, J. (1963): The distinguishing of the monoascendent and polyascendent origin of associated minerals. — Probl. Postmagm. Dep., 200—205.
- Walker, G. P. L. (1951): Garron plateau amygdale minerals in Tertiary basalt lavas. — Mineral. Mag. 29, 773.
- (1959): Do. II. Distribution of gmelinite. — Mineral. Mag. 32, 202.

Сводный доклад
Comprehensive Report

**PROBLEMS OF THE ORIGIN OF PRIMARY ZONING IN ORE
VEINS, ORE DEPOSITS AND LARGER UNITS¹**

JAN KUTINA, CZECHOSLOVAKIA

**ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРВИЧНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ В РУДНЫХ
ЖИЛАХ, РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ И БОЛЕЕ КРУПНЫХ
ПЛОЩАДЯХ**

ЯН КУТИНА, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

Content

1. The Development of Views Concerning the Classification of Zoning up to and including 1962.
2. Comparison of the Main Results and Main Views Concerning Zoning According to the Papers Contained in the Pre-Symposium Volume.
 - 2.1 Scale of Zoning.
 - 2.2 Regional Metallogenic Zoning (Zoning of Ore Belts).
 - 2.3 The Influence of Post-Ore Tectonics and Erosion Level upon the Regional Distribution of Ore Deposits.
 - 2.4 The Question of "Polymagmatic Zoning".
 - 2.5 "Zoning of Ore Knots" and the Relation of Ore Deposits to the Shape and Boundary of Intrusive Bodies.
 - 2.6 Shifting of the Region of Fissure Formation in Ore Fields and Individual Ore Bodies.
 - 2.6.1. Shifting in Ore Fields.
 - 2.6.2. Shifting in Individual Ore Deposits.
 - 2.7 The Concept of the Terms Monoascendent and Polyascendent and the Problem of Transition between Monoascendent and Polyascendent Zoning.
 - 2.8 Criteria for Distinguishing Monoascendent from Polyascendent Origin.
 - 2.9 Evolution of Chemical Composition of Ore-Bearing Solutions Dependent on the Same Source.
 - 2.10 Some Other Questions Concerning the Study of Zoning.
 - 2.10.1. Barren Zones and the Composition of the Peripheral Parts of Ore Veins.
 - 2.10.2. The Depth of Magmatic Chambers and the Paragenetic Interdependence of Magmatic Rocks and Ore Veins.
 - 2.10.3. Some Special Questions.
 - 2.10.4. Absolute Values of the Duration of Ore-Forming Activity.
 - 2.10.5. Trace Elements in Minerals in the Study of Zoning.

References

¹ Delivered in an abbreviated form under the title "Reviews of Opinions on Zoning" at the Symposium.

1. The Development of Views Concerning the Classification of Zoning up to and including 1962

Questions concerning the origin of zoning in ore deposits have already constituted an object of interest and discussion for a long time. Surveys of the main results published in world scientific literature, together with comparisons of differences in views and classifications of zoning are contained especially in the papers by Park (1955), Kutina (1957a, b) and V. I. Smirnov (1960).

The principal studies which had an essential influence upon the formation of opinions about the origin of zoning, and which have strongly influenced the development of science in this field, were those by Emmons (1924, 1927, 1933, 1936) and S. S. Smirnov (1937).

The fundamental idea of Emmons following from his explanations and from fig. 1 of his paper from 1936 was that of zoning originating from universal solutions of constant composition which ascended without interruption from individual magmas toward the regions of lower temperatures and pressures, and deposited their mineral contents successively in the form of mineral zones.

In contradistinction to this, S. S. Smirnov (1937) presented an idea in which he generalized the importance of interrupted ascent of solutions for the origin of zoning. Smirnov supposes that "various formations surrounding a given batholith, a given dome, do not originate from the same solutions, as presumed by Emmons but from individual portions of solutions ascended during different time periods from an ore-containing basin. In other words, it is a pulsing activity of an ore-giving basin during which the character of solutions and distillates has changed at each following ascent."

Smirnov recalls the fact that in individual ore deposits we meet proofs of interrupted, "pulsation" ascent of solutions, dependent on the successive reopening of fissures. According to Smirnov such cases speak of the fact that the pulsative character of the distillation of ore-bearing solutions may be caused by multiple re-formation of fissures. Smirnov presumes that the re-formation of fissures need not always take place only in old places, previously already filled with mineral fillings, but also in new places. "And since the character and composition of solutions undoubtedly change with the successive cooling of the intrusive, as a result there originate different mineral formations, passing one into another neither in vertical nor in horizontal directions."²

Smirnov's study was followed and further elaborated by the work of a whole number of Soviet scientists, and later even of scientists of other countries. A survey of the main views and conclusions starting from the ideas of S. S. Smirnov and published up to 1957 (1960) is contained in the paper by Kutina (1957a) and V. I. Smirnov (1960).

² A more detailed comparison of the views of Emmons and Smirnov are contained in the study by Kutina (1957a) and in some studies by Soviet authors beginning with S. S. Smirnov himself (1937).

From this group of studies, special significance must be ascribed to the paper by Korolev (1949) explaining the influence of "tectonic factors which caused the interrupted ascent of solutions (successively changing in composition) into tectonically re-opening spaces". For the purpose of discussion of depth changes Korolev introduced and defined the terms of "*normal (direct) zoning*" and "*reverse zoning*", which are already in current use at present in the sense given to them by him. By "*normal*" or "*direct*" zoning he understands "cases, where lower tempered elements and minerals containing them yield their place in the depth to the more tempered ones" (Korolev 1949, p. 71). The meaning of reverse zoning is opposite.

Korolev explained these types of zoning by regularities in the tectonic re-opening of fissures. He supposed that normal (direct) zoning is probably most common in nature and considered cases of reverse zoning as anomalies. He demonstrated by example the depth increase of lower tempered components belonging to younger periods of introduction as depending on tectonic causes. Later, a number of further, especially Soviet studies proved that reverse zoning in ore deposits is much more frequent than had originally been supposed (Khrushchov 1953 a. o.). Concrete cases described in scientific literature have demonstrated several times that the decisive factor is the fact whether the reopened space of the fissure as a whole does narrow down or widen in a certain depth area; its filling up with a component or with components belonging to a younger period of introduction then gives rise, within the given depth range, to the picture of their decrease or increase with depth, i.e. to the picture of normal or reverse zoning. Shcheglov (1954) was the first to show that "normal" and "reverse" zoning caused by tectonic re-opening of fissures can occur simultaneously in the same ore field.

Vol'fson and Nevskii (1949) expressed the opinion that zoning is "a complex function of a series of factors". The cases discussed in the paper revealed that the main part in the origin of zoning was played by structural factors. The authors suppose that during the ore deposition there proceeds a parallel development of the following two processes, by whose joint action the zonal arrangement of the deposits around the intrusive may be explained.

1. The change of ore-forming solutions in time, or, more exactly, mainly in time.
2. The development of ore-containing fissures in space, or, more exactly, mainly in space.

Very valuable is the deduction of Vol'fson and Nevskii (1949) based on their study of the zoning of ore regions that "the development of the formation of fissures proceeded hand in hand with the formation of ore deposits in the direction from the higher tempered to the lower tempered ones". The explanation of the gradual development of fissures in the direction from the batholith towards the outer side was given in the same year also by Korolev (1949). The same phenomenon is treated also in the study by Derbikov (1937) quoted by Korolev (1949) and the study by Kreiter (1949) mentioned by Vol'fson and Nevskii (1949).

Bilibin (1951) accepted the importance of S. S. Smirnov's theory and introduced for the zoning in Smirnov's sense the term "*pulsation zoning*". He expressed the opinion, however, that beside this type of zoning there also exists in the ore deposits so-called "*deposition zoning*", of which he thinks that it is probably caused by physical and chemical factors in the deposition of different minerals from one and the same solution. As an example of this type of zoning he gave the change of Pb-ores into essentially Zn-ores with increasing depth. Bilibin assumed that this type of zoning was not identical with the zoning in the sense of Emmons, and he, therefore, distinguished 3 types of zoning:

1. Zoning in the sense of Emmons or geothermal zoning,
2. Deposition zoning,
3. Zoning in the sense of S. S. Smirnov or pulsation zoning, which may be either "direct" or "reverse".

In 1957, V. I. Smirnov published an important paper in which he distinguished 6 genetic types of primary zoning in hydrothermal ore deposits:

1. "*Zoning by repeated tectonic dislocations*" ("Зональность повторных тектонических разрывов"), fully corresponding to the "*pulsation zoning*" of S. S. Smirnov (1937)

2. "*Zoning by tectonic opening of fissures*" ("Зональность тектонического раскрывания"), caused by "gradual opening and extension of the fissure, as well as its filling by solutions depositing ore material of gradually changing composition".

3. "*Deposition zoning*" ("Зональность отложения"), explained essentially in the conception of Bilibin.

4. "*Rock composition zoning*" ("Зональность состава пород"), caused by a composition change in the surrounding rocks.

5. "*Filtration zoning*" ("Фильтрационная зональность"), caused by a different degree of migration mobility of ore-forming elements at the time of their filtration in the course of the formation of some ore deposits.

6. "*Complex zoning*" ("Комплексная зональность"), resulting from a combination of some of the preceding types of zoning.

In the same year Kutina (1957a) published a comparison of the existing classifications of zoning, including the classification of V. I. Smirnov from the same year, and suggested that a distinction be made between the two basic types of zoning: *monoascendent zoning*, comprising zonal changes in the products of a single ascent of solutions, and *polyascendent zoning*, dependent on a multiple (at least double) ascent of solutions.

The *polyascendent zoning* corresponds to the "*pulsation zoning*" of S. S. Smirnov (1937), and thus also the "*zoning by repeated tectonic dislocations*" of V. I. Smirnov from 1957.

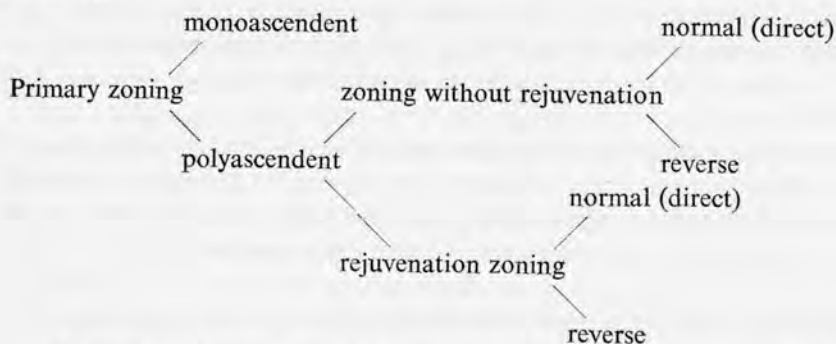
Under "*monoascendent zoning*" falls primarily Bilibin's "*deposition zoning*", referred to also as one type of zoning by V. I. Smirnov (1957), further, "*geothermic*

zoning” conditioned by the existence of geoisotherms (if it is distinguished from deposition zoning), further, “*rock composition zoning*” stated by V. I. Smirnov (1957), and finally those cases of “*filtration zoning*” cited by the same author insofar as they arose in the course of an uninterrupted penetration of the rocks by the solutions.

As far as “*zoning by tectonic opening of fissures*” is concerned, Kutina (1957a) drew attention to the fact that it was necessary to postpone its definite classification until several cases of this type were described. On the basis of its comparison with the definition of “monoascendent” he included it preliminarily and with some reserve with the monoascendent type of zoning. In his paper from 1960 V. I. Smirnov classifies it as a type of zoning called by us here polyascendent zoning.

As to the distinction of two kinds of “pulsation” or “polyascendent” zoning, i.e. “normal” (direct) and “reverse” zoning, accepted on the lines of Korolev (1949) by many, especially Soviet scientists, Kutina (1957a) stressed the complication arising if we take into consideration the possibility of rejuvenation in the sense of Berg (1928).

Korolev, namely, started from the assumption that a younger mineral is at the same time lower tempered than the mineral preceding it in the sequence. As, however, it is not necessarily always the case, the distinction of “normal” and “reverse” polyascendent zoning necessitates that either only the relative age of the mineral must be taken into consideration and not the supposed temperature of its origin, or there must be first carried out the distinction between “polyascendent zoning without rejuvenation” and “polyascendent zoning with rejuvenation” before we distinguish “normal” (direct) and “reverse” zoning according to the criterion of whether the component belonging to a younger period of introduction increases in the direction upwards or downwards. The classification of zoning made according to the above-stated principles by Kutina (1957a³) and meant for ore veins is as follows):



In 1960, on the occasion of the International Geological Congress in Copenhagen V. I. Smirnov published a new study on the types of hypogene zoning of hydro-

³ Taken over also into the study by Kutina (1959).

thermal ore deposits in which he distinguished: "Zoning⁴ of the first order⁵" („Зональность первого порядка“), or "Stage-by-stage zoning"⁴ („Стадийная зональность“), corresponding fully to polyascendent zoning, and "Zoning of the second order" („Зональность второго порядка“), or "Facies zoning" („Фациальная зональность“), fully corresponding to monoascendent zoning.

Under "Zoning of the first order" Smirnov includes from the six types of zoning stated in his paper from 1957: „Зональность повторных тектонических разрывов“, translated by him as "Zoning of recurrent tectonic fractures" (V. I. Smirnov 1960, p. 181), or "Zoning of repeated tectonic fractures" (p. 182), and „Зональность тектонического раскрывания“, translated by Smirnov as "Zoning of tectonic opening". Apart from this he includes in this category also the so-called "Zoning of intraore metasomatism".

With regard to the fact that in the case of "Zoning of intraore metasomatism" Smirnov emphasizes the redeposition of substances, it is not possible to identify this type of zoning with "Innere Gangmetasomatose" described in 1911 by Krusch. As, however, Smirnov gives as one of the examples of the "Zoning of intraore metasomatism" cases of replacement from the five-element formation in the Krušné hory Mts. (Erzgebirge) in Central Europe, it may be assumed that Smirnov does not exclude from this type of zoning even those cases of hypogene replacement which are not caused or are not caused in their whole extent by redeposition of substances. For this reason it is probably correct to consider Krusch's "Innere Gangmetasomatose" as one of the cases of Smirnov's "Zoning of intraore metasomatism", especially if we bear in mind that the exact English translation of Krusch's expression "Innere Gangmetasomatose" is "Inner-vein metasomatism".

Under "Zoning of the second order" ("Зональность второго порядка"), Smirnov includes "Rock composition zoning" ("Зональность состава пород"), "Filtration zoning" ("Фильтрационная зональность") and "Deposition zoning" ("Зональность отложения").

Smirnov's classification from 1960 — with the exception of the hitherto not much clarified "Zoning of tectonic opening" ("Зональность тектонического раскрывания") — does in no way contradict the classification of zoning given by Kutina in 1957.

If we survey the world development in the study of zoning for the period 1958—62 incl., which includes among others the above-quoted paper by V. I. Smirnov from the International Geological Congress in Copenhagen (1960), Barnes' (1962) study of zoning from Economic Geology, Kutina's study concerning the relation between the mineral deposition sequence and the depth changes in ore veins, presented in Essen in 1958 (publ. 1959), the paper of Schneider-Scherbina (1962) on metal-

⁴ The term "zonality" used by Smirnov I replace by the expression "zoning" and employ it throughout this paper. Other English translations of Russian terms are given here in the original form used by Smirnov.

⁵ On page 181 it is designated also as "Zoning of the first type".

logenic epochs in Bolivia and a number of other studies especially from the U.S.S.R., the U.S.A. and Germany, we can see that the development of the research of zoning proceeded during that period in a very similar way as in the preceding four or five years, i.e. from the time when the followers of S. S. Smirnov had generally acknowledged the existence of Bilibin's *deposition zoning*⁶ and the necessity to distinguish even other manifestations of zoning than those represented by the *pulsation* or *polyascendent zoning*.

The period of approximately the last 10 years is characterized, as far as the study of zoning is concerned, by the following principal features:

1. Continuation of the study of zoning in ore veins, ore deposits and larger units in the sense of S. S. Smirnov and his followers, with the distinction of monoascendent and polyascendent zoning; as smallest units are usually taken into consideration the products of individual mineralization stages.

2. Detailed studies of changes of mineralogy with depth or in general in space in individual ore bodies, especially in ore veins, comprising genetic discussions of the macrostructures of ore fillings with the distinction of separate "infilling periods"⁷; the infilling periods may sometimes correspond to the mineralization stages, in other cases the individual mineralization stages may be constituted by several infilling periods. This study helps in connection with the discussion of the opening of fissures to clarify the mechanism of the origin of vein fillings or of the vein as a whole.

3. Incorporation of the study concerning the origin of zoning into the discussion of broader metallogenic and tectono-magmatic questions, especially in connection with the development of geosynclines.

4. Study of the physical and chemical factors governing the mineral deposition sequence, and the comparison of the results with the zonal distribution of ore deposits or of metals in ore regions or in individual deposits (here especially belong a number of studies by American scientists).

5. Discussion of zoning in connection with experimental treatment of the questions of ore transport in ore-bearing solutions (closely connected with the preceding question). (Mainly studies by American authors).

6. Continuation of the study of the regularities of the compositional changes in country rocks and of the filtration effect in metasomatism with respect to the discussion of zoning.

7. Detailed study of metasomatic processes in the origin of zoning with the consideration of volume changes (thematically closely connected with the preceding question).

8. Regularities in the distribution of the contents of trace elements within the framework of the same generation of a mineral in an ore deposit and the comparison

⁶ Cf. Shcheglov (1954).

⁷ Or "periods of introduction".

of the contents of trace elements in several generations of the same mineral (especially the work by the Freiberg school, studies by Badalov, Bernard and others).

9. Discussion of the problems of repeated mineralization in ore deposits in connection with Schneiderhöhn's theory of regeneration.

In the research work following some of the above-mentioned or even some other directions characterizing the course which the science of deposits has taken in the study of zoning during the last decade there appeared rather frequently very original solutions of the questions, solutions, which sometimes brought new ideas into the methodology of work and contributed to the further development of science. A larger accumulation of originalities may, however, sometimes result in considerable terminological differences and in a different explanation of the corresponding terms of various schools; this disadvantage has affected also the study of zoning or the general study of ore deposits (let us compare, e.g. the German and the Russian terminology in this respect). In other cases again, outstanding experimental solutions of the problems by some authors were accompanied by such disregard of the importance of tectonics in the study of the origin of zoning that it led to the impression that the tectonic processes had taken place exclusively before the formation of the ores, as if they had nothing in common with the space distribution of the ores. On the other hand, however, it is frequently possible to observe in the discussion of the problems of zoning, especially of those connected with regeneration, a great lack of experiments and of geochemical considerations.

2. Comparison of the Main Results and of the Main Views Concerning Zoning According to the Papers Contained in the Pre-Symposium Volume

For reasons stated at the end of the preceding chapter, as well as for a number of other reasons, the Organizing Committee of the Symposium has considered it necessary to arrange a broader international discussion, the subject of which would include the problem of the origin of zoning, the problem of metal transport in ore-bearing solutions and some other problems, in order to contribute to the discussion and mutual confrontation of the views held by various schools in the stage of development represented by the present-day knowledge of the origin of ore deposits.

For the pre-Symposium discussion, to which research-workers were invited by a notification published in several international and national journals, the question concerning zoning has been formulated and divided as follows:

"Problems concerning the origin of primary zoning in ore veins, ore deposits and larger units".

(a) Criteria that prove polyascendent⁸ (pulsation) zoning.

(b) Criteria that prove monoascendent⁸ origin and monoascendent zoning.

⁸ See Kutina 1957b.

Criteria that prove that different minerals in ore veins were deposited from the same solution ascending without interruption.

(c) Evolution of the chemical composition of ore-bearing solutions dependent on the same source.

(d) Other contributions to questions of zoning.

From 69 contributions concerning the question of zoning which the Organizing Committee of the Symposium had accepted for publication, 65 have been published in the first part of the volume "Problems of Postmagmatic Ore Deposition" (Prague 1963) and 4 in the "Supplementary Volume" (Prague 1963); both publications appeared before the opening of the Symposium, which is the subject matter of our meeting now.

To make our discussion easier the 65 papers of the main pre-Symposium Volume have been divided into the following chapters:

Chapter 1: General discussion of zoning (10 papers).

Chapter 2: Problems of polyascendent zoning (11 papers).

Chapter 3: Problems of polyascendent and monoascendent zoning (18 papers).

Chapter 4: Problems of monoascendent zoning (8 papers).

Chapter 5: Evolution of the chemical composition of ore-bearing solutions dependent on the same source (9 papers).

Chapter 6: Other problems of zoning (9 papers).

From the 4 studies on zoning in the "Supplementary Volume" 1 paper refers to chapter No 2, 1 study to chapter No 3 and 2 papers to chapter No 4.

The 69 studies published in the pre-Symposium Volume and its Supplement constitute splendid and immensely rich material, significantly contributing to the solution of the question of ore zoning in units of different sizes. I shall try to present a brief characteristic and a comparison of the main views and conclusions contained in this rich and valuable material. The comparison will be carried out on the basis of definite groups, each of which will cover a certain problem, or a phenomenon, the discussion of which we find in the submitted papers.

2.1. *Scale of Zoning ("Order of Zoning")*

Beside certain types of zoning — as for example, monoascendent and polyascendent zoning the order of zoning determined by the scale of its manifestation (as emphasized by V. I. Smirnov 1963a) may also be distinguished. In accordance with Park (1955) some of the authors distinguished between *ore body zoning* and *regional zoning*. V. I. Smirnov distinguishes three orders of endogenous ore zoning: 1. Regional zoning of folded areas or *zoning of ore belts*. 2. Intermediate zoning in the area of ore fields and in deposits or *zoning of ore knots*. 3. Local zoning within individual deposits or *zoning of ore bodies*.

Several other papers of the Volume, especially the studies by Tvalchrelidze (1963), and Khamraev (1963) refer to the question of the scale of zoning to some degree. The last named author distinguishes the following categories in the discussion of zoning: 1. Metallogenic provinces associated with the great tectonic elements of the earth's crust. 2. Ore belts and belt zoning associated with the distribution of single tectonomagmatic complexes within geological provinces. 3. Ore districts, ore knots and the primary horizontal zoning around single massifs. 4. Ore zones, ore veins and vertical and horizontal zoning in their structure and the concentration of certain components in them.

Kozerenko (1963) distinguishes: 1. Very large zones on a world-wide scale associated with the largest structural elements of the earth's crust. 2. Areas of a single-type mineralization developed within the boundaries of single metallogenic provinces, which are called structural-facial metallogenic or simply metallogenic zones. 3. Zoning occurring within the boundaries of single metallogenic zones.

Hak and Johan (1963) distinguish "macrozoning" from "microzoning", under which term they understand "regular changes in the space distribution of the contents of trace elements".

2.2. Regional Metallogenic Zoning (Zoning of Ore Belts)

According to V. I. Smirnov (1963a) the zoning of ore belts manifests itself in a regular alternation of the zones of endogenous deposits of different composition in a cross-section through the folded areas. It is caused by the gradual invasion of parental magmas of different composition, in the course of the transformation of a mobile geosyncline into a relatively stable folded area.

Smirnov speaks about it also as of a "regional metallogenic zoning" and writes among others that "rightly it may be assumed that the different composition of magmatic rocks and associated deposits in ore belts of folded areas is functionally connected with various depths in which the primary magmatic chambers originated (Kayupov 1960, Nevskii 1959, V. I. Smirnov 1961)"; Smirnov does not exclude the possibility of the ascent of some magmas from the "subcrustal space".

According to this feature Smirnov distinguishes four main ore belts (zones) in a geosynclinal region, from the deepest to the shallowest seated (near-surface magmatic focuses). From these, the "deep-focus" ones are belts stretching along faults that reach far into the depth and border the tectonic trenches of the geosyncline bottom, which are represented by basic intrusives accompanied by deposits of chromite, platinoids and titano-magnetites. The least "deep-focus" are "the belts of inner parts of geosynclines" with typomorphic pegmatite, greisen and quartz deposits of rare metals.

Tvalchrelidze (1963) also mentions among other things that each part of the geosynclines is characterized by endogenous deposits of a limited quantity of metals and genetic types. In this connection he notes "deep-seated fractures, along which

products of the undifferentiated basic magma are transported to the upper parts of the earth's crust". He further emphasizes "the simultaneous formation in different geotectonic zones of deposits of quite different genetic types", which according to the author "indicates the absence of a continuous genetic series of deposits".

Tvalchrelidze states that "the regional zoning of ore deposits is observed in all folded regions, being particularly clear in the contacts of tectonic zones of different type (the Pacific Ocean belt, Eastern Transbaikalia etc.)".

Tvalchrelidze quotes V. I. Smirnov (1961) and says that metallogenic research in the Soviet Union has clearly revealed various types of provinces differing by specific metallogenesis.

Tvalchrelidze follows up his paper of 1962 in which he attempted to infer the metallogenic development of individual geosynclines and to explain why in the U.S.S.R there are different types of provinces differing by their specific metallogenies, as shown by V. I. Smirnov (1961). In Table 1 in his paper Tvalchrelidze presents his classification of geosynclines and geoanticlines with the distinction of several types, and within these types he makes a further division into "categories of basic parts of geosynclinal regions", for which he gives the main magmatic and the main ore formations.

Concrete examples of "zoning of ore belts", whether called so by the authors or included by them simply into the "regional zoning" are found in a number of other contributions in the pre-Symposium Volume, e.g. in the paper by Magakyan (1963), the paper by the Geological Society of China (1963a), by Shcheglov (1963) and others.

Shcheglov (1963) in his discussion of the regional zoning of Western Transbaikalia divides the ore belts into two groups: 1. "Ore belts formed in folded zones of the same age"; 2. "Ore belts formed in earlier-folded zones (*"superimposed ore belts"*)".

The author notes that "in such superimposed belts which are not directly related to the geosyncline development of the folded zones within which they are situated there occur the largest deposits".

Further details of the "zoning of ore belts" are contained in the Symposium lecture by V. I. Smirnov (1965) and also in his new book "Очерки металлогении" (1963b).

2.3. The Influence of Post-Ore Tectonics and of the Erosion Level upon the Regional Distribution of Ore Deposits

This problem has been mentioned by Poubá (1965) in his Symposium lecture. He pointed out that as a result of uplift or subsidence of large blocks along deep-seated tectonic dislocations there may be after erosion existing rock complexes side by side which differ in their metal content. In such a way metal-bearing regions may also be in contact with rock complexes sterile in ore.

Such processes can take place both in regions of geosynclinal development and in other regions. In fig. 1 of the paper by V. I. Smirnov (1963a), as well as in pictures accompanying his lecture (1965) and in the figures contained in his new book on metallogeny (1963b), such deep-seated tectonic dislocations are represented as planes bounding the inner zone of geosynclines and of tectonic trenches.

The dependence of the manifestation of regional zoning of some regions upon the erosion level not caused by post-ore tectonics, has already been demonstrated several times in scientific literature since Emmons' studies. Very fine fresh evidence of this phenomenon is contained in the pre-Symposium Volume in the paper by Elovskikh (1963) concerning the zoning in the 150 km long Derbeke-Nelgekhin tin bearing zone of Eastern Yakutia.

2.4. The Question of "Polymagmatic" Zoning

Pouba (1963) in his paper published in the pre-Symposium Volume used the term "polymagmatic zoning" applied to the zoning phenomena in the area of the Hrubý Jeseník Mountains where, in his opinion, an intrusion of granites bearing Mo-mineralization and partly also Sn and W into areas already containing an older ore-mineralization represented essentially by Cu-mineralization with Pb and Zn took place. The result reminds one of the well-known distribution of Sn-W-Mo ores within the area of granite bodies or in their immediate vicinity, and of Pb-Zn ores in their environment.

Pouba has reached the conclusion that the basic division of zoning ought to be based on the magmatic affiliation: *monomagmatic* and *polymagmatic* zoning, and according to the ascent of the ore solutions: *monoascendent* and *polyascendent* zoning.

A number of descriptions of zoning phenomena which might be classified as polymagmatic zoning appear in the pre-Symposium Volume and in the Supplementary Volume.

This concerns especially the studies dealing with the development of geosynclines (V. I. Smirnov 1963, Tvalchrelidze 1963), or at least the development of ore belts (e.g. Shcheglov 1963 a. o.) further, numerous studies dealing with special zoning problems of individual ore regions (e. g. Pavlovskii 1963 a. o.) and not last on list the extensive tectonomagmatic study by Schneider-Scherbina (1965) from Bolivia presented at the Symposium, as well as some other tectonomagmatic studies from the pre-Symposium Volume, e.g. the paper by Vlasov and Vasilevskii (1963) from the area of Central Kamchatka.

From all these studies it follows that the problem of polymagmatism is a very complicated one. The question arises whether some of the cases do not represent transitions between monomagmatic and polymagmatic zoning, e.g. the case of "differential zoning" which, after Abdullaev, was again taken up by Khamrabaev (1963), and the essence of which lies in linking up the origin of various types of ore deposits with individual magmatic phases.

Further, it concerns also Bernard's (1963) "*zoning of specialized hydrothermal sources*" based on the idea that a region may be simultaneously mineralized from several sources which do not yield solutions of fully identical composition.

It is possible to assume that renewal of ore-forming activity from practically the same source after a longer pause may also take place. From this point of view it might be useful to discuss, for example, the occurrence of the individual "Abfolge" in the Freiberg veins (Baumann 1958, 1965), and the multi-stage mineralization in connection with multiple renewals of volcanic explosions during the rise of concentric zoning in the course of paleovolcanic activity, as described by Kotlyar (1963).

According to Ontoev (1963), in the Bukuka wolframite district of Eastern Transbaikalia the products of individual mineral zones arose from solutions "of the same genetic type" which, however, ascended from different depth-levels of the parental intrusive during the process of its solidification. Such a case would, of course, represent regularities falling into the framework of monomagmatic formation, as well as V. I. Smirnov's (1963a) idea, who in his figure 3 expressed the derivation of the individual portions of solutions (pulses) from different depth-levels of the intrusive body undergoing solidification. Within the same category may also be included Štemprok's idea (1963b) of the probable stratification of the source of ore-bearing fluids and the pulsation zoning derived therefrom, published in the pre-Symposium Volume.

Another complication is represented by some questions concerning "*regeneration*" and "*telescoping*", especially if we have no exact knowledge of the time when the renewed ascent of solutions took place, and where the source of the solutions was situated.

It is a rather surprising fact that these problems have been treated in the Symposium Volume by relatively few authors, especially as far as regeneration is concerned.

In general it may be said that a sharp distinction of monomagmatic and polymagmatic zoning is often hard to be drawn, but in spite of this the effort to clarify the problem of monomagmatism and polymagmatism comprising the most thorough deciphering of the relations between ore-mineralization and magmatism is of extraordinary importance. The sole distinction between monoascendent and polyascendent zoning would certainly be insufficient.

Many papers of the pre-Symposium Volume may yield criteria serving for distinguishing between monomagmatic and polymagmatic origin. This is the special purpose of some criteria stated, for example, in the paper by Kunaev (1963), Fedorchuk (1963), Lawrence (1963) and Elovskikh (1963). A number of criteria meant by some authors to distinguish monoascendent origin can be used with advantage for the discussion of monomagmatic formation, e.g. the valuable data of Taylor (1963a, b), Marakushev (1963) and some other authors.

2.5. "Zoning of Ore Knots" and the Relation of Ore Deposits to the Shape and the Boundary of Intrusive Bodies

Under the term "zoning of ore knots" in the sense of V. I. Smirnov (1963a), fall many examples described in the pre-Symposium Volume (pp. 33—360). In connection with the origin of this zoning special attention must be paid to the relation of ore deposits to the shape and boundary of the intrusive body, and to the shifting of the region of fissure formation towards the outer parts of the body. Both these phenomena are genetically linked with each other. As we possess a number of examples for the latter phenomenon also from individual ore bodies, especially from ore veins, it will be discussed in an independent chapter.

As far as the relation of ore deposits to the shape and boundary of intrusive bodies is concerned, it is described especially by V. I. Smirnov (1963a) and Khamrabaev (1963).

V. I. Smirnov states that in the "zoning of ore knots" we find "a surprisingly stable eccentricity in the distribution of ore zones. In all the cases the zones do not encompass the whole granitic massif, but are shifted and widen towards its sloping roof".

The author explains this phenomenon by assuming a regular transfer of the region of fissure formation in connection with the pulsation character of zoning (see quotations in the following chapter).

Khamrabaev (1963) presents two examples in his paper:

1. In the Chorukh-Dairon district, northern Tadzhikistan, "the greatest density of mineralization points and their intensity do not appear in the south-western and southern parts of the zonal series where bodies of small intrusions are steeply inclined, but in the NW and the NE where they plunge at an angle of 10° — 30° ".

2. The second case described by Khamrabaev comes from the Nuratau Mts. in western Uzbekistan, where "both the Sintab and the adjacent Ustuk intrusions appear as two cupolas of a larger Nuratau batholith". Khamrabaev says that "they plunge more obliquely to N and E. It is in these parts that a wider aureole of contact metamorphism and a large concentration of hypogene mineralization are present".

2.6. Shifting of the Region of Fissure Formation in Ore Fields and in Individual Ore Bodies

2.6.1. Shifting in Ore Fields

Of special importance for the clarification of the origin of zoning in ore fields was the establishment that the region of fissure formation can shift in a certain direction, as described in the papers by Derbikov (1937⁹), Kreiter (1949¹⁰),

⁹ Quoted in the paper by Korolev (1949).

¹⁰ Quoted in the paper by Vol'fson and Nevskii (1949).

Korolev (1949), and Vol'fson and Nevskii (1949), which has already been quoted in the chapter "The Development of Views Concerning the Classification of Zoning up to and Including 1962". To the same phenomenon refer several other studies demonstrating also a gradual change from older to younger ore zones in the direction of the massif of granitoid rocks. The paper by Virovlyanskii (1954), for instance, also belongs to these studies.

The pre-Symposium Volume and the Supplementary Volume contain further contributions to the solution of this question. Several instances appear in the papers by V. I. Smirnov (1963a), Elovskikh (1963), Varček (1963) and Mukanov (1963).

V. I. Smirnov (1963a) submitted in figure 2 an example from one of the granite massifs of the Talass Alatau in northern T'ian Shan, in the environment of which he distinguished 6 ore zones. In the immediate vicinity of the massif, i.e., in the main, in its contact metamorphosed zone (hornfels rocks), occurs a zone of garnet-vesuvianite skarns with molybdenite, bismutite and arsenopyrite, as well as pyrrhotite veins with arsenopyrite and chalcopyrite. The most remote places from the massif contain quartz-carbonate veins with galena and sphalerite and quartz veins.

In his generalization based upon the last mentioned as well as upon other cases of "zoning of ore knots" from other parts of the U.S.S.R., Smirnov comes to the following conclusion, illustrated in figure 3 of his paper: "...it is with the cooling of the intrusive and the thickening of its peripheral cover that the epicentres of concentration of ore-bearing solutions and their burst along the tectonic fissures into the overlying beds is regularly displaced to the sides of the sloping roof of the massif. They are responsible for the eccentric character of the distribution of ore veins with varying composition around the granitic massif."

Elovskikh (1963) discussed the space distribution of the products of 4 mineralization stages in the 150 km long and 8—12 km wide Derbeke-Nelgekhn tin-bearing zone of eastern Yakutia, the deposits of which the author classifies as the cassiterite-sulphide (silicate) formation. He reached the conclusion that "the shifting of the zone of the formation and the reopening of fissures (under the action of tectonic agents) in the direction from north-east to south-west and along the vertical from the depth toward the surface is related to the physical heterogeneity of the environment (Korolev 1949). This is caused by the diminution of the degree of heating and by the retarded shrinking of the enclosing rocks with increasing distance from the intrusions (Virovlyanskii 1954)".

Varček (1963) described from the central part of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. a case of regional zoning where products of always younger and younger mineralization stages gradually appear in the direction from the periphery toward the centre of the area. In the peripheral parts, on both sides of the area discussed the siderite-barite mineralization predominates. In space distribution this mineralization is overlapped by the relatively younger quartz-sulphide mineralization which, however, manifests a shifting toward the centre of the area as far as its main concentration

is concerned. Finally, only in the centre of the area is the youngest quartz-stibnite mineralization found. Regarding the fact that the younger zones are shifted toward the centre of the area, the author called this case "reversed horizontal zoning" and defined it correctly as polyascendent zoning. From the point of view of the temperature gradient the case is, however, a complicated one, for the quartz-sulphide mineralization represents with respect to siderite-barite mineralization a case of rejuvenation, and the antimonite mineralization is the lowest temperature of all the three above-mentioned mineralizations.

Mukanov (1963) utilized the course and the mutual relation of the primary aureoles of individual elements in a copper-pyrite ore field in Kazakhstan and their comparison with the stage character of the formation of the ore filling to attempt a solution of the sequence in the rise of faults in the area under investigation.

2.6.2. Shifting in Individual Ore Deposits

The pre-Symposium Volume contains a large amount of data concerning the shifting of the region of fissure formation in the course of the ore filling formation in individual deposits, especially in ore veins. The descriptions reveal that the shifting of the region of fissure formation took place frequently after a distinct time interruption which represents a time boundary between products of two consecutive mineralization stages. If such shifting of the region of fissure formation or of the reopening of older, previously already filled fissures took place in an area situated nearer to the earth surface than was the area of maximum concentration of the products of the preceding mineralization stage, a normal or direct zoning in the sense of Korolev arises in the deposits or the ore veins. If such reopening takes place under the area of maximum concentration of the preceding mineralization, then we get the picture of reverse zoning in the sense of the same author.

In the pre-Symposium Volume we further meet with the description of cases, where in the vertical course of one and the same vein there appear both direct and the reverse zoning, a phenomenon depending on the place of the reopening of the fissure.

Further, we find a very interesting and extremely valuable statement that the gradual shifting of the region of opening or reopening of the fissure manifested itself as a gradual growth, a gradual lengthening of the fissure in the course of its filling up. In this way we come to the question of whether there exist any transitions between monoascendent and polyascendent origin.

We give below at least some especially characteristic examples:

2.6.2.1. Shifting of the Region of Fissure Formation or Fissure Reopening Combined with Interruption and Renewal of the Mineralization Process

Atanasov (1963) in his study of vertical zoning of the polymetallic deposit of Madzharovo in Bulgaria distinguished 7 mineralization stages; their space distribution gives rise to the present picture of vertical zoning. Especially important for the

rise of zoning was the opening of fissures above the zone of "disseminated ores" which enabled the formation of massive galena ores in this area, and the rise of the relatively younger quartz-barite association of the VIth mineralization stage in places further above the zone of massive Pb-ores.

Garnett (1963a) established on the basis of a very detailed mineralogical mapping and of tectonic studies that the ore lodes in the Geevor Tin Mine in Cornwall arose through polyascension. In their development he distinguished 13 mineralization stages which he designates as mineralization phases. He studied the structure control of mineralization on the basis of movements which took place — beginning with mineralization phase No 5 — along fissures manifesting great changes in their strike. He represented diagrammatically the extent of the vertical distribution of the individual mineralization phases. There appeared especially the important fact that products of phase No 5 (feldspar and arsenopyrite) are restricted to the deepest parts of the lodes, and that the subsequent phases Nos 6—9 (quartz-cassiterite, tourmaline-cassiterite, chlorite-cassiterite and cassiterite-sulphides phases) occupy by their vertical distribution (with rather substantial overlapping in space) positions gradually approaching the earth surface, which corresponds to the normal zoning. On the contrary, manifestation of phase No 10 (sulphide phase) and subsequent phases Nos 11, 12, 13 start at substantially greater depths than phase No 9.

The question of zoning of the classic area of Cornwall is also treated in the pre-Symposium Volume in the paper by Hosking (1963).

Khrushchov (1963) gives among others the example of the Umalta molybdenum deposit where the upper horizons of the ore veins are constituted of high-temperature quartz with disseminated coarse-scaly molybdenite, the middle horizons of grey fine-grained second generation quartz with abundant micro-scaly molybdenite disseminations crystallized in fractures in the minerals of the first generation. At the lower horizons of ore veins low-temperature quartz, chalcedony and carbonates develop with negligible quantities of iron, copper, lead and zinc sulphides within fractures and breccias of the two former generations.

The case described by Khrushchov corresponds to reverse polyascendent zoning and means a shifting of the region of fissure formation or fissure reopening downwards.

Kigai (1963) described a very interesting case of zoning from the Lifudzin deposit in the Far East (USSR) belonging to the cassiterite-sulphide formation. In its formation 4 mineralization stages participated; new portions of solutions ascended in each of the stages. The author proved a centrifugal development of the vein fissure which gave rise to so-called "*concentric vertical zoning*", in which "later mineral assemblages develop both above and below the deposition places of more early assemblages".

The Volume and the Supplement contain a number of examples of the shifting of the fissure formation region or fissure reopening accompanying the rise of normal (direct) or reverse polyascendent zoning. Of the studies giving information of normal

zoning let us mention at least the papers by Dubrovskii (1963), Ontoev (1963) and Pavlovskii (1963), of studies on reverse polyascendent zoning the papers by Dubrovskii (1963), Koděra (1963), Kunaev (1963), Kutina (1963) and Shcheglov (1963).

To the same group belong, moreover, the results of Píša (1963 — see fig. 1) and Morávek (1963) who presented very fine evidence of the gradual opening and filling of a fissure in gold-bearing veins of the Jílové District (Czechoslovakia).

2.6.2.2. Shifting of the Region of Fissure Formation or Fissure Reopening without the Interruption of the Ascent of Solutions

In the preceding chapter we have stated several cases in which the space distribution of the products of individual mineralization stages made it possible to prove that the region of fissure opening had shifted in a certain direction before each formation of the products of the next mineralization stage, i.e. during the time when the fissures of the area in question were, in the main, filled with mineral matter. With this statement we did not, and could not prove the static character of the fissures at the time during which the solutions were ascending and the minerals were deposited.

On the contrary, it may be considered as easily possible that the fissures which opened from one stage to another either farther downwards or farther upwards did open in the same direction even during the period when the products of separate mineralization stages were being deposited. It is easy to understand that products of one mineralization stage only, constituted by one mineral or one mineral assemblage cannot, in the absence of crushing and intersections, yield so striking results of the process, and that it is difficult to give definite proof.

The pre-Symposium Volume and the Supplement present several studies dealing with the above question, especially the papers by Kigai (1963) and Pavlovskii (1963).

Kigai (1963) who proved that in the Lifudzin deposit the opening of fissures was shifting centrifugally before the start of each succeeding mineralization stage, arrived on the basis of a statistical study concerning the distribution of indium and beryllium contents in cassiterites of the same stage at the conclusion that an analogous centrifugal fissure opening proceeded even during the monoascendent deposition of minerals within this mineralization stage. The author says himself: "...the impoverishment of cassiterite in such minor elements takes place in the direction from the central parts of the veins towards the place of their upper wedging out, and from the centre of the deposit towards its flanks. Taking into consideration the observed impoverishment of the later cassiterite generations in indium and beryllium, the observed zoning may by its origin be attributed to the deposition zoning according to Bilibin (1951), or to monoascendent zoning according to Kutina's terminology (1957a), as the deposition of all the massive cassiterite took place during one stage".

The author remarks that "the idea of the deposition of the entire mass of cas-

siterite during one stage, i.e. from one portion of solutions, is based upon detailed observations of paragenetic mineral assemblages in veins"; and of the above-mentioned zoning in the distribution of minor elements in cassiterite he supposes that it probably represents the result of an inter-stage centrifugal development of individual fissures, and of the entire series of fissures in the deposit as a whole from the centre to the periphery.

Pavlovskii (1963), who treated the regional zoning and also manifestations of zoning in individual tin deposits at Primore (USSR), has come to the conclusion that in a number of cases the polyascendent (pulsation) zoning is complicated by the manifestations of the so-called zoning by gradual opening of ore-bearing fissures, deposition zoning, rock composition zoning and others. The zoning by gradual opening of fissures represents, according to Pavlovskii, a zoning phenomenon which arose just in the course of the process of ore deposition. It manifests itself in sulphide-cassiterite-quartz ores constituting one of three mineral assemblages of different ages, showing a space distribution in the form of normal (direct) polyascendent zoning within the larger area of the tin deposit of tourmaline type. The above zoning of sulphide-cassiterite-quartz ores manifests itself in such a way that in the lower horizons, where the country rock is constituted by sandstone-siltstone rocks, the sulphide-cassiterite-quartz ores are developed in the quartz-arsenopyrite-cassiterite form, and in the upper horizons, where the surrounding rocks are represented by quartz porphyry tuffs, the ores are developed in the quartz-pyrrhotite-chalcopyrite form with a considerably diminished content of cassiterite. Unfortunately, the author does not state the sequence of individual minerals of the sulphide-cassiterite-quartz assemblage, which makes it impossible to distinguish with certainty whether this is really a case of the rise of zoning during the gradual growth of the fissure in the course of the process of mineral deposition, or whether it is a mere case of "deposition zoning" or of "rock composition zoning". With regard to the fact, however, that it concerns a depth change of the products of one of three mineralization stages appearing in a fissure with well-evidenced gradual upward opening, it is possible that the author is right in stating that "the demonstrated zoning is linked with the uninterrupted growth of the ore-bearing fissure in the period of the deposition of ores of one generation, and emphasized both by the difference in the mechanical properties of the surrounding rocks (special cases of the development of ore-bearing fissures), and by physical and chemical phenomena (differing relations to the filtration of ore-bearing solutions, interaction between solutions of alkaline nature and rocks of acid composition etc.)".

The above explanation and quotations reveal the fact that the possibilities of learning the influence of structural factors upon the position of the depositing minerals have by far not yet been exhausted, and that research in this line may bring further, very valuable results if it is carried out in yet greater detail with the application of specific mineralogical and geochemical studies, and if these detailed studies are based upon sufficiently wide geological research.

2.7. *The Concept of the Terms Monoascendent and Polyascendent and the Problem of Transitions between Monoascendent and Polyascendent Zoning*

In the two preceding subchapters we have shown that the shifting of the region of fissure formation and fissure reopening can take place both after a foregoing time hiatus, and also in the course of the ascent of ore-bearing solutions. This indicates that according to local tectonic conditions there may sometimes exist transitions between monoascendent and polyascendent origin, and, therefore, also transitions between monoascendent and polyascendent zoning.

In order to understand more closely the question of monoascension and polyascension it is necessary to understand the following fact¹¹:

The distance between the source of the ore-bearing solutions and the ore deposit in which we study the opening of fissures is, as a rule, several times or many times larger than the vertical extension of the accessible part of the deposit.

Even if the products of some mineralization stage manifest themselves as belonging to independent infilling periods or periods of introduction within the whole range from the uppermost to the lowermost horizons, we make a great extrapolation if supposing that they belong to independent periods of introduction already from the very source of the ore-bearing solutions - supposedly magmatic. This supposition is usually supported by yet other criteria, especially the difference in the mineralogical and chemical composition of the products of the preceding mineralization stage (cf. e.g. Badalov 1963). This difference may sometimes be very substantial, sometimes less substantial. Also mechanical disruption of relatively older products before the appearance of a younger mineralization stage (such as crushing, intersecting etc.) is sometimes very well-marked, in other cases less well-marked or only slightly marked. In some deposits interruption took place only several times and the renewal of the ascent of solutions and the boundary between the mineralization stages are well-marked; in some ore veins, however, multiple reopening of the fissures in the course of their development took place and consequently there existed many infilling periods (in the sense of Kutina 1955, 1963), and it becomes difficult to realize how many mineralization stages should be distinguished in this case. In such cases it is possible to prove after a detailed research with certainty that during the deposition of a mineral the fissure was filled at a certain place, then it reopened and was filled again; the process may have repeated itself several times, while at another place of the same ore vein the same mineral was deposited uninterruptedly in a more open space of the fissure. In one place we have thus, for example, three bands of the mineral A as products of three infilling periods, while at another place the mineral A was deposited only within one infilling period. In places, where in the case of mineral A we find products of three infilling periods, it is quite clear that it was not the case of portions of solutions independently separated from the magma, but only a case of *local polyascension*.

¹¹ The following few paragraphs are taken from the Symposium lecture by Kutina (1965), for the sake of completeness.

In this case, the ascent of the solutions during the formation of mineral A was monoascendent from the point of view of the whole deposit, but in some of its parts it became polyascendent in consequence of the above-stated causes¹².

Such fully regular processes can be observed at different scales ranging from microscopic dimensions (where they can be detected in polished sections) to dimensions in the scale of metres and finally to dimensions of one hundred and more metres. The question is whether such phenomena exist in still yet larger dimensions, exceeding the size of the parts of ore bodies accessible to us. If it is really so then it might mean that some cases of polyascendent zoning in the deposits may represent only local polyascension with respect to the whole, much more extensive monoascendent ascent proceeding at a scale much exceeding that of the deposit under investigation.

This consideration is by no means meant as a generalization by which I would exclude any pulsation activity of the magmatic chamber or of the consolidating magmatic body, as it was substantiated by S. S. Smirnov (1937) and as it is being newly explained by V. I. Smirnov (1963a). I only wish to emphasize that not all mineralization stages need represent independent ascents as far as from the magmatic chamber.

This problem was undoubtedly felt by many authors who published their contributions in the pre-Symposium Volume. Thus for example, Garnett (1963a) in his paper "Local Mineral Zoning in Geevor Tin Mine, Cornwall" does not extend his discussion of polyascension beyond the limits of the investigated deposit. But in the discussion on zoning in Cornwall he quotes the opinion of Cronshaw (1921) by stating "that the ore fluids of the individual phases were considered to have differed considerably in composition owing to progressive differentiation of the ore fluid at its source". Further he cites the opinion of Weston - Dunn (1923) who "preferred to explain the vertical and lateral mineral zoning by differentiation of the ore fluid during its ascent of the lodes", and finally he quotes Webb (1927) who suggested that "not only was the ore fluid at any time undergoing extramagmatic differentiation during the course of its ascent up to the lode fissure, but also that the ore-forming fluid leaving the source was not identical throughout the period of lode formation".

Some authors presented rather convincing criteria in the pre-Symposium Volume justifying their view that the new portions of solutions have to be derived from the magmatic source itself¹³; many authors did not express their views on this question, and with some it was clearly a case of local polyascension.

As a whole, I suppose that it would not be correct to restrict the extent of the term "polyascension" and the corresponding expression "*polyascendent zoning*" only to cases of an undoubtedly interrupted import from the magma itself. I recom-

¹² As a typical example of local polyascension may undoubtedly be considered the interrupted formation of fluorite in the Kalangui deposit in eastern Transbaikalia, described by Ivanova and Kormilitsyn (1963).

¹³ New portions of solutions originating in the magmatic source are considered, e.g. by Ontoev (1963).

mend to retain the terms "*monoascension*" and "*polyascension*" for the description and explanation of phenomena at any scale, and thus to make them serve in the discussion of most varied problems in the study of ore deposits. It must, of course, be required from the author always to state the extent of monoascension and polyascension he bears in mind.

Remarkable in this connection is the view of Park (1963) that "zoning in most deposits and districts results from one continuous flow of mineralization fluids rather than an introduction of fluids in separate surges". As, however, the author writes further that "structural features may play significant parts in determining the composition and loci of the zoned ores" it is not impossible that this difference of opinions may partly be caused by the very difference in the conception of the scale of monoascension and polyascension. A more detailed discussion of this question has been given in the Symposium lecture by Kutina (1965).

2.8. Criteria for Distinguishing Monoascendent from Polyascendent Origin

are formulated in many papers of the pre-Symposium Volume for individual cases discussed by the authors. A more general and summarized survey of the criteria is contained in the papers by Badalov (1963), Flerov (1963), Kutina (1963), Ritchie (1963) and Shcherbina (1963); more specific criteria are given in the papers by Kigai (1963) (multiple alternation of leaching and deposition), Mrňa (1963) (mineral composition of stringers), Hanuš (1963b) (metasomatic structures), Bernard (1963) (trace-elements contents in regional zoning) and others. To compile a list of criteria with the review of their applicability will require an independent study.

Now would I only mention that not all criteria stated in the papers of the pre-Symposium Volume pointed to the same conclusion, and that it is much easier to prove polyascension, especially local polyascension, than the monoascendent origin of an assemblage of minerals.

Many criteria or explanations of monoascendent origin contained in the pre-Symposium Volume require further comments. Their individual discussion is, however, completely out of question because of the limitations of this report. Therefore, I shall give only one example:

Titley (1963) described a pyrometasomatic or hypothermal deposit in limestones where the main quantity of sphalerite and galena is associated with the transition between the garnet (andradite) and the pyroxene zones.

He states that according to microscopic criteria sulphides replace silicates and, on the contrary, are themselves replaced by silicates.

The following concrete examples are given in the paper by Titley: replacement of garnet by sphalerite, replacement of hedenbergite by galena and replacement of galena by garnet.

The author writes: "...all hydrothermal minerals appear to be essentially contemporaneous. This is not apparent from the study of mineralization within

a single specimen but is an inescapable conclusion when the paragenetic data are integrated". "In most specimens of ore an order of deposition can also be seen. However, when the entire width of the mineralized zone is studied, this orderly sequence of mineralization appeared to be the result of encroachment of mineralization of one type upon another as the ore body grew away from its feeding source. Deposition of gangue and ore minerals appears to have been simultaneous".

The author then clearly expresses his opinion that it was a case of "uninterrupted ore deposition process in this instance".

The author's explanation that the silicates (garnet and hedenbergite) and the sulphides (sphalerite and galena) are contemporaneous is evidently based on his observation of the replacement of silicates by sulphides side by side with a replacement of sulphides by silicates (concrete statement in the study: replacement of galena by garnet).

The statement that sulphides are also replaced by silicates (e.g. galena by garnet) may originate in three ways:

1. Either the authors' explanation is correct.

2. Or there has not been discerned a special process, the result of which may seemingly appear as a replacement of galena by garnet or of other sulphides by silicates (comp. the cases of selective metasomatism described by Kutina 1963b,c).

3. Or it is really a case of galena replacement by garnet (or of another sulphide by some other silicate), but only by that part of the latter which was redeposited after a larger quantity of a silicate had been replaced by a sulphide. This, however, would only be a case of a "displaced" silicate (e.g. garnet) and it would not be possible to conclude that the silicates and the sulphides are contemporaneous as a whole.

I suppose that the very position of the main quantity of sulphides on the boundary of the garnet and hedenbergite zones indicates that it is a case of the deposition of sulphides from younger fluids in the course of their penetration through the rock

2.9. Evolution of Chemical Composition of Ore-Bearing Solutions Dependent on the Same Source

The study of endogenous ore deposits and of large units from the point of view of monomagmatism and polymagmatism and from the point of view of monoascension and polyascension furnishes us with the possibility of distinguishing which products of ore-forming processes are associated with the same source, and how often a more or less interrupted process of mineralization took place within a monomagmatic process. A detailed mineralogical and geochemical research of vein fillings with macroscopic and microscopic determination of the deposition sequence of the minerals, microscopic study of their mutual relations, of the chemical composition of the individual components including the contents of trace elements, the study of gaseous-liquid inclusions in minerals, the detailed study of wall-rock changes comprising the

study of the filtration effect carried out with regard to the individual mineralization stages, as well as other investigations can considerably clarify the development of the chemical composition of ore-forming fluids associated with the same source. This is one of the courses taken by many scientists nowadays. The second possibility lies in the statistical evaluation of the existing material of the mineralogical and geochemical research and its interpretation. A third, frequently used course, is the treatment by the methods of physical chemistry, i.e. an experimental and comparative course in the main. Without considering this enumeration as exhausting the problem we may state that the pre-Symposium Volume and the Supplementary Volume contain studies carried out in all three above-mentioned lines of work and their combinations.

A detailed comparison of all these studies is unfortunately beyond the possibilities of a short report. Let us concentrate, therefore, at least upon some especially remarkable results:

Barnes (1963) studied the relation between relative stability of bisulphide complexes of various metals and their position in the series characterized by normal zoning. He came to the conclusion that "the relative spatial distribution of mineral zones grossly matches the sequence of metals arranged according to the stability of bisulphide complexes in that cinnabar is found zoned remotely from the source, and pyrrhotite plus pentlandite near the source, with galena, sphalerite, stannite and chalcopyrite intermediate. The zoning of sulphide minerals is dependent primarily on the stability of the bisulphide complexes of each of the metals".

According to Barnes "any one increment of ore solution must deposit the sulphides in a normally zoned sequence (with some variations depending on the total content of each metal in the solution - mass action effect)". The author explains that the perfectness of zoning is often impaired by the operation of various factors causing changes in the activity of HS^- ions, and that perhaps the most important of these factors is the tectonic activity accompanying ore formation. "Nevertheless, although zoning is never perfectly developed, chemical conditions both in time and place must have been - according to the author - surprisingly static during much of the dynamic process of ore formation to produce commonly observed zoning".

Barnes' conclusions by no means exclude the existence of interrupted ascent of fluids in the course of the formation of ore deposits. The author himself acknowledges the dynamic process of ore formation under the influence of tectonic factors. It might be very interesting to compare the relative stabilities of bisulphide complexes with the sequence of the crystallization of minerals in individual ore veins, and to ascertain how far their arrangement according to their decreasing stability is impaired at the beginning of new mineralization stages. As, however, it is just the interrupted character of the ascent of solutions which plays an exceptionally frequent part in the formation of ore deposits, it is possible that Barnes' conclusions will be much more applicable to the comparison with established sequences of deposition of minerals than with the zoning itself appearing in deposits and ore regions. In any case, however,

they are very valuable for the discussion of the chemical composition of ore-forming fluids.

Taylor (1963a) in his very interesting study also aims at a theoretical explanation of the sequence of mineral deposition from ore-bearing solutions. He reached two conclusions which are surprising in their simplicity but are, at the same time, founded upon statistical results.

The author has proved that: 1. The order of abundance of the chalcophile elements in igneous rocks (Turekian - Wedepohl 1961), as well as in the earth's crust as a whole, bears an obvious resemblance to the common order of deposition in hypogene ore bodies. 2. The relative abundances of the chalcophile elements in ore-bearing fluids are a major factor in fixing the order of sulphide mineral crystallization.

From Taylor's statistics presented in tab. No 1 it follows that in copper ore deposits chalcopyrite crystallized in most cases earlier than sphalerite (in 48 out of 59 cases), and always before galena. On the contrary, in lead-zinc deposits where Pb prevails over Zn it was sphalerite which in a great majority of cases crystallized first and only then chalcopyrite (in 72 out of 75 cases). Also galena usually crystallized earlier than chalcopyrite.

I consider it very useful to ascertain in the next years how far Taylor's conclusions might serve to distinguish the monoascendent and polyascendent character of ore formation.

Preliminarily I suppose that in the study of regional zoning Taylor's conclusions might be applied to distinguish between monomagmatism and polymagmatism, for they might serve as one of the indicators of the association of a certain assemblage with another source.

In the discussion of zoning of individual ore bodies Taylor's results could prove very important in the delimitation of mineralization stages and in distinguishing which of them represents a new introduction from the magmatic chamber separated in time from the preceding stage. Should it be found, for example that a new sphalerite generation (as far as it is not a case of regenerated ZnS) means a new increase of Zn content in the fluids which could not have appeared without an interruption of the ascent of the fluids from the magmatic chamber, then it would be a good criterion. I should like to remark in this connection that a number of authors in the pre-Symposium Volume give criteria for the distinguishing of mineralization stages, especially Badaiov (1963). Also criteria of monomagmatism are stated, e.g. by Kunaev (1963) Fedorchuk (1963) and other authors.

An important group of papers concerning the evolution of the chemical composition of ore-bearing fluids associated with the same source are studies treating the pH change of ore-bearing fluids, the interaction of the fluids with the surrounding rocks and the filtration effect in the sense of Korzhinskii.

The basis for these discussions are the fundamental studies by Korzhinskii quoted in his paper "Hypothesis of the advancing wave of acidic components in postmagmatic solutions" (1963). The author considers as a remarkable feature of

postmagmatic processes connected with granitoids "the constant association of the stage of acid leaching of bases from the wall rocks with the following stage of the precipitation of bases within the leached rocks".

Korzhinskii emphasizes that "during the percolation of complicated solutions through the pores of rocks and through closed fissures acidic components move more quickly than bases (so called "acid-base filtration effect"), and that as a result of this a partial hydrolysis of salts takes place during the filtration.

These and several other processes and factors playing an important part in the rise of zoning phenomena in the surrounding rocks, and in the rise of zonal distribution of ores which originated not in the free spaces of fissures but in solid rocks, have been studied by a number of workers, especially from the Korzhinskii school. In the pre-Symposium Volume these questions are discussed or mentioned especially by Zharikov 1963 (experimental investigation of the acid-base filtration effect), by Marakushev 1963 (infiltration zoning of magnetite-borate mineralization and the conditions of its origin), Chukhrov and Shlain 1963 (quantitative characteristics of the zonal change in the composition of greisen with calculated supply and removal coefficients), Prokin 1963 (well-marked zoning in hydrothermally altered rocks from the environment of a deposit containing pyrite, chalcopyrite, sphalerite and pyrrhotite, and quantitative calculation of the introduction and removal of the components), further, Khrushchov 1963 (vertical zoning of alteration around the veins of molybdenum deposits), Kotlyar 1963 (metasomatic zoning in rocks altered in the vicinity of deposits associated with volcanic vents), Itsikson 1963a (evolution of solutions in relation to the activity of the enclosing environment) with calculations of supply and removal in her second paper (Itsikson 1963b), further the paper of the Geological Society of China 1963b (greisenization and other changes in the zonal arrangement of the environment of tungsten-bearing deposits of southern China), Beus 1963 (evolution of the chemical composition of high-temperature solutions with special respect to changes of temperature and pressure and to changes connected with the interaction of the solutions and the surrounding rock, pH changes of the solutions); attention to pH changes of the solutions was paid among others also by Vlasov and Vasilevskii (1963). Pavlenko and Kovalenko (1963) studied the "series of metasomatic zones" on the lines of Korzhinskii and present valuable calculations of volume changes in metasomatic processes, Gurulev (1963) pays attention to the different abilities of Pb and Zn to migrate in the formation of impregnations in the environment of Pb-Zn veins.

In this connection the idea of Amstutz (1963) of the so-called "alteration zoning" which may be caused by deuteric solutions and — as the author writes — are hardly distinguishable from epigenetic "hydrothermal" alterations, also deserves to be mentioned.

When mentioning the group of papers stated here in an incomplete brief survey I beg to point out that there are many scientists who work on a detailed establishment of the sequence of the deposition of individual components of ore fillings without

studying at the same time the regularities of the wall-rock changes. More detailed comparison of the course of regular wall-rock changes with the processes taking part in the formation of the ore filling (e.g. in intra-vein metasomatism) might bring valuable results. Another factor which I am inclined to consider as important for future work are discussions on the changes of surrounding rocks in connection with evident cases of interrupted ascents of solutions enabling to establish whether the wall-rock changes in themselves and their zonal manifestations may also make it possible to judge whether a renewal of interrupted ascents of solutions took place (cf. the criterion given by Kigai 1963). In research of this kind which would concern deposits arisen metasomatically or by infiltration metasomatism it would be desirable to consider the criteria inferred by Hanuš (1963b) which are meant to distinguish monoascendent and polyascendent origin in metasomatic zonal structures.

2.10. *Some Other Questions Concerning the Study of Zoning*

That part of the pre-Symposium Volume which discusses zoning is so rich that it might serve for quotations and discussions of a whole number of further questions. In a time-limited report I can only very briefly draw attention to some of them:

2.10.1. Barren Zones and the Composition of the Peripheral Parts of Ore Veins

This is a question of very high practical significance. Theoretically, it may be assumed that a barren zone may develop from an ore zone either monoascendently, or it may be situated above or under the ore zone as a result of regular tectonic opening of the fissures, and then its relation to the ore zone is of polyascendent character.

First of all, it must be pointed out that "a gradual transition of an ore zone into a barren zone", stated by some authors, cannot be considered as a direct proof of its monoascendent character, if the author had not carried out a detailed interpretation of the macrostructures and a detailed microscopic research. On the boundary of two zones of different ages there may, namely, sometimes take place replacement phenomena which will efface the sharpness of the transition between the zones. Thus, for example in the Main Vojtěch Vein at Příbram, in the area of the 36th level, Kutina (1963 — not published) found that the impoverishment of the dark ore-bearing "Dürrerz" in the direction towards the south of the peripheral part of the vein is caused at least partly by an increase in the amount of barren quartz belonging to a younger infilling period than the Dürrerz; the barren quartz replaces some ore components, as for example galena, contributing thus substantially to the loss of the dark colour of the Dürrerz. A clear intersection of the dark Dürrerz by white quartz as well as microscopic investigation have proved this process. After a perfunctory inspection in the mine this case might, however, be otherwise interpreted

as "gradual transition" and might be incorrectly considered as a manifestation of monoascendent zoning. The impoverishment of the Dürrerz as a whole at Příbram is, however, brought about by a probable combination of yet other causes and will be described separately.

Cases of barren zones with more detailed documentation are stated in the pre-Symposium Volume, e.g. by Khrushchov (1963), Kigai (1963), Atanasov (1963) and Dubrovskii (1963). The same question is also mentioned by Radkevich (1963).

An interesting case which does not represent a barren zone but — as the author calls it — a "critical zone" has been described by Koděra (1963) from the polymetallic deposit in propylitized andesites at Banská Štiavnica in Czechoslovakia. There, in consequence of tectonic activity, an intensive narrowing down of the vein filling as a whole took place at a certain depth (accompanied by a substantial diminution of the metal content) a phenomenon which might lead to a negative opinion of the further profitableness of the deposit. In fact, however, it is a case of wedging out of older and starting of younger mineralization stages belonging to independent periods of introduction within one polyascendent vein filling, and below the "critical zone" there again begins a rich part of the deposit.

In a number of papers in the Volume we find a description of peripheral parts of veins or lodes or ore fields, where as a result of the gradual opening of the fissures there are often present products of the youngest mineralization stages (cf. e.g. Kigai 1963, Kristalnyi - Chernyshev 1963 a.o.).

On the whole, it may be stated that a barren zone, e. g. a quartz zone overlying the ore zone, and barren peripheral zones of laterally wedging out veins may constitute a good criterion in the prospecting of ore bodies.

2.10.2. The Depth of Magmatic Chambers and the Paragenetic Interdependence of Magmatic Rocks and Ore Veins

Some authors of the pre-Symposium Volume rightly emphasize that bodies of igneous rocks with which ore veins are associated are from a common source and are in a mere paragenetic relation. Their common source may be somewhere at a greater depth, which is usually difficult to determine exactly.

Data on the depths of magmatic chambers — although mostly only relative depths —, may be found, e.g. in the papers by Radkevich (1963), V. I. Smirnov (1963a), Elovskikh (1963), Ontoev (1963), Reh (1963), Štemprok (1963a), Vlasov - Vasilevskii (1963), Pavlovskii (1963) and many other authors.

Very valuable concrete information is given by Štemprok (1963) who established by means of a 1500 m deep boring in the well-known granite body at Cinovec in the Krušné hory Mts. (Czechoslovakia) that even in these deep parts granite contains veinlets of quartz, fluorite, calcite and lithium mica, currently accompanied by sericitization. The veinlets, as well as the alteration of the surrounding rock, are younger

than the consolidation of the granite, a fact that leads the author to the correct deduction that "the source of this mineralization must have been deeper than the outer shell of the intrusion (more than 1500 m)".

In this connection the paper by Sattran (1963) containing theoretical considerations of the calculation of the maximum depth in which disjunctive tectonics can still play a part should also be mentioned. Nekrasov (1963) supposes that the regional faults of NE Yakutia, with which the tin deposits and different magmatic rocks are associated, reach the depth of 15—20 km.

2.10.3. Some Special Questions

The question of distinguishing the products of magmatogene origin from products of rock mobilisation is treated in the paper by Meinel (1963).

Several special cases of the origin of zoning or of the origin of ores in general are mentioned in the papers by Barnes 1963 (deposits of the Mississippi Valley type), Bartholomé 1963 (origin of zoning caused by the action of hydrothermal solutions upon pyrite accumulations in sediments), and Menyailov 1963 (zoning in diamond-bearing kimberlites and adjacent rocks). The question of the transition between true and colloidal solutions and their part played in the rise of zoning in Silesian-Cracovian Zn and Pb deposits is discussed by Harańczyk (1963). A comparison of the processes that gave rise to the origin of zoning in ore deposits and the ones proceeding in the case of hot springs are dealt with in the paper by Park (1963).

2.10.4. Absolute Values of the Duration of Ore-Forming Activity

Nekrasov (1963) gives some data of the absolute age which show what was the span of time in which vein occurrences in a tin-bearing region of north-eastern Yakutia were formed: absolute age of the granitoids with which here the quartz tourmaline veins with cassiterite are associated fluctuates within the range of 125 to 150 million years, while the age of vein-rocks of diorite-lamprophyre composition which cut the cassiterite veins and after which quartz-pyrrhotite and quartz-carborate veins with PbS, ZnS and stannite first arose is 70—90 million years.

Schneider - Scherbina (1965) expresses the total of time of the very complicated formation of the complex Llallagua deposit in Bolivia including the regeneration processes by the value of approximately 200 mil. years.

After these quotations we may state that we still lack sufficient data concerning the duration of shorter spans of time in the course of the formation of ore deposits.

2.10.5. Trace Elements in Minerals in the Study of Zoning

The problem of trace elements in minerals is not merely a peripheral item in the study of the zoning of ore bodies and ore regions. With the example of the paper by Kigai (1963) we have already shown that it can substantially help us, e.g. in

establishing the process of the gradual opening of fissures without any interruption of the ascent of fluids.

Beside Kigai (1963) the question is specially treated in the pre-Symposium Volume by Bernard (1963) in his study of regional zoning in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., by Hak and Johan (1963) in their study of indium distribution, who found two cases of both increase and decrease of this element in sphalerite in the downward direction, and finally by Tischendorf (1963) in his study of strontium in various barite generations collected at various depth levels.

Tischendorf (1963) emphasizes that in research we can study the dependence of the contents of trace elements:

1. on the generation of the mineral in one place (so called "*temporaler Fazieswechsel*" according to Tischendorf),
2. upon the place of origin in one and the same generation ("*vertikaler oder horizontaler Fazieswechsel*"),
3. within one generation in the same place.

A detailed research of trace elements based on these principles, if it is supplemented by a preceding study of the sequence of mineral deposition and by the genetic discussion of heterogenous admixtures based on microscopic investigation (e.g. according to the classification presented by Kutina in 1957 in his paper "*Zur Frage der kristallchemischen und typochemischen Elemente*") is of great importance in the study of zoning.

In conclusion I beg the authors to excuse me for not having been able to pay greater attention to their contributions in my brief survey due to insufficient time.

To Professor Z. Pouba of Charles University, Prague, I owe my sincere thanks for his detailed perusal of the manuscript and for his valuable advice in the preparation of this report. I am indebted to Professor C. F. Park, Jr. for his valuable discussion and advice regarding my manuscript during the pre-Symposium excursion.

*Dept. of Mineralogy, Geochemistry
and Crystallography
Charles University
Prague*

References

- Amstutz, G. C. (1963): Space, time, and symmetry in zoning. — *Probl. Postmagm. Dep. I*, 33—37.
- Atanasov, A. N. [Атанасов, А. Н.] (1963): Первичная вертикальная зональность полиметаллического месторождения Маджарово (Восточные Родопы, Болгария). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ Допълн. Том. 6—12. (Primary vertical zoning of the polymetallic deposit Madzharovo (Eastern Rhodope, Bulgaria). — *Probl. Postmagm. Dep., Suppl. Vol.*)

- Badalov, S. T. [Бадалов, С. Т.] (1963): Минералого-геохимические критерии стадийности эндогенного оруденения. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 145—148. (Mineralogical-geochemical criteria for the development of endogenous metallization in stages. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Barnes, H. L. (1962): Mechanism of mineral zoning. — *Econ. Geol.* 57, 30—37.
- (1963): Chemical causes of zoning of sulfide minerals. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 273—275.
- Bartholomé, P. (1963): Sur la zonalité dans les gisements du Copperbelt de l'Afrique centrale. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 317—321.
- Baumann, L. (1958): Tektonik und Genesis der Erzlagerstätte von Freiberg (Zentralteil). — *Freib. Forschungsh.* C 46.
- (1965): On the zonal distribution of mineralization in the ore veins of the Freiberg ore district. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.
- Berg, G. (1928): Über den Begriff der Rejuvenation und seine Bedeutung für die Beurteilung von Mineralparagenesen. — *Z. prakt. Geol.* 36, 17—19.
- Bernard, J. H. (1963): Polyascent regional zoning in the metallogenic region of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Czechoslovakia. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 149—153.
- Beus, A. A. [Беус, А. А.] (1963): Об эволюции химического состава высокотемпературных послемагматических растворов. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 276—281. (On the evolution of the chemical composition of high-temperature postmagmatic solutions. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Bilibin, Yu. A. [Билибин, Ю. А.] (1951): К вопросу о вертикальной зональности рудных месторождений. — *Зап. Всесоюз. Минерал. общ.* 80, 81—87. (On the question of vertical zoning in ore deposits. — *Зап. Vsesoyuz. Mineral. Obshch.*)
- Chukhrov, F. V. - Shlain, L. B. [Чухров, Ф. В. - Шлайн, Л. Б.] (1963): О количественной характеристике зонального изменения состава грейзенов на примере Восточного Коунрада. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 322—328. (On the quantitative characteristics of the zonal change in the composition of greisens, as shown by the Eastern Kounrad deposit. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Dokov, R. D. - Rorov, A. G. [Доков, Р. Д. - Попов, А. Г.] (1963): О некоторых особенностях зональности размещения минеральных ассоциаций в Маданском рудном районе. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 81—85. (Some characteristics of zoning in the distribution of mineral assemblages in the Madan ore district. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Dubrovskii, V. N. [Дубровский, В. Н.] (1963): Стадии минерализации и зональность касситеритово-сульфидного Хрустального месторождения (Дальний Восток СССР). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 86—90. (Mineralization stages and zoning of the cassiterite-sulphide Khrustal'noe deposit (Far East of the U.S.S.R.). — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Elovskikh, V. V. [Еловских, В. В.] (1963): Особенности проявления первичной зональности минерализации в Дербеке-Нельгехинской оловорудной зоне восточной Якутии. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 154—159. (Characteristic features of the manifestation of primary zoning in the Derbeke-Nelgekhin tin-ore zone of eastern Yakutia. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Emmons, W. H. (1924): Primary downward changes in ore deposits. — *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* 70, 964—992.
- (1927): Relations of metalliferous lode systems to igneous intrusives. — *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* 74, 29—70.
- (1933): On the mechanism of the deposition of certain metalliferous lode systems associated with granitic batholites. — *Ore Deposits of the Western States (Lindgren Volume)*, 327—349. New York.
- (1936): Hypogene zoning in metalliferous lodes. — *Int. Geol. Congr., XVIth Sess.* 1, 417—432.

- Fedorchuk, V. P. [Федорчук, В. П.] (1963): Некоторые вопросы генезиса ртутно-сурьмяных месторождений. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 235—239. (Some problems of the origin of mercury-antimony deposits. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Flerov, B. L. [Флеров, Б. Л.] (1963): Некоторые критерии кристаллизации из растворов одной стадии в Валькумейском месторождении. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 240—244. (Some criteria of crystallization from solutions of one stage (Valkumei deposit). — Probl. Postmagm. Dep.)
- Garnett, R. H. T. (1963a): Local mineral zoning in Geevor Tin Mine, Cornwall. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 91—96.
- (1963b): Polyascendent zoning in the No. 3 Branch Lode of Geevor Tin Mine, Cornwall. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 97—103.
- Geological Society of China [Геологическое общество Китая] (1963a): Влияние геологических структур и характера вмещающих пород на формирование первичной зональности месторождений. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 38—41. (Influence of geologic structures and of the character of country rocks on the primary zoning formation in deposits. — Probl. Postmagm. Dep.)
- (1963b): Изменение химического состава однородных рудоносных растворов. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 282—285. (Change of chemical composition of uniform ore-bearing solutions. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Gurulev, S. A. [Гурулев, С. А.] (1963): О причинах возникновения зональности рудных месторождений (на примерах свинцово-цинковых месторождений). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 160—162. (Causes of the origin of zoning in ore deposits (on the example of lead-zinc deposits). — Probl. Postmagm. Dep.)
- Hak, J. - Johan, Z. (1963): Die Anwendung der Spurenelementverteilung zur Lösung der Zonalitätsfrage. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 245—247.
- Hanuš, V. (1963a): Main factors in the formation of zonal structures of metasomatic ore deposits. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 42—46.
- (1963b): Criteria for polyascendent origin of metasomatic zonal structures. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 104—108.
- Harańczyk, C. (1963): Vertical ore-zoning in the zone of faulting observed in Klusze near Olkusz (Silesian-Cracovian zinc and lead deposits). — Probl. Postmagm. Dep. 1, 248—253.
- Hosking, K. F. G. (1963): The major characteristic of primary zoning in the south-west of England. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 329—332.
- Itsikson, G. V. [Ициксон, Г. В.] (1963a): Влияние химически контрастных вмещающих пород на эволюцию взаимодействующего с ними рудоносного раствора. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 286—292. (The influence of chemically contrasting enclosing rocks on the evolution of ore-bearing solution in the process of their interchange. — Probl. Postmagm. Dep.)
- (1963b): Источник щелочных металлов при формировании оловорудных месторождений сульфидно-касситеритовой формации. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 410—416. (Source of alkaline metals in the course of development of tin-bearing deposits of sulphide-cassiterite formation. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Ivanova, A. A. - Kormilitsyn, V. S. [Иванова, А. А. - Кормилицыных, В. С.] (1963): О механизме образования некоторых рудных жил на примере Калангуйского флюоритового месторождения (Восточное Забайкалье). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 163—165. (On the formation mechanism of some ore veins as shown by the Kalangui fluorite deposit (Eastern Transbaikalia). — Probl. Postmagm. Dep.)
- Khamrabaev, I. Kh. [Хамрабаев, И. Х.] (1963): Первичная зональность на некоторых высокотемпературных месторождениях Средней Азии и возможные причины этого явления. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 166—173. (Primary zoning in some high-

- temperature deposits of Central Asia and possible causes of this phenomenon. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Khrushchov, N. A. [Хрущов, Н. А.] (1953): О вертикальной зональности некоторых рудных месторождений. — *Зап. Всесоюз. минерал. овш.* 82, 53—59. (On vertical zoning of some ore deposits. — *Zap. Vsesoyuz. Mineral. Obshch.*)
- (1963): Примеры вертикальной зональности молибденовых месторождений. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 174—179. (Examples of vertical zoning of molybdenum deposits. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Kigai, I. N. [Кигаи, И. Н.] (1963): Месторождение Лифудзин как пример совмещения моно- и полиасцентентной зональностей. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 180—183. (Lifudzin deposit as an example of the combination of mono- and polyascendent zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Kodéra, M. (1963): Gesetzmäßigkeiten der zonalen Verteilung der Mineralisation an der subvulkanischen Lagerstätte Banská Štiavnica. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 184—189.
- Korolev, A. V. [Королев, А. В.] (1963): Зависимость зональности оруденения от последовательности развития структур рудных месторождений. — *Изв. Акад. наук СССР, сер. геол.* № 1, 66—78. (Dependence of zoning in ores upon the sequence of development of structures of ore deposits. — *Izv. Akad. nauk U.S.S.R., ser. geol.*)
- Korzhinskii, D. S. [Коржинский, Д. С.] (1963): Гипотеза опережающей волны кислотности в постмагматических растворах. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 429—433. (Hypothesis of the advancing wave of acidic components in postmagmatic solutions. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Kotlyar, V. N. [Котляр, В. Н.] (1963): О концентрической зональности рудоносных вулканических куполов, жерл и трубок взрыва. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 333—337. (Concentric zoning of ore-bearing volcanic vents and explosion chimneys. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Kozerenko, V. N. [Козеренко В. Н.] (1963): О первичной горизонтальной зональности эндогенных месторождений. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 109—113. (On the primary horizontal zoning of endogenous deposits. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Kristalnyi, B. V. - Chernyshev, V. F. [Кристалный, Б. В. - Чернышев, В. Ф.] (1963): Два типа гипогенной зональности в рудном поле Чорух-Дайрон и роль тектонической структуры в их возникновении. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 190—193. (Two types of hypogene zoning in the Chorukh Dairon ore field and the role of tectonic structure in their origin. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Krusch, P. (1911): Eine neue Systematik primärer Teufenunterschiede. — *Z. prakt. Geol.* 19, 129—152.
- Kudenko, A. A. - Stetsenko, V. P. [Куденко, А. А. - Стеценко, В. П.] (1963): К вопросу о термодинамических условиях кристаллизации минералов рудных жил. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 254—257. (On the problem of thermodynamic conditions during the crystallization of minerals in the ore veins. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Kunaev, I. V. [Кунаев, И. В.] (1963): О зональном размещении редкометалльно-золотого оруденения Северного Сихотэ-Алиня и Нижнего Приамурья. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 194—199. (On the zonal distribution of the rare-metal and gold metallization in the northern Sikhote-Alin and the Lower Amur Region. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Kutina, J. (1955): Genetische Diskussion der Makrostrukturen bei der geochemischen Untersuchung des Adalbert-Hauptganges in Příbram. — *Chemie d. Erde* 17, 241—323.
- (1957a): A contribution to the classification of zoning in ore veins. — *Acta Univ. Carol. Praga (Geol.)* 3, 197—225.
- (1957b): The zonal theory of ore deposits (discussion). — *Econ. Geol.* 52, 316—319.

- Kutina, J. (1957c): Zur Frage der kristallchemischen und typochemischen Elemente. — *Tschermaks min. petr. Mitt.* 6, 206—214.
- (1959): Beziehungen zwischen der Ausscheidungsfolge der Minerale und den Teufenunterschieden an den Erzgängen. — *Zeit. deutsch. geol. Ges.* 110, 3. Teil, 505—513.
- (1963): The distinguishing of the monoascendent and polyascendent origin of associated minerals in the study of the zoning of the Příbram ore veins. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 200—206.
- (1965): The concept of monoascendent and polyascendent zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.
- Lawrence, L. J. (1963): Tin mineralization under changing hypogene conditions — an example of protracted mineralization. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 293—296.
- Magak'yan, I. G. [Магак'ян, И. Г.] (1963): О первичной зональности в расположении отдельных рудных формаций на территории Армянской ССР. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 114—117. (On the primary zoning in the distribution of different ore formations on the territory of the Armenian S.S.R. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Marakushev, A. A. [Маракушев, А. А.] (1963): Инфильтрационная зональность магнетитово-боратового оруденения и условия ее образования. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 258—263. (Infiltration zoning of magnetite-borate mineralization and the conditions of its origin. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Meinel, G. (1963): Beobachtungen an Mobilisaten in Phyllitgebieten des Ostthüringer Schiefergebirges im Vergleich zur postmagmatischen Mineralisation spätektonischer Intrusivkörper in den gleichen Gebieten. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 338—342.
- Менуайлов, А. А. [Меняйлов, А. А.] (1963): Постмагматическая минерализация и зональность в алмазных месторождениях. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 343—347. (Postmagmatic mineralization and zoning in diamond deposits. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Morávek, P. (1963): A contribution to the study of zonal structure of gold-bearing veins. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 118—125.
- Мрňa, F. [Мрня, Ф.] (1963): Полиасцендентная и моноасцендентная зональность на яхимовских жилах (Рудные горы, Чехословакия). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 207—211. (Polyascendent and monoascendent zoning in the Jáchymov ore veins (Krušné hory Mts., Czechoslovakia). — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Mukanov, K. M. [Муканов, К. М.] (1963): Распределение металлов (Cu, Pb, Zn и др.) на рудном поле одного из медноколчеданных месторождений Казахстана (по данным геохимического картирования). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 348—354. (Distribution of metals (Cu, Pb, Zn, and others) in the ore field of one of the copper-pyrite deposit in Kazakhstan (according to the data of geochemical mapping). — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Nekrasov, I. Ya. [Некрасов, И. Я.] (1963): О причине возникновения пульсационной зональности на оловорудных месторождениях северо-восточной Якутии. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 126—131. (Causes of the origin of pulsation zoning in tin deposits of the north-eastern Yakutia. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Ontoev, D. O. [Онтоев, Д. О.] (1963): О соотношении различных типов гипогенной зональности в некоторых редкометальных месторождениях Восточного Забайкалья. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 212—216. (On the correlation of various types of hypogene zoning in some rare-metal deposits of Eastern Transbaikalia. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Park, C. F., Jr. (1955): The zonal theory of ore deposits. — *Econ. Geol.* 50th Ann. Vol., 226—248.
- (1963): Zoning in ore deposits. (The pulsation theory and the role of structure in zoning.) — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 47—51.
- Pavlenko, A. S. - Kovalenko, V. I. [Павленко, А. С. - Коваленко, В. И.] (1963): Фациальная зональность щелочных метасоматитов и связанного с ними редкометального

- оруденения. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ Дополн. том., 13—23. (Facial zoning of alkaline metasomatites and associated rare-metal mineralization. — Probl. Postmagm. Dep., Suppl. Vol.)
- Pavlovskii, A. V. [Павловский, А. В.] (1963): Региональная зональность и зональность отдельных месторождений олова. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ Дополн. том., 24—32. (Regional zoning and zoning of individual tin deposits. — Probl. Postmagm. Dep., Suppl. Vol.)
- Piša, M. (1963): Zoning in the ore veins of the Bohutín deposit (Czechoslovakia). — Probl. Postmagm. Dep. 1, 132—136.
- Pouba, Z. (1963): Polymagmatic zoning of ore deposits on a regional scale. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 52—57.
- (1964): On some causes of repetition of mineralization in ore regions and ore deposits of the Czech massif. — Probl. Postmagm. Dep. 2.
- Prokin, V. A. [Прокин, В. А.] (1963): Условия образования первичной зональности Сибайского колчеданного месторождения (Южный Урал). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 297—301. (The conditions of the formation of primary zoning in the Sibai pyrite deposit (southern Ural Mts.). — Probl. Postmagm. Dep.)
- Radkevich, E. A. [Радкевич, Е. А.] (1963): К вопросу о типах зональности в оловянных и полиметаллических месторождениях Тихоокеанского рудного пояса. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 58—61. (On the question of types of zoning in tin and polymetallic deposits of the Pacific Ocean ore belt. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Reh, H. (1963): Über variskische Granite des Vogtlandes und des Thüringer Schiefergebirges, sowie die dazugehörigen postmagmatischen Lagerstätten. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 355—359.
- Ritchie, A. S. (1963): Criteria used in assessing evidence for or against polyascendent mineralizing solutions in some Australian ore deposits. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 217—220.
- Sattran, V. (1963): Bemerkungen zur strukturellen Zonalität der Störungszonen und der Erzgänge. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 360—365.
- Schneider-Scherbina, A. (1962): Über metallogenetische Epochen Boliviens und den hybriden Charakter der sogenannten Zinn-Silber-Formation. — Geol. Jhb. 81, 157—170.
- (1965): Zeitlich-räumliche Paragenesen-Sequenzen auf hypogenen Erzlagerstätten in Bolivien. — Probl. Postmagm. Dep. 2.
- Shcheglov, A. D. [Щеглов, А. Д.] (1954): К вопросу о вертикальной зональности рудных месторождений. — Зап. Мин. общ. 83, 283—284. (On the question of vertical zoning in ore deposits. — Zap. Vsesoyuz. mineral. obshch.)
- (1963): О явлениях зональности в эндогенных месторождениях Западного Забайкалья. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 221—224. (On the phenomena of zoning in endogenous deposits of Western Transbaikalia. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Shcherbina, V. V. [Щербина, В. В.] (1963): К вопросу о зональности рудных месторождений (факторы влияющие на зональность отложения). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 264—266. (On the problem of zoning of ore deposits (factors affecting the deposition zoning). — Probl. Postmagm. Dep.)
- Smirnov, S. S. [Смирнов, С. С.] (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 6. По перепечатке в книге: Академик Смирнов, Избранные труды. Москва 1955, 134—143. (On the question of zoning in ore deposits. — Izv. Akad. nauk. U.S.S.R., ser. geol. According to the reprint in the volume “Academician Smirnov, Collected papers” Moscow.)
- Smirnov, V. I. [Смирнов, В. И.] (1957): Шесть типов первичной зональности гидротермальных рудных тел. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., 15—26. (Six types of primary zoning of hydrothermal ore bodies. — Izv. Akad. nauk U.S.S.R., ser. geol.)

- Smirnov, V. I. [Смирнов, В. И.] (1960): Types of hypogene zonality of hydrothermal ore bodies. — *Int. Geol. Congr. XXIst Sess. 16*, 181—191.
- (1963a): Порядок эндогенной рудной зональности. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 62—68. (Order of endogenous ore zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- (1963b): Очерки металлогении. Москва. (Sketches of metallogeny. Moscow.)
- (1965): Региональная и локальная эндогенная зональность. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 2. (Regional and local endogenous ore zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Štemprok, M. (1963a): Distribution of Sn—W—Mo formation deposits around granites. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 69—72.
- (1963b): The probable stratification of the source of ore-bearing fluids. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 302—306.
- Taylor, H. P., Jr. (1963a): Importance of chalcophile element abundances in determining the sequence of sulfide mineral deposition from monoascendent ore-forming solutions. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 267—272.
- (1963b): Evolution of chemical composition of ore-bearing solutions dependent on the same source. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 307—311.
- Tischendorf, G. (1963): Über SrSO₄-Gehalte im Baryt als ein Kriterium für dessen Bildungsbedingungen. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 225—229.
- Titley, S. R. (1963): Lateral zoning as the result of a monoascendent hydrothermal processes in the Linchburg Mine, New Mexico. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 312—316.
- Tvalchrelidze, G. A. [Твалчрелидзе, Г. А.] (1963): К вопросу о региональной зональности рудных месторождений. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 73—77. (On the problem of regional zoning of ore deposits. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Varček, C. (1963): Specialities of regional zoning of hydrothermal mineralization in the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Czechoslovakia. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 137—144.
- Virovlyanskii, G. M. [Вировлянский, Г. М.] (1954): К вопросу о первичной зональности в гидротермальных месторождениях. — *Зап. Мин. общ.* 83, 234—240. (On the question of primary zoning in hydrothermal deposits. — *Zap. Vsesoyuz. mineral. obshch.*)
- Vlasov, G. M. - Vasilevskii, M. M. [Власов, Г. М. - Василевский, М. М.] (1963): Зональное распределение руд и измененных пород Центральной Камчатки. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 230—234. (Zonal distribution of ores and altered rocks of Central Kamchatka. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Volfson, F. I. - Nevskii, V. A. [Вольфсон, Ф. И. - Невский, В. А.] (1949): О нервичной зональности в гидротермальных месторождениях. — *Изв. Акад. наук СССР, сер. геол.*, 79—94. (On primary zoning in hydrothermal deposits. — *Izv. Akad. nauk U.S.S.R., ser. geol.*)
- Volfson, F. I. - Lukin, L. I. [Вольфсон, Ф. И. - Лукин, Л. И.] (1963): К вопросу о зональности эндогенного оруденения. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 78—80. (On the problem of zoning of endogenous mineralization. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Yamazaki, Hiraku (1963): Thermodynamic consideration on the origin of the zonal arrangement of ore deposits. — *Probl. Postmagm. Dep., Suppl. Vol.* 33—42.
- Zharikov, V. A. [Жариков, В. А.] (1963): Экспериментальное исследование кислотно-основного фильтрационного эффекта. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 466—471. (Experimental investigation of the acid-base filtration effect. — *Probl. Postmagm. Dep.*)

Краткие сообщения
Short Communications

SOME COMMENTS ON THE GENESIS OF ORES

G. C. AMSTUTZ, U.S.A.¹

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО ВОПРОСУ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Г. Ц. АМШТУЦ, США

The discussions of various papers, including the one by the author show that the necessary limitations in length led, naturally, to some omissions of definitions and explanations. I take this opportunity to add just a few explanations.

The urge to also consider the symmetry of geological processes in genetic analyses of ores is only understood if the term symmetry is taken in a basic mathematical sense. This sense has, during the past fifty years, been introduced best by Bruno Sander (*Einführung in die Gefügekunde*, I, II). The symmetry of a geological body is determined through a basic geometric or fabric analysis. These analyses have to take the place, or at least supplement and obviously also correct the traditional structure mapping of faults etc., which is a one-sided consideration of obviously normally epigenetic geometric elements. The symmetry of primary rock features such as flow lines in igneous rocks or bedding and top-bottom features in sedimentary rocks has been ignored in general because of the axiomatic assumption that "ores are always brought in from the unknown depth"; this assumption has produced the many volumes on "structural control of ore deposits". A new generation has now started to write on "stratigraphic control of ore deposits", and detailed observations on congruent, depositional features in both, igneous and sedimentary rocks are accumulating fast (compare Amstutz 1964).

A second comment ought to be made in regard to the propylitic and spilitic phases often produced in connection with late or postmagmatic ore deposition. The study of outcrops, samples, and/or the literature of some 150 spilite, keratophyre, and propylite occurrences resulted in a generalisation which is here communicated as a comment to the various discussions on the presence or absence of a pneumatolytic phase, and the discussions on the mode of accumulation of ore solutions.

On observational and theoretical grounds (compare Jones' paper), it seems that the Niggli-diagram for the crystallization of a magma has to be modified for

¹ Present address: Institute of Mineralogy-Petrology, University of Heidelberg, Germany.

Table 1

Natural classification of magmatic mineral deposits

Magmas		ultramafic	basaltic-gabbroic	dioritic- to quartzdioritic	granitic to granitic-aplitic
Location intramagmatic mineral deposits (syngenetic) The ore fluids do not leave the parent magma	plutonic	layered and disseminated oxide, native, and sulphide deposits in peridotites, etc. (almost no deuteric alteration)	disseminations and veins (little deuteric alteration) transition to spilites	disseminations and veins (medium deuteric alteration, beginning propylitic.); transition to spilites and kerato- phyres.	pegmatites; dissemination and networks of veinlets (strong propylitic alterations; ex.: some porphyry coppers)
	subvolcanic	rare	spilitic mineral deposits: sulphides, oxides (Fe, Mn, etc.), native metals	spilitic-keratophyric mineral deposits; (Fe, Mn, etc.) oxides, native metals, sulphides (tran- sition to propylitic alterations)	mineral deposits associ- ated with strong propylitic alterations ("extrusive porphyry copper deposits")
extramagmatic mineral deposits (syn- or epigenetic) the ore fluids leave magma	plutonic	"filter-pressed-away" injections with or without marginal replacements	veins and marginal injections and/or replacements	veins and marginal injections and/or replacements	"classic" hydrothermal vein and replacement deposits
	subvolcanic	rare	subvolcanic veins and/or replacement deposits in adjacent rocks, and exhalative — sedimentary deposits (often in connection with spilites, keratophyres, and/or ophiolites; examples: many massive and disseminated sulphide deposits in orogenic belts; also the Michigan copper deposits)		subvolcanic veins and replacements, or exhalative-sedimentary deposits

From basic to acidic rocks an increasing tendency of the volatile fractions to be separated from, and to be in disequilibrium with the host rocks; increase of viscosity and increase of intrusive (batholithic) formation, but decrease of extrusive formation. The following parameters could be used individually as third dimensions to this binary classification: T, P, degree of accumulation of volatiles, distribution of volatiles, etc. The two main principles with regard to which this classification departs from previous classifications are: 1) All magmas produce their normal share of ore fluids. There is no missing link anymore in the basaltic-gabbroic and dioritic area. This gap is filled largely by the spilitic-keratophyre group of rocks. 2) These ore fluids may or may not leave the parent magma. It is all too often assumed that they always leave.

those portions of a magma in which the volatile content has been increased (perhaps by a factor of 3 to 10). The crystallization temperature of the main components is lowered to "hydrothermal" level and the minerals forming correspond to hydrothermal gangue minerals (chlorite, epidote, albite, calcite, quartz in spilites and propylites). These endogenous changes (the word endogenous is here again used in the basic sense) within a cooling magma naturally must produce some syngenetic late magmatic zoning within igneous rocks. The lateral changes of composition in very many individual flows of volcanic belts, e.g. Michigan, Ireland, Norway, etc. with native metals or sulfides, are more readily understood as contemporaneous products of crystallization. From this study the following generalized scheme results; the assumption that all acidic and ultramafic rocks develop as differentiation products of basalts is not implied.

In this "natural classification of magmatic mineral deposits" (Tab. 1) the role of spilitic and keratophyric rocks is perhaps somewhat overemphasized. However, the old and recently revived idea that spilites and keratophyres are only of diagenetic and/or metamorphic origin (Coombs 1960; Korzhinskii 1963) appears to be untenable on various grounds.

1. The perfect congruence between primary fabrics and the occurrence of "hydro-magmatic" minerals such as chlorite, epidote, zeolites, quartz, calcite and ore minerals is, from a symmetry point of view, impossible if later recrystallization and metamorphic solutions would have pervaded the rocks. The many primary features are congruent to mineral distributions only in typical non-metamorphic spilites and keratophyres, and metamorphism distorts or destroys this primary symmetry.

2. The fact that among a few known ocean samples no spilites and keratophyres were found is no proof for the secondary metamorphic nature of these rock types. If these rocks are considered (with Benson, Niggli, and others, see Amstutz 1958) to be rare and minor water rich portions of basaltic to andesitic magmas, the probability to find pieces of such portions of present day magmas on the ocean floor is extremely small. The evidence cited by Korzhinskii certainly speaks against the trans-vaporization theory, as also pointed out by the present author in a discussion of these transformation ideas (Geochemical Congress Transactions, Budapest, 1958/59).

3. The statement that "it was proved beyond doubt that spilites were formed through metamorphism of normal basaltic rocks, and keratophyres and quartz keratophyres through metamorphism of andesites, dacites and rhyolites" (Korzhinskii 1963) is probably in part cycle reasoning. In part this is also a conclusion based on an a priori definition with which many authors of papers on this problem would not agree. The present author, for one, would not agree to give the name spilite to any metamorphic basaltic rock with albite, chlorite and epidote. I would say that in many cases metamorphism has obliterated the primary fabric too much to be sure whether the rock contained these minerals before it was deformed. The fact that more spilitic rocks are known from Paleozoic than from Mesozoic and Tertiary is probably due to the greater abundance of lavas in the Paleozoic rock

column and to the confusion in the nomenclature. A part of the Paleozoic "spilites" consists merely of metamorphic basalts and should not be included in the group of spilites of this age.

4. Another set of criteria is closely related to those mentioned under 3: If spilites are only metamorphic, why do we find albitite dikes with chlorite in non-metamorphic rocks? Also, why do we find metamorphosed basalts in which the plagioclase is still basic? Why are not all Mesozoic or older rocks albitized by age and metamorphism? (Compare also Hopgood 1962.)

5. The spilite-keratophyre problem is by no means solved. But the weight of congruence between primary fabric features (vesicules, flow textures, etc.) and the mineralogic composition appear to point distinctly in the direction of a primary hydromagmatic phase, and to deuteric differentiations in a late stage of crystallization. The evidence cited by Korzhinskii against primary spilites and keratophyres is indirect and likely to disappear with more observations on more samples and better knowledge of the phase diagrams of critical minerals and of multicomponent systems of basaltic composition. As stated before (Amstutz 1959) the spilite-keratophyre problem is subject to the same subconscious preference for epigenetic processes as is the problem of ore genesis as a whole.

*University of Missouri
School of Mines and Metallurgy
Rolla, Missouri*

References

- Amstutz, G. C. (1958): Spilitic rocks and mineral deposits. — Bull. Missouri School of Mines and Metallurgy No. 69, I—II.
- (1959): Syngene und Epigene in Petrographie und Lagerstättenkunde. — Schweiz. Min. Petr. Mitt. 39, 1—84.
- (1964) ed.: Sedimentology and ore genesis. — Elsevier, Amsterdam, 184p.
- Coombs, D. S. (1960): Lower grade mineral facies in New Zealand. — XXIth Int. geol. Congr. 13, 339—351.
- Hopgood, A. M. (1962): Radial distribution of soda in a pillow of spilitic lava from the Franciscan, California. — Am. Jour. Sci. 260, 383—396.
- Korzhinskii, D. S. (1963): Das Spilitproblem und die Transvaporisationshypothese im Lichte neuer ozeanologischer und vulkanologischer Ergebnisse. — Ber. Geol. Ges. D.D.R., Sonderheft 1, 89—95.

О ПРИЧИНАХ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОРУДЕНЕНИЯ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ РОДОПСКОЙ РУДНОЙ ОБЛАСТИ (БОЛГАРИЯ)

А. Н. АТАНАСОВ, БОЛГАРИЯ

THE CAUSES OF THE ORIGIN OF PRIMARY ZONING OF POLYMETALLIC MINERALIZATION IN THE EASTERN PART OF THE RHODOPE ORE REGION (BULGARIA)

A. N. ATANASOV, BULGARIA

В литературе, посвященной вопросам первичной зональности рудных месторождений основное внимание уделялось региональной зональности (зональность рудных или металлогенических поясов), зональности рудных узлов, зональности отдельных месторождений и рудных тел. Причины формирования зональности рассматривались в связи с глубинным характером рудо-генерирующих процессов для больших регионов (В. И. Смирнов 1963), или с локальными факторами как структура, литология, пульсация рудоносных растворов, физико-химические особенности процессов отложения минералов и др.

В настоящей статье рассматривается влияние глубины от земной поверхности на формирование отчетливо проявленной вертикальной первичной зональности свинцово-цинкового оруденения и ее распространение на территории всей рудной области. Этому фактору контроля зональности, как нам кажется, меньше всего уделялось внимания. Для примера здесь будет описана вертикальная зональность свинцово-цинковых месторождений, расположенных в восточной части Родопской рудной области.

Родопы, как известно (Славин 1959), представляют срединный жесткий массив, который сложен гнейсами, амфиболитами, кристаллическими сланцами, мраморами, гранитами и другими метаморфическими и магматическими породами докембрийского и нижнепалеозойского возраста. Консолидация массива произошла в результате проявления каледонского и герцинского тектогенезисов. Массив обрамляется складчатыми сооружениями Балкана и Средней Горы с севера и Динарских гор с запада. На стыке массива со складчатыми системами проходят глубинные разломные линейные структуры — так называемые Марицкая и Вардарская зоны (Бончев 1946), в которых проявлены иные типы магматизма и металлогении, чем в пределах Родопских гор.

В результате регенерации тектонических движений в палеогене кристал-

личный фундамент Родопского массива распадается на отдельные блоки, которые неравномерно опускаются по древним разломным структурам. В этих условиях возникает Восточно-Родопская впадина (Иванов 1960), ограниченная тремя относительно приподнятыми антиклинориями метаморфических древних пород (фиг. 1). В структурной впадине проявлены интенсивные процессы осадконакопления и эффузивной деятельности среднекислого магматизма (в основном андезитового и латитового состава) верхнеэоценового и олигоценового возраста.



Фиг. 1. Схема расположения свинцово-цинковых районов Восточных Родоп

1 — древние метаморфические породы; 2 — эффузивно-осадочные и осадочные породы третичного возраста; 3 — рудные районы: I — Лыкинский, II — Маданско-Неделинский, III — Ардино-Давидковский, IV — Сернишский, V — Звездельский и VI — Маджаровский

структурной впадины, эрозией вскрыты апикальные части малых интрузий с прожилками аплитов, а в пределах антиклинорий — их более глубокие части, где, кроме аплитов, распространены и пегматитовые жилы, пересекающие интрузивные породы.

Свинцово-цинковые месторождения приурочены как к структурной впадине, так и к некоторым структурам антиклинорий. Процесс формирования месторождений многостадийный и развит в следующей обобщенной последовательности в зависимости от приуроченности рудных районов к структурам впадины и антиклинорий Восточных Родоп (табл. 1).

Распространение отдельных стадий минерализации по районам неравномерное, но закономерно изменяется по направлению с востока к западу (фиг. 2). Так, например, кварцево-халцедоново-баритовый парагенезис поздней стадии массово представлен в месторождениях впадины, для которой доказана самая меньшая степень проявления послерудной эрозии. Выделение барита в количестве вплоть до промышленного, вероятно, обусловлено избытком свободного

основном андезитового и латитового состава) верхнеэоценового и олигоценового возраста.

К концу олигоцена наступает новая консолидация, и начинается всеобщее неравномерное поднятие Родопского массива, которое продолжается до настоящего времени. На фоне всеобщего поднятия в условиях тектонического растяжения внедрились малые интрузии и формировались свинцово-цинковые месторождения миоценового возраста. Связь месторождений с малыми интрузиями — парагенетическая (Атанасов и др. 1963).

Малые интрузии представлены гипоабиссальной порфировой фацией габброноритов, диоритов, монцитонитов, сиенитов, гранитов и лампрофиров. В пределах

Таблица 1

Стадии минерализации и минеральный парагенезис свинцово-цинковых месторождений Восточных Родоп

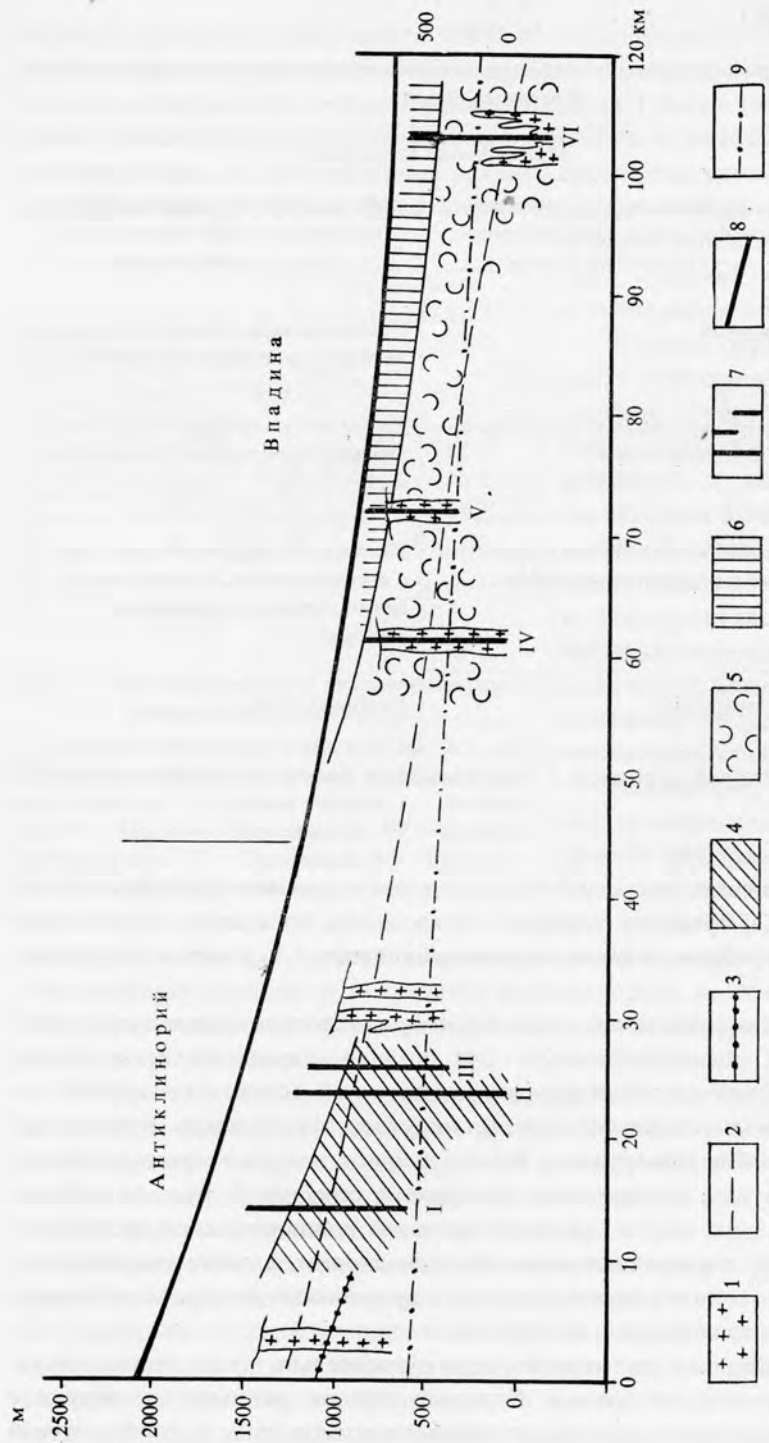
Стадии	Минеральный парагенезис	
	Месторождения среди метаморфических пород антиклинориев с прослоями мраморов	Месторождения среди третичных осадочных и эффузивных пород структурной впадины
Ранняя	Скарновый	Пропилитовый с вторичными кварцитами и рудопроявлениями Cu и Mo
Средняя	Кварцево-сульфидный с родохрозитом (промышленный)	Кварцево-сульфидный с гидрослюдистыми минералами (промышленный)
Поздняя	Кварцево-халцедоновый с арсенопиритом и сульфосолями серебра	Кварцево-халцедоново-баритовый с арсенопиритом, буланжеритом, антимонитом и сульфосолями серебра
Конечная	Карбонатный	Карбонатный

Примечание: Таблица составлена с использованием данных Богданова (1961) и по данным автора.

кислорода, возможным только в близповерхностных условиях рудообразования (Бетехтин 1954). В тех же условиях образовались собственно галенитовые руды, богатые серебром, а также первичный англезит (Атанасов - Бресковска 1960).

На глубине кварцево-халцедоново-баритовый парагенезис сменяется зоной распространения полиметаллических руд средней стадии, на которой еще глубже наложен карбонатный парагенезис конечной стадии. На глубине, где рудные жилы секут мраморы кристаллического фундамента, присутствие скарновых залежей не обнаружено. Вместо скарнов иногда в мраморах встречаются джаспероиды, содержащие сульфосоли серебра. В рудных районах структурной впадины широко развиты процессы пропилитизации средне-температурной фации и вторичные кварциты с диаспором, а также кварц-серицитовые гидротермально измененные породы с прожилками кварца, молибденита и халькопирита в ассоциации с цеолитами.

В месторождениях, расположенных в относительно приподнятых структурах антиклинориев, которые в большей степени размыты послерудной эрозией, представлены в основном кварцево-сульфидный и карбонатный



Фиг. 2. Вертикальная проекция свинцово-цинковых рудных районов Восточных Родоп

1 — малые интрузии моноклиноидов; 2 — верхняя граница распространения апатитовых жил в интрузивах; 3 — верхняя граница распространения пегматитовых жил в интрузивах; 4 — зона скарнов среди мраморов кристаллического фундамента; 5 — зона пропилитов и вторичных кварцитов с Si и Mo среди эффузивов впадины; 6 — кварц-халцедон-баритовая зона с минерализацией Ag и Au; 7 — интервалы распространения (прослеженные) полиметаллического парагенезиса; 8 — нижне-миоценовая эрозионная поверхность; 9 — современный эрозионный базис; I—VI — рудные районы, название которых дано на фиг. 1

парагенезисы. В отличие от месторождений впадины, здесь, в местах пересечения мраморов рудными жилами, образовались скарновые залежи ранней стадии минерализации, соответствующие по времени прожилитам и вторичным кварцитам, развитым среди эффузивов структурной впадины. Интересно, что скарны приурочены в основном к мраморам, залегающим ниже линии распространения аплитов малых интрузий. Данное обстоятельство свидетельствует о влиянии глубины для формирования скарнов, так как аплиты занимают определенное положение по отношению к земной поверхности в миоцене и в какой то степени контролировались ею.

Итак, начиная с востока на запад, следуя по направлению постепенного увеличения глубины современного эрозионного среза, в полиметаллических месторождениях последовательно вскрываются следующие зоны распространения минеральных парагенезисов рудных жил:

I — Зона кварцево-халцедоново-баритового парагенезиса;

II — Зона кварцево-сульфидного парагенезиса (в пределах структурной впадины без скарнов, с вторичными кварцитами и прожилитами, а в антиклинориях со скарнами);

III — Зона карбонатов, нижняя граница которой пока не достигнута горными буровыми работами.

Рассмотренная здесь первичная вертикальная зональность свинцово-цинкового оруденения Восточных Родоп по существу является пульсационной (по С. С. Смирнову 1955), но контролировалась она в региональном масштабе глубиной формирования единой рудной полиметаллической формации.

Восстановление рельефа земной поверхности к моменту рудообразования позволило правильно прогнозировать возможности нахождения новых рудных тел на глубине, что уже подтверждается результатами буровых разведочных работ. Любопытно также сообщить, что, на основании сделанного анализа развития вертикальной зональности, продуктивный интервал распространения полиметаллического оруденения по вертикале должен быть не менее чем 1500—2000 м от современной поверхности земли.

В результате неодинаковой степени развития эрозионных процессов и размыва полиметаллических руд в Восточных Родопах проявилась ложная горизонтальная зональность, которая, по словам Козеренко (1963), „является как бы горизонтальным отражением вертикальной рудной зональности“. С этой ложной зональностью, очевидно, необходимо считаться при выяснении перспектив рудоносности больших площадей единых рудных формации. По нашему мнению, ложная горизонтальная зональность полиметаллического оруденения Восточных Родоп распространена и на территории Югославии и Греции в пределах всего Родопского массива, где свинцово-цинковые месторождения тоже приурочены или к структурным впадинам, или к структурам антиклинориев. В соответствии с этим они характеризуются определенными

парагенезисами близповерхностных или более глубинных рудных образований, аналогичных Восточнородопским месторождениям (по данным Циссарца 1958 и Мариноса 1951).

Софийский государственный университет

Кафедра полезных ископаемых

София

Литература

- Атанасов, А. Н. - Бресковска, В. В. (1960): Англезитсодержащие первичные руды из свинцово-цинкового месторождения Маджарово (Северо-Восточные Родопы, Болгария). — Геол. рудн. месторожд., Изд. АН СССР, № 4, 110—113.
- Атанасов, А. Н. - Маврудчиев, Б. - Боянов, И. - Вапцаров, И. (1963): Малките интрузии в Източните Родопи и тяхното металогенично значение. — Тр. върху геол. на България, сер. геох. минерал. и петрогр., кн. IV.
- Бетехтин, А. Г. (1953): О процессах формирования руд в жильных гидротермальных месторождениях. — Сб. „Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях“, Изд. Акад. наук СССР.
- Богданов, Б. Д. (1961): Стадии на минерализация, минерална парагенеза и зоналност в оловно-цинковите месторождения от Маданския и Неделинския руден район. — Бълг. геол. д-во 22, № 2. София.
- Бончев, Е. (1946): Основи на тектониката на България. Основи на геологията на България. — Год. на Дир. за геол. и минни проучвания, отд. А, т. IV, 336—379.
- Иванов, Р. (1961): Стратиграфия и структура на кристалина в Източните Родопи. — Изд. на Геол. инст. при БАН, Тр. върху геол. на България, сер. геох. и полезни ископаеми, кн. I.
- Козеренко, В. Н. (1963): О первичной горизонтальной зональности эндогенных месторождений. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ I, 109—113.
- Маринос, Г. (1953): Свинцовые и цинковые руды в Греции. — Сб. „Геология, парагенезис и запасы руд зарубежных месторождений свинца и цинка“. Изд. ИЛ, 477—485.
- Славин, В. И. (1959): О геологическом строении Родопского срединного массива. — Сов. геол. 4, 21—33.
- Смирнов, В. И. (1963): Порядок эндогенной рудной зональности. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ I, 62—68.
- Смирнов, С. С. (1955): Избранные труды. Изд. Акад. наук СССР.

**ПЕРВИЧНАЯ ВЕРТИКАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАДЖАРОВО
(ВОСТОЧНЫЕ РОДОПЫ, БОЛГАРИЯ)**

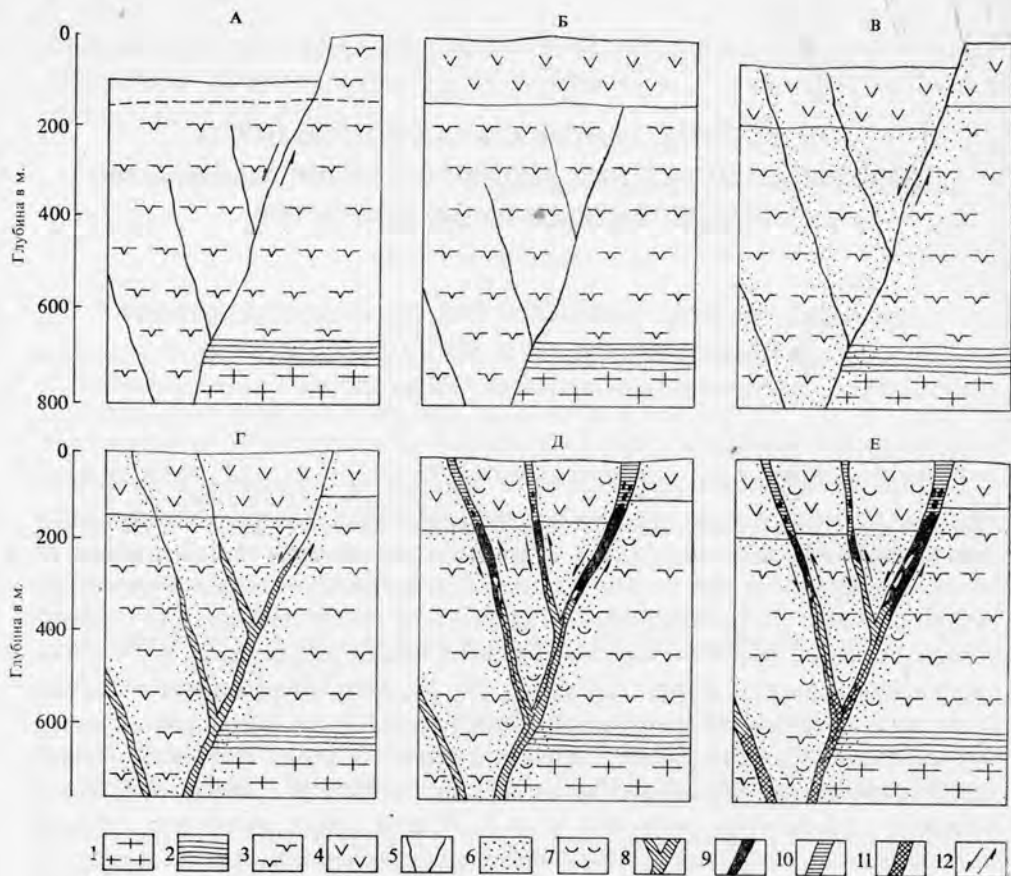
А. Н. АТАНАСОВ, БОЛГАРИЯ

PRIMARY VERTICAL ZONING OF THE POLYMETALLIC DEPOSIT
MADZHAROVO (EASTERN RHODOPE, BULGARIA)

A. N. ATANASOV, BULGARIA

Полиметаллическое месторождение Маджарово находится в Восточных Родопях в долине р. Арда. Месторождение относится к классу гидротермальных месторождений жильного типа и формировалось на небольшой глубине от земной поверхности при средне- и низкотемпературных условиях. Рудоносные жилы пересекают трахиандезиты и андезиты и сопутствующие им вулканические брекчии. Эффузивы слагают покровы общей мощностью около 900 м, залегающие полого к северу под углом 15–20°. Они подстилаются осадочно-эффузивной толщей, представленной песчаниками, туфами, известняками и конгломератами верхнеэоценового возраста, ниже которых обнажены сильно дислоцированные метаморфические породы докембрия и нижнего палеозоя (гнейсы, амфиболиты, мраморы и др.). Рудные жилы тесно ассоциируют в пространстве с дайками субэффузивных пород основного состава и малыми интрузиями монцититовых порфиритов и сиенит-порфиритов верхнеолигоценового возраста. Большая часть даек и малых интрузий сосредоточена среди трахиандезитовых пород, перекрытых породами андезитового покрова. Протяжение жил северо-западное или меридиальное, реже широтное с крутым падением. Протяженность жил от нескольких сотен метров до 3–4 км. Мощность их колеблется от 10–15 см до 15–20 м, а иногда достигает 30 м.

Рудовмещающие разломы формировались в разные этапы проявления тектонических движений в районе месторождения. Широтные разломы, представляющие сбросы и взбросы с амплитудой перемещения блоков пород свыше 200 м, образовались после кристаллизации трахиандезитов, но до излияния андезитовой лавы (фиг. 1, А и Б). Следовательно, они являются междуформационными нарушениями. После образования андезитового покрова по широтным разломам произошли новые тектонические подвижки, приведшие к незначительным перемещениям среди андезитов (фиг. 1, В). В результате междуформационных и последующих за ними тектонических движений, трахиандезитовые породы (по данным изучения относительной трещиноватости пород) значительно сильнее деформированы по сравнению с андезитами.



Фиг. 1. Схема развития рудовмещающих разломов полиметаллического месторождения Маджарово

А — формирование междоформационных разломов; пунктиром обозначен уровень эрозионного среза до излияния андезитовых лав; Б — соотношение пород и разломов после андезитовой эфузии; В, Г, Д, Е — профили развития и переоткрывания разломов во время проявлений рудоносных стадий минерализации

Условные обозначения: 1 — метаморфические породы; 2 — породы эффузивно-осадочной толщи; 3 — трахиандезитовые породы; 4 — андезитовые породы; 5 — разломы: а — отрывы; б — сбросы; 6 — пропилитизированные, хлоритизированные и окварцованные породы, пересеченные кварцево-сульфидными прожилками II стадии минерализации; 7 — серицитизированные породы; 8 — вкрапленные сульфидные руды III и IV стадий минерализации; 9 — массивные галенитовые руды V стадии минерализации; 10 — кварцево-баритовая ассоциация VI стадии минерализации; 11 — карбонаты VII стадии минерализации; 12 — направления относительных смещений по разломам

Таблица 1

Общая характеристика стадий минерализации полиметаллического месторождения
Маджарово
(составлена с использованием некоторых данных Радоновой)

Стадии минерализации	Рудообразующие минералы (по последовательности их кристаллизации)	Характер околорудных изменений	Ведущие элементы примеси в сульфидах	T°С гомогенизации первичных включений в минералах
I	Альбит, эпидот, хлорит, пирит	пропилитизация	—	—
II	пирит, серицит, гематит, кварц, хлорит, анатаз, актинолит, апатит, цоизит, сфалерит, халькопирит, галенит	хлоритизация, окварцевание	Ag, Cd	125°—140° (по сфалериту)
III	гематит, магнетит, вюртцит, пирит, кварц, эпидот, апатит, сфалерит, рутил, тенантит, золото, халькопирит, галенит, буланжерит, хлорит	хлоритизация, эпидотизация, окварцевание	Cd, Ag, Ga, In, Bi, Co, Sn	160°—180° (по кварцу и сфалериту)
IV	гематит, магнетит, пирит, гидрослюда, хлорит, кварц, сфалерит, халькопирит, галенит	хлоритизация	Cd, Ag, Ga	около 160° (по сфалериту)
V	гематит, пирит, адуляр, серицит, кварц, сфалерит, халькопирит, борнит, галенит, англезит, барит, марказит	серицитизация	Sb, Bi, Ag	около 120° (по сфалериту)
VI	кварц, барит, галенит, вюртцит, пирит, арсенопирит, сфалерит, халькопирит, галенит, марказит	серицитизация (?), баритизация	Ag, Ga, As	около 60° (по бариту)
VII	кальцит, манганокальцит, сидерит	серицитизация	—	—

Северозападные разломы являются сбросами, по которым произошли тектонические перемещения, нарушающие в одинаковой степени залегания покровов трахиандезитовых и андезитовых пород. Меридиальные разломы имеют характер отрывов с последующими сбросо-сдвиговыми перемещениями трахиандезитов и андезитов небольшой амплитуды. Заложение меридиальных разломов связано с периодом формирования широтных разломов.

Рудоносные жилы месторождения Маджарово образовались в результате проявления семи стадий минерализации, общая характеристика которых приведена в таблице 1.

Пространственное размещение постмагматических минерализаций из разных стадий изменяется закономерно и обуславливает первичную вертикальную зональность месторождения. Зональность выражена следующими особенностями распределения минеральных ассоциаций в пределах рудоносных жил:

1. Пропилитизация, окварцевание и хлоритизация вмещающих пород, связанных с проявлениями I и II стадий минерализации, распространены главным образом среди трахиандезитов вдоль широтных и меридиональных разломов, т. е. в нижних и средних частях месторождения (фиг. 1, В). Андезиты, занимающие верхние части месторождения, очень слабо затронуты процессами ранних околорудных изменений.

2. В средних и глубоких частях рудоносных жил представлены вкрапленные халькопирит-сфалерит-галенитовые руды III и IV стадий минерализации, ассоциирующие с пиритом, гематитом, вюрцитом, гидрослюдистым минералом, среднезернистым и шестоватым кварцем и др. Иногда вкрапленные руды содержат больше сфалерита и халькопирита, чем галенита. По вертикали зона вкрапленных руд имеет мощность свыше 400 м и характерна в основном для рудовмещающих структур типа отрывов. Минеральные ассоциации III и IV стадий распространены опять же исключительно среди тех частей рудоносных жил, которые находятся в пределах распространения трахиандезитовых пород (фиг. 1, Г).

3. Над зоной вкрапленных руд к верхним частям жил приурочены массивные галенитовые руды V стадии минерализации, содержащие в небольшом количестве примесей сфалерита, пирита и халькопирита (фиг. 1, Д). Мощность зоны массивных галенитовых руд по вертикали составляет около 250 м. В глубину сульфидные руды V стадии минерализации приобретают вкрапленный характер, местами с преобладанием сфалерита.

4. Верхние части рудоносных жил, залегающие среди андезитов, сложены мелкозернистым и гребенчатым кварцем, халцедоном, кварцином и баритом VI стадии минерализации, которые представлены многочисленными генерациями (фиг. 1, Д). С увеличением абсолютной высоты обнажений жил в них увеличивается содержание барита, которое в отдельных участках достигает 66% от слагающей их минеральной массы. В пределах проявления кварцево-баритовой минерализации отмечена максимальная мощность рудоносных жил. Мощность кварцево-баритовой зоны по вертикали изменяется от 50 до 150—200 м. Нижняя граница распространения этой зоны в общем параллельна залеганию эффузивов.

Кварцево-баритовые и собственно галенитовые образования характерны прежде всего для рудоносных жил северозападного и широтного простирания.

5. Карбонатная минерализация VII стадии широко распространена в ниж-

них частях некоторых рудоносных жил и встречается вместе с вкрапленными сульфидными рудами (фиг. 1, Е). Верхняя граница распространения карбонатов в составе жил параллельна залеганию покровов эффузивных пород, а нижняя граница пока еще не вскрыта горными работами.

Зональное размещение минеральных ассоциаций в рудоносных жилах месторождения Маджарово, различающихся по составу, температуре кристаллизации и времени образования, автор склонен рассматривать как результат прерывистого характера поступления рудообразующих постмагматических растворов на фоне последовательно проявленных интравудных тектонических движений. Об этом свидетельствует обстоятельство, что ранние стадии минерализации проявлены главным образом среди трахиандезитов, которые, как уже отмечалось выше, являются значительно сильнее трещиноватыми по сравнению с андезитами. Очевидно поэтому в начальных стадиях рудообразования трахиандезитовые породы были более проницаемы для металлоносных растворов. Слабо деформированные андезиты в этот ранний момент формирования руд, по всей вероятности, выступали в качестве экранирующего горизонта на пути движения растворов. Впоследствии, когда рудовмещающие структуры развивались и среди андезитов, в них стало возможным просачивание гидротермов последующих стадий минерализации, проявленных в верхних частях месторождения. Осаждение большого количества барита в верхних частях жил, вероятно, в какой-то степени контролировалось привносимым вадозными водами свободным кислородом. Приуроченность карбонатов последней стадии минерализации к глубоким частям жил обусловлена существенным понижением температуры среды минералообразования к концу постмагматических процессов.

Высказанные соображения о причинах первичной зональности рудоносных жил месторождения Маджарово согласуются с представлениями, развитыми С. С. Смирновым о первичной пульсационной зональности гидротермальных месторождений.

*Софийский государственный университет
Кафедра полезных ископаемых
София*

О ПРИЧИНАХ РЕГИОНАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Я. Н. БЕЛЕВЦЕВ, СССР

THE CAUSES OF REGIONAL ZONING

YA. N. BELEVCEV, U.S.S.R.

Под зональностью рудных провинций, поясов, зон, месторождений и рудных залежей мы понимаем поясовые или послойные расположения месторождений рудных залежей или рудных минеральных парагенезисов. Зоны, пояса или слои обычно имеют неправильную форму, могут располагаться горизонтально, вертикально, концентрически или любым другим образом и характеризуются определенными свойствами и способами образования.

Региональная зональность (рудных поясов и рудных провинций) обычно выражена в поясовом расположении различных групп месторождений, отличающихся не только составом, но и генезисом, временем образования и многими другими особенностями. Региональная зональность, отчетливо наблюдаемая во многих металлогенических поясах и провинциях, тесно связана с геологической историей формирования подвижных зон. Многие геологи считают, что региональная зональность обусловлена последовательным внедрением родоначальных магм различного состава в ходе превращения геосинклинальной зоны в складчатую область. Зарождение различных магматических очагов связано с глубинными зонами земной коры или подкоровыми пространствами.

Однако во многих случаях выделяются зоны рудных месторождений, имеющие не только магматогенное происхождение, но и метаморфогенные эсгаляционные, глубинных зон окисления и др. Такую зональность совершенно невозможно объяснить режимом постмагматического процесса. Вероятно, возникновение ее обязано более широкому кругу факторов, главнейшими из них были: (а) первичная рудоносность осадочных и осадочно-вулканогенных пород; (б) метаморфическая дифференциация (подвижность элементов при метаморфизме); (в) регенерация рудных компонентов при наложении различных процессов (магматизм, метаморфизм); (г) глубинная циркуляция подземных вод нисходящих с поверхности земли и восходящих с подкоровых частей или верхней мантии земли; (д) развитие крупных тектонических структур и др.

На различных этапах геологического развития месторождения формировались при преимущественном влиянии различных факторов. Так, например,

Уральская подвижная зона представлена двумя главными рудными поясами — железорудным и медно-колчеданным, придавшим Уральской зоне зонально-поясовое строение. Железорудный пояс возник вследствие контактово-метаморфических процессов умеренно кислых интрузий, тогда как медно-колчеданный образовался вследствие накопления меди в эффузивах и концентрации ее при региональном метаморфизме вулканогенных образований.

Таким образом, эта региональная зональность или точнее поясовое строение возникло в разное время и вследствие различных причин.

Серебряный пояс Америки — в пределах Мексики протягивается более чем на две тысячи километров от границы США на севере до Вулканических гор на юге, расположенных на границе с Гватемалой. Он представлен системой сложных разломов толщи глинистых сланцев, известняков и вулканических пород, слагающих восточное крыло Западной Сьера-Мадре. На всем протяжении пояса наблюдается отчетливое зональное размещение месторождений различных металлов. Самые северные месторождения в штате Чинауа (Санта-Евлялия, Найка и др.) содержат цинк и свинец с подчиненным количеством серебра. Южнее месторождения района Паралья (Санта-Барбара, Ла-Приета и др.) количество цинка уменьшается, а его место как бы занимает медь. На месторождениях средних штатов Мексики — Дуранго и Сакатекас — преимущественно развиты свинец и серебро. Еще южнее на месторождениях штатов Гуанохуато, Куэрновака и Пуэбло господствует серебро и золото. В средней части пояса расположено железорудное месторождение Серро де Меркадо, представленное сложными залежами магнетито-гематитовых руд, среди осадочно-вулканогенных пород, прорванных сиенитами.

Такую зональность, представленную постепенной сменой одной геохимической зоны другой, растянутую на тысячи километров и связанную с системой разломов глубокого заложения, невозможно объяснить последовательным внедрением различных магм или пульсационной деятельностью одного магматического очага, физико-химическими свойствами вмещающих пород, изменением теплового режима постмагматического процесса или другими причинами постмагматической деятельности интрузий.

Наиболее вероятное образование месторождений серебряного пояса связано с подъемом термальных растворов из подкорových глубин земной коры в виде мощного фронта по зоне разломов глубокого заложения. Состав этих растворов мог со временем меняться вследствие взаимодействия с боковыми породами и потери при этом термо-динамического потенциала.

Из-за ограниченного времени укажем лишь, что в подвижных зонах и рудных поясах, расположенных на докембрийских щитах и платформах главную роль в размещении месторождений и образовании зональности играют метаморфические и ультраметаморфические процессы, тогда как постмагматические месторождения играют подчиненное значение.

Подобных примеров различных и комплексных причин возникновения зональности можно привести много, однако и эти примеры показывают, что совершенно невозможно региональную зональность рудного пояса или провинции связывать только с постмагматической деятельностью интрузий.

• *Институт геологии АН УССР*
Киев

**МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ГРАНИТОВ,
С КОТОРЫМИ СВЯЗАНЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЛОВА,
ВОЛЬФРАМА, БЕРИЛЛИЯ И ТАНТАЛА**

А. А. БЕУС, СССР¹

METASOMATIC ZONING OF GRANITES WITH WHICH TIN, BERYLLIUM,
TUNGSTEN AND TANTALUM DEPOSITS ARE ASSOCIATED

A. A. BEUS, U.S.S.R.

Я хотел бы кратко осветить характерную метасоматическую зональность некоторых массивов кислых гранитоидов, с которыми связаны высокотемпературные послемагматические месторождения Sn, W, Be, Li и Ta на примере ряда месторождений Сибири и Дальнего Востока СССР. Осмотрев месторождение Циновец и ознакомившись с докладом Штемпрока, я нашел много аналогии с теми месторождениями, которые изучались нами, что подчеркивает общность особенностей формирования столь удаленных друг от друга рудоносных гранитоидных комплексов.

Следует отметить, что изучение и расшифровка особенностей высокотемпературного послемагматического изменения гранитоидов имеет особо важное значение. Без этого невозможно понять стадийность и характер геохимической эволюции рудообразующих растворов, связанных с этими гранитами.

В своем докладе, опубликованном в трудах симпозиума, я изложил некоторые теоретические предпосылки, которые могут служить для объяснения причин изменения состава растворов в процессе их остывания.

Зональность, о которой я буду здесь говорить, образуется в результате проявления именно этих процессов.

Один из характерных массивов описываемого типа сложен, в основном, биотитовыми и двуслюдяными порфиroidными гранитами, в которых четко проявились процессы ранней микроклинизации и мусковитизации. Как показывает геохимическое изучение в течение этих процессов из гранитов происходил вынос Ta, Nb, Sn, W (которые в повышенном количестве содержатся в биотите), а также бериллия и редких земель из плагиоклазов. Апикальные выступы этого массива полностью метасоматически переработаны и превращены в апограниты. На самых глубоких горизонтах при этом образуется мощная (более сотни метров) зона с преобладающим развитием ранней (догрейзеновой) альби-

¹ Зачитано на заседании.

тизации. В ней уже в незначительной степени накапливаются колумбит и касситерит.

Выше нее располагается зона развития грейзенизированных гранитов. В пределах этой зоны различаются более глубокая часть с преобладанием явлений окварцевания, т. е. выноса большинства компонентов, и верхняя — приконтактная часть, в пределах которой широко проявлены топазизация, ослоденение, а также поздняя (послегрейзеновая) альбитизация и микроклинизация (часто поздний микроклин представлен амазонитом). Таким образом здесь происходит накопление компонентов, вынесенных из нижележащих зон. В эндоконтактной части зоны грейзенизированных гранитов, характеризующейся развитием поздней (послегрейзеновой) альбитизации, максимального значения достигает концентрация таких элементов как литий (в литиевых слюдах) и тантал (в танталите и микролите). Характерно, что соотношение $Ta : Nb$, которое в гранитах составляет $1 : 7 - 1 : 10$, в зоне ранней альбитизации изменяется до $1 : 5 - 1 : 2$, а в эндоконтактной зоне развития послегрейзеновой альбитизации составляет уже $1 : 1 - 2 : 1$.

Возрастание содержания лития от нижних зон к верхним определяется сменой биотита — литиевым биотитом и циннвальдитом (на глубоких горизонтах). Последние на верхних горизонтах замещаются криофиллитом и лепидолитом.

Около самого контакта во всех массивах метасоматически измененных гранитоидов развивается поздняя пегматоидная оторочка, представляющая заключительную щелочную стадию процесса.

Каждая из проявленных стадий образования описанной зональности в случае появления внутриминерализационных трещин дает жильные тела соответствующего состава, которые могут залегать как в гранитах, так и во вмещающих породах.

Хотелось бы, чтобы в дальнейшем при изучении месторождения Циновец была бы также тщательно изучена метасоматическая зональность, которая должна быть выражена и на этом классическом месторождении.

*Центральная лаборатория
прикладной геохимии Госгеолкома СССР
Москва*

ПРИЧИНЫ ОБРАТНОЙ ПУЛЬСАЦИОННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ В МАДАНСКОМ РУДНОМ РАЙОНЕ (БОЛГАРИЯ)

Б. Д. БОГДАНОВ, БОЛГАРИЯ¹

THE CAUSES OF REVERSE PULSATION ZONING IN THE MADAN ORE REGION (BULGARIA)

B. D. BOGDANOV, BULGARIA

Маданский рудный район находится в юговосточной части Родопских гор и занимает площадь около 300 кв. км. На его территории известно более 30 свинцово-цинковых месторождений, представленных кварцево-карбонатными рудными жилами и метасоматическими залежами.

Район сложен преимущественно докембрийскими метаморфическими породами, представленными в нижней части гранитизированными гнейсами и гранитогнейсами, выше которых тектонически несогласно залегают разнообразные гнейсы с прослойками мраморов и амфиболитов. Метаморфические породы рассечены перидотитовыми и риолитовыми дайками. Незначительное развитие имеют третичные конгломератобрекчии.

Рудные жилы пересекают все породы района и протягиваются на расстоянии от нескольких до 10 км. Рудообразовательный процесс обладал пульсационным характером и протекал в десяти стадиях минерализации (рис. 1). В местах пересечения мраморов рудными жилами образовались метасоматические залежи, среди которых по составу можно различить: 1. иогансенитородонитовые и 2. кварцево-сфалерито-галенитовые. Образование первых связано с иогансенитородонитовой стадией, а вторых — с кварцево-сфалерито-галенитовой стадией.

Рудообразовательный процесс отличается своей направленностью. Так, в первой стадии отлагались силикаты, после них в следующих стадиях — сульфиды и к концу — карбонаты и сульфаты. По термометрическим измерениям в кварце, сфалерите и карбонатах из различных стадий установлено, что температура рудообразования снижалась от первых к последним стадиям (рис. 1).

В районе месторождений установлены следующие три типа гипогенной зональности: 1. пульсационная (полиасцендентная), 2. отложения (моноасцендентная) и 3. метасоматическая.

Пульсационная зональность выражена различным пространственным расположением минеральных агрегатов, отложившихся из различных стадий минерализации. Она бывает горизонтальной и вертикальной. Горизонталь-

¹ Зачитано на заседании.

Этапы		Гидротермальный									
Стадии минерализации		Скарновый	Кварцопиритовая	Кварцогаленитовая	Кварцосфалеритогаленитовая	Кварцородохритовая	Кварцоварсенопиритовая	Мангананкеритовая	Кварцевая	Баритовая	Кальцитовая
Минералы	Иогансенит Ильваит Родонит Эпидот Хлорит Кварц Пирит Золото Электрум Серцит Галенит Халькопирит Тенантит Сфалерит Арсенопирит Родохрит Мангананкерит Манганокальцит Каолинит Барит Кальцит Арагонит Палигорскит										
		Иогансенит									
		Ильваит									
		Родонит									
		Эпидот									
		Хлорит									
		Кварц									
		Пирит									
		Золото									
		Электрум									
		Серцит									
		Галенит									
		Халькопирит									
		Тенантит									
		Сфалерит									
		Арсенопирит									
		Родохрит									
		Мангананкерит									
		Манганокальцит									
		Каолинит									
		Барит									
		Кальцит									
		Арагонит									
		Палигорскит									

Рис. 1. Схема последовательности выделения минералов на рудных жилах в Маданском рудном районе

ная зональность выражается преимущественным развитием минеральных агрегатов сульфидных стадий в центральной части района, а карбонатных стадий — в его восточной периферийной части, что обусловлено последовательным развитием рудовмещающих разломов в различных частях Южнородопской антиклинали.

Центральная часть района расположена в сводовой части Южнородопской антиклинали, где происходило более интенсивное открывание разломов в начальных стадиях рудообразовательного процесса, чем в восточной части района, расположенной на периклинальном замыкании антиклинали. Открывание разломов в восточной части района связано с периодом более поздних тектонических подвижек, когда возникли радиальные и концентрические разломы, что совпало по времени с преимущественным проявлением более поздних стадий минерализации.

Вертикальная зональность выражена в переходе на глубине кварцево-сульфидных жил в карбонатные. Таким образом минеральные агрегаты более ранних сульфидных стадий имеют преимущественное развитие в более высоких горизонтах рудных жил, тогда как минеральные агрегаты более поздних стадий более интенсивно отлагались в более глубоких частях тех же разломов. По всей сущности это обратная полиасцендентная зональность, имеющая типичное проявление в ряде рудных жил района.

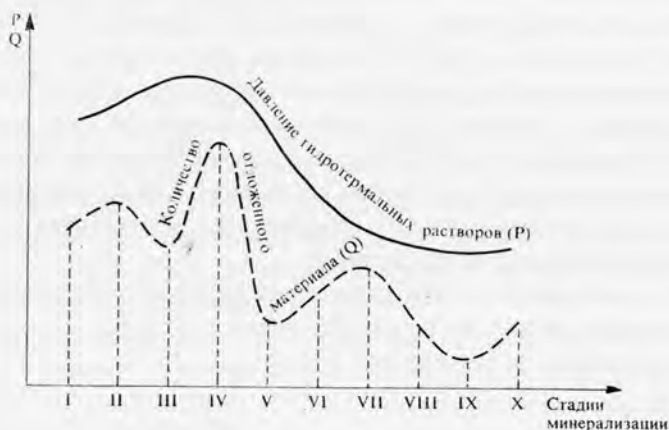


Рис. 2. Интенсивность проявления стадий минерализации

Обратную полиасцендентную зональность в Маданском районе трудно объяснить только структурными причинами — т. е. предположением, что к концу минерализационного процесса произошло ослабление интенсивности тектонических подвижек, в связи с чем приоткрывались только глубокие части разломов. Исследуя отложившийся материал в ходе различных стадий минерализации

рализации в районе, можно установить, что наиболее интенсивно проявлены вторая, третья и особенно четвертая стадии минерализации, после которых происходит постепенное затухание интенсивности рудообразования, а в связи с этим и понижение внутреннего давления растворов. Это можно условно выразить рис. 2.

Таким образом, мы приходим к выводу, что наряду с затуханием тектонических подвижек вдоль разломов к концу рудообразовательного процесса имеет место и уменьшение количества рудоносных растворов, а также падение внутреннего давления растворов. В связи с этим растворы поздних стадий не могли подниматься до более высоких горизонтов рудовмещающих трещин, даже и в условиях, когда эти трещины были открытыми, что можно наблюдать в Маданском районе. Это является одной из причин столь широкого проявления обратной полиасцендентной зональности в рудных месторождениях.

Зональность отложения устанавливается только в некоторых месторождениях района и состоит в нарастании с глубиной коэффициента $Zn : Pb$, что соответствует аналогичным количественным соотношениям между сфалеритом и галенитом. Так, на горизонте 750 м абсолютной высоты месторождения Рыбница соотношение $Zn : Pb = 1,17$, на горизонте 660 м — 1,30 и на еще большей глубине на горизонте 471 м — 2,25.

Метасоматическая зональность установлена в скарновых залежах, замещенных сульфидами. Здесь в результате замещения мраморов скарнами образовались две зоны: ближе к разлому — зона иогансенитовых скарнов, и дальше от разломов — родонитовая зона. Впоследствии при замещении скарнов сульфидами на фоне иогансенитовых скарнов возникают еще две зоны: ближе к разлому — кварцево-сфалерито-галенитовая, и дальше от него — пиритовая. Таким образом, при метасоматических процессах с обеих сторон рудных жил или рудоносных разломов по направлению к незамещенным мраморам наблюдаются четыре зоны: 1. кварцево-сфалерито-галенитовая, 2. пиритовая, 3. иогансенитовая и 4. родонитовая.

Изучение зональности в Маданском районе будет способствовать более полному познанию процессов рудообразования и правильному направлению дальнейших поисковых и разведочных работ.

*Горно-геологический институт
Кафедра полезных ископаемых
София*

К ПРОБЛЕМЕ ЗОНАЛЬНОСТИ НА ПРИМЕРЕ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ВЬЕТНАМА

Ф. ФЕДЮК - Б. ФОЙТ - И. КУШНИР, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

THE PROBLEM OF ZONING ON THE EXAMPLE OF ORE DEPOSITS IN NORTH-EASTERN VIETNAM

F. FEDIUK - B. FOJT - I. KUŠNÍR, CZECHOSLOVAKIA

В северо-восточной части Демократической Республики Вьетнам, севернее города Ханой находится группа гранитоидных массивов Там Дао [Tam Dao], Тё Тю [Cho Chu], Пя Бёк [Pia Biec] и Пя Оак [Pia Ouac], сопровождаемая несколькими малыми интрузивными телами Там Тао [Tam Tao], Нган Шон [Ngân Sơn] и др., возраст которых по новым исследованиям советских геологов является мезозойским. Пространственное положение рудных месторождений около этих гранитоидных массивов повторяет не только их линейную протяженность, но проявляется также и их отчетливое зональное размещение, как это видно на прилагаемом рисунке (рис. 1).

Прямо в массивах или в их непосредственном контакте встречается оруденение, представленное касситеритом и вольфрамитом, среди кварцево-слюдистых, иногда флюоритовых и турмалиновых образований (Тин Тук [Tinh Tuc], Нам Кеп [Nam Kép], Бинь Дуонг [Binh Duong] — зона 1-я на схематическом рисунке). В россыпях, возникших из этих образований, содержится также самородное золото — вероятно, из кварцевых жил этих массивов.

С обеих сторон от указанных массивов симметрично расположены полиметаллические гидротермально-метасоматические месторождения, которые можно разделить на две подзоны:

Подзона Па включает в себя месторождения с преобладающим количеством темного сфалерита, пирротина, пирита, галенита, арсенопирита и благородных серебряных минералов, к нерудным минералам относятся кварц и иногда сложные химически карбонаты железа, марганца, магния и кальция. Самый распространенный минерал — сфалерит содержит незначительные примеси таких элементов как кадмий, марганец и индий (месторождения Тянг Да [Trang Da], Фук Нинь [Phúc Ninh], Пак Лоа [Pac Loa], части рудных районов Тё Дон [Chò Dôn] и Тё Диен [Chò Diên] на западе и Дай Ту [Dai Thú], Кон Минь [Con Minh] и Нган Шон [Ngân Sơn] на востоке). Внутренние части этой зоны имеют иногда повышенное содержание халькопирита (например Нган Шон).

Месторождения внешней подзоны Пб содержат светлый сфалерит, галенит и небольшое количество пирита. Галенит здесь присутствует в большем коли-

честве, чем на месторождениях подзоны Па. Арсенопирит и пирротин почти совсем отсутствуют, минералы меди и серебра представлены преимущественно бурнонитом и тетраэдритом. Из нерудных минералов преобладают карбонаты состава кальцита и доломита. В качестве примесей в сфалерите присутствует кадмий, ртуть и германий (месторождения Ланг Хит [Lang Hit], западная часть района Тё Дон и отчасти район Тё Диен).

Краевую часть указанной области занимают рудопроявления и месторождения, характеризующиеся присутствием минералов мышьяка, сурьмы и кроме того минералы ртути (зона Ш-ья). Жильные минералы представлены кварцем и частично карбонатами. К этой зоне обычно приурочены мелкие рудопроявления Тием Хоа [Chiêm Hoa], Дам Хонг [Dam Hong] (сурьма – мышьяк) и Са Зианг [Sa Giang] (ртуть) на западе и Тат Кхе [Thật Khê] (сурьма) и Тянг са [Tràng Xá] (ртуть) на востоке. Первичные источники россыпного золота в этой области пока неизвестны, возможно, они приурочены именно к месторождениям мышьяка и сурьмы.

Признаки зональности можно наблюдать также и в пределах отдельных рудных районов. В качестве примера можно привести наиболее хорошо изученный к настоящему времени район Тё Диен, где прилегающая к граниту часть района имеет признаки подзоны Па, внешняя часть – соответствует подзоне Пб.

В отдельных месторождениях рудных районов изменения минерализации можно наблюдать только в том случае, если рудные тела имеют крупные размеры и прослеживаются на сотни метров. Примером является месторождение Део Ан [Deo An] (рудный район Тё Диен – зона П-ая), которое представлено мощной пластовой жилой. Близ поверхности или на небольшой глубине среди минералов преобладает сфалерит, галенит и пирит. С глубиной по направлению к граниту повышается количество пирита и кроме этого появляется пирротин, арсенопирит, халькопирит и в качестве аксессуарного минерала – касситерит. В самых глубоких до сих пор известных частях полностью преобладает пирит, местами также повышается содержание арсенопирита, в то время как сфалерит с галенитом и пирротинном являются второстепенными минералами. Можно наблюдать определенную зональность и среди нерудных минералов. В более глубоких частях появляется турмалин, увеличивается содержание железа в карбонатах и встречаются прорастания пирротина и арсенопирита с жильным карбонатом (подобно письменному граниту).

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что самыми типичными признаками изучаемой области являются аккумуляция минералов цинка и свинца на месторождениях II-ой зоны, занимаемой значительно меньшую территорию. Рудопроявления краевой III-ей зоны не образуют крупных месторождений, но они имеют теоретическое значение, так как позволяют дополнить представления о возникновении зональности на месторождениях данной территории и позволяют более грамотно вести поисково-разведочные

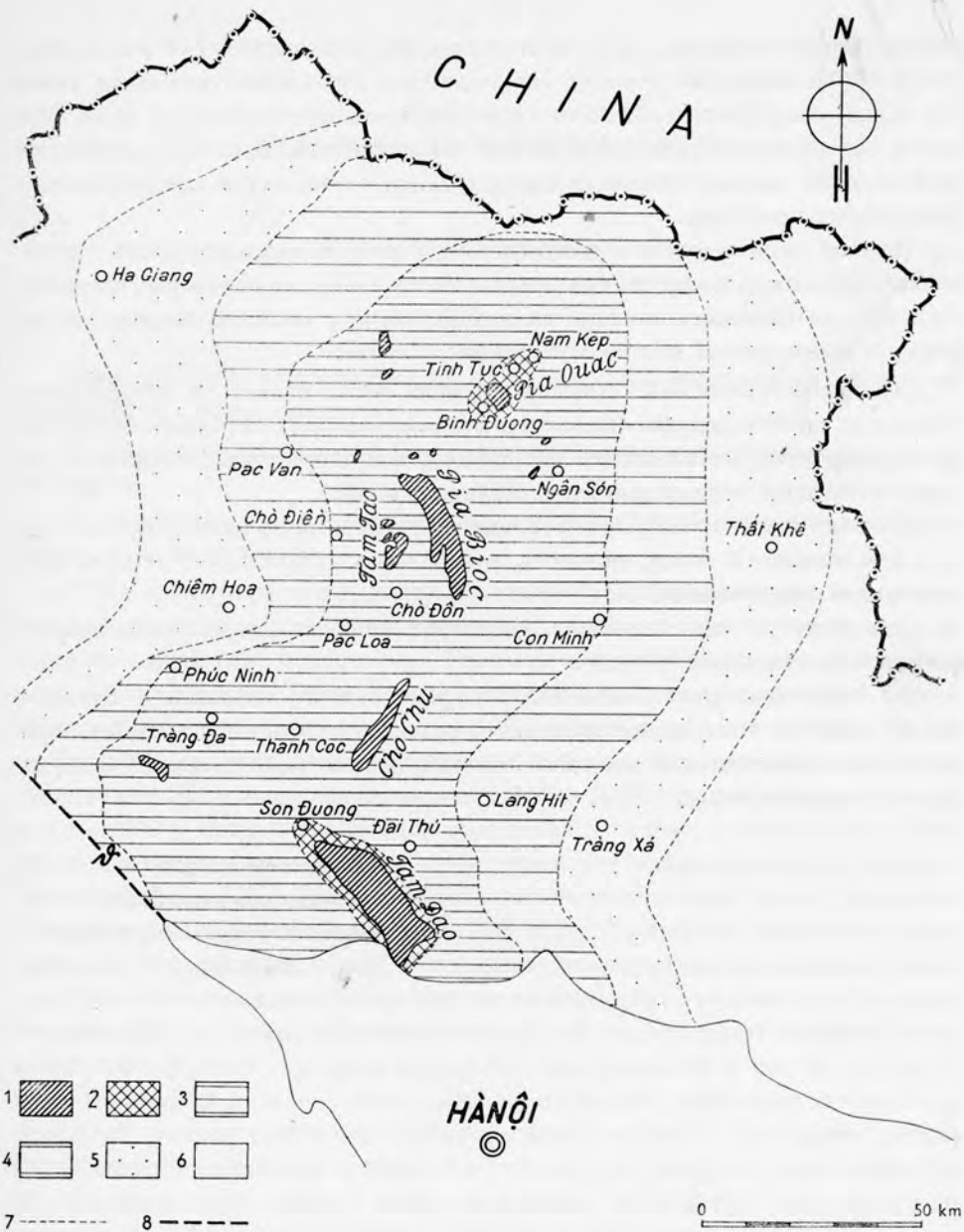


Рис. 1. Схематическая карта рудных зон в северо-восточной области Демократической Республики Вьетнам

1 — тела гранитоидов, 2 — зона I-ая, 3 — зона II-ая, подзона а), 4 — зона II-ая, подзона б), 5 — зона III-ья, 6 — область вне рудных зон, 7 — предполагаемые границы зон, 8 — нарушение Красной реки

работы. Следует отметить, что среди химических компонентов I-ой зоны отсутствует такой типичный элемент как молибден. Привлекает внимание также отсутствие самостоятельной зоны с преобладающими минералами меди. Эти факты определяют специализированный геохимический характер гранитоидов этой области, как источников рудообразующих компонентов халькофильного и сидерофильного типа.

Из всей геологической и географической позиции месторождений и рудопроявлений можно выделить три главных фактора (кроме некоторых второстепенных), оказывающих влияние на возникновение, местонахождение, на их форму и минеральный состав в указанной области:

(а) литологический фактор прежде всего влияет на морфологию отдельных месторождений (например в известковистых породах образуются преимущественно метасоматические залежи, а в терригенных осадочных породах возникают преимущественно секущие жилы);

(б) тектонический фактор влияет на локализацию месторождений, которые возникают в зонах, подготовленных дизъюнктивными и отчасти пликативными нарушениями.

Эти факторы не оказывают заметного влияния на минералогический состав руд в указанной области.

(в) Расстояние рудопроявлений от гранитоидных массивов и специфический характер этих эруптивов является самым главным фактором, определяющим качественный минералогический состав месторождений и их химизм в данной области.

*Чехословацкая
геологическая экспедиция
в Демократической Республике
Вьетнам*

ЗОНАЛЬНОСТЬ И ПНЕВМАТОЛИЗ

В. П. ФЕДОРЧУК, СССР

ZONING AND PNEUMATOLYSIS

V. P. FEDORCHUK, U.S.S.R.

Позволю себе остановиться на двух вопросах, являющихся предметом дискуссии на Симпозиуме:

1. о двух типах региональной зональности в размещении эндогенной минерализации;
2. об участии высокотемпературных эманаций в образовании некоторых ртутных месторождений.

1. На примере ртутно-сурьмяных поясов устанавливаются два типа региональной зональности в размещении послемагматических месторождений: горизонтальная (для складчатых областей) и вертикальная (для мобильных участков платформ). Первый тип рудных поясов охарактеризован в ряде докладов (В. И. Смирнов, Кутина, Бернард и др.). Отличительная его особенность — очень большой вертикальный размах рудоотложения, достигающий для сурьмяных месторождений 1500—2000 м и для некоторых ртутных — 3000 и более метров. Месторождения в рудных поясах второго типа контролируются в ряде случаев структурами внутриформационного расщепления, возникающими в местах перегиба полого залегающих толщ (чаще всего в горизонтах глинистых доломитов). Растворы, поступаая в такие зоны вдоль систем крутопадающих трещин, могли циркулировать (замедленно) в направлении, близком к горизонтальному, на протяжении многих километров. Переходя из одного литолого-структурного яруса в другой, они образуют месторождения, вещественный состав которых последовательно меняется в таком, примерно, порядке: нижний ярус — секущие жилы с шеелитом, касситеритом, золотом, блеклыми рудами (часто ртутьсодержащими), второй — согласные залежи медно-свинцово-цинковых (с сурьмой и ртутью) руд, третий — также согласные ртутно-сурьмяные (с цинком) залежи и, наконец, верхний ярус — секущие тела ртутных, а также обособленных от них мышьяковых и иногда флюоритовых и баритовых руд. Вертикальный размах рудоотложения в каждом ярусе измеряется, в отличие от первого случая, лишь сотнями м. Такого рода зональность характерна для окраинных частей жестких срединных массивов. С этой точки зрения интересными представляются отдельные участки полиметаллических и ртутно-сурьмяных поясов Чехословакии: в местах пологого залегания доломитовых толщ здесь возможно обнаружение, помимо секущих жил, также

весьма перспективных согласных залежей, контролирующихся структурами внутриформационного расслоения.

2. Сауков указывал на возможное участие в образовании ртутных месторождений парообразной ртути, создающей „подземную ртутную атмосферу“ над рудоносными растворами, что объясняется высокой упругостью ее паров. Большая летучесть ртути является, по мнению ряда исследователей, причиной того, что она локализуется только в самых низкотемпературных месторождениях. Так, в докладе Краускопфа указывалось, что при температуре 427° киноварь практически не дает устойчивых полей (отражено на демонстрировавшейся диаграмме). Однако данные термометрических исследований свидетельствуют о том, что значительная часть ртутно-сурьмяных месторождений образуется в интервале температур от 200 до 300°C и более. Выделяется также специфическая группа ртутных месторождений, в центральных частях которых процесс рудообразования начинается при температурах, достигающих $600 - 700^{\circ}\text{C}$. Для них характерно концентрически-зональное рудоотложение: вокруг безрудного ядра, представленного нацело перекристаллизованными породами с кристаллами кварца, содержащими только монофазовые газовые включения (температура образования — до 700°C), располагается зона, насыщенная гипогенной самородной ртутью, а на периферии последней — рудопроявления киновари в относительно слабо измененных породах. Кристаллы кварца здесь содержат уже двухфазовые включения, гомогенизация которых происходит при температуре $300 - 200^{\circ}\text{C}$ и менее. В образовании такого типа месторождений на первых этапах принимали, по-видимому, участие ртутьсодержащие перегретые пары воды, прорывающиеся вдоль приоткрытых участков рудовыводящих разломов и „пропаривающие“ вмещающие породы на значительном расстоянии. Ртуть в них, вследствие недостаточности серы, отлагалась преимущественно в самородном виде. Несмотря на относительную редкость месторождений этого генезиса, их практическая ценность может быть иногда весьма значительной.

*Среднеазиатский научно-исследовательский
институт геологии и минерального сырья
Ташкент*

Литература

- Смирнов, В. И. (1963): Порядок эндогенной рудной зональности. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 62—68.
- Bernard, J. H. (1963): Polyascendent regional zoning in the metallogenic region of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 149—153.
- Kutina, J. (1963): The distinguishing of the monoascendent and polyascendent origin of associated minerals in the study of the zoning of the Přeboram ore veins. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 200—206.

ПРОБЛЕМА ПОЛИАСЦЕНДЕНТНОЙ И МОНОАСЦЕНДЕНТНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

(Критерии выделения стадий)

Б. Л. ФЛЁРОВ, СССР¹

THE PROBLEM OF POLYASCENDENT AND MONOASCENDENT ZONING

B. L. FLEROV, U.S.S.R.

Билибиним (1951), Левицким и В. И. Смирновым (1959) установлено, что зональность бывает двух генетических типов — стадийная и отложения. Как это следует из большей части примеров, приведенных в первом томе сборника конференции и описанных ранее, в природе чаще всего наблюдается комбинация обоих типов зональности, причем при прерывистом рудном процессе зональность отложения наблюдается в каждой стадии.

Для оценки месторождений руд и поисков слепых рудных тел чрезвычайно важно установить генетический тип зональности. Но это далеко не всегда возможно, так как абсолютно непрерывного поступления раствора не бывает во всех одностадийных месторождениях, а также в течение каждой стадии в многостадийных месторождениях наблюдается постепенная смена состава поступающих растворов, происходящая или из-за эволюции магматического очага или под действием кислотно-щелочной дифференциации.

Я кратко останавлиюсь на применении критериев для выделения стадий ("development stage" по Кутине, 1963) при разделении рудного процесса и отличие их от локальных перерывов ("supply period" по Кутине).

Наиболее обычный текстурный критерий — пересечение прожилками, цементирование обломков, а также замещение более ранних ассоциаций более поздними может рассматриваться как критерий проявления новой стадии оруденения лишь при достаточно крупном масштабе явления и в сочетании с другими минералогическими, геохимическими (Бадалов 1963), термометрическими (Borcoş-Manilici 1965) и другими критериями. При этом характерной особенностью новых стадий является резкий скачок в изменении свойств минералов и химизма руд.

Незаслуженно малое внимание обращается на критерий околожильного изменения пород. На приток новых активных растворов из магматического очага указывает резкая смена типа изменения околожильных пород. Так например на Валькумейском месторождении, кратко описанном в моем сообще-

¹ Зачитано на заседании.

нии (Флёров 1963), кварцево-турмалиновая стадия характеризуется турмалинизацией, серицитизацией и окварцеванием их, сопровождающейся выносом железа. Следующая за ней касситерит-турмалин-сульфидная стадия — березитизацией, характеризующейся привносом железа и фиксацией его в карбонатах, и поздняя хлорито-сульфидная стадия — хлоритизацией с еще более обильным привносом железа и фиксацией его в хлорите (Флёров 1959, 1963). Однако при этом надо учитывать и возможность фациальных различий в типе околожильных изменений.

Прекрасным критерием стадийного развития является обособление продуктов разных стадий в разных рудных телах особенно при изменении плана тектонических деформаций рудного поля, относящихся к последовательным стадиям оруденения.

В заключение следует подчеркнуть вслед за Ритчи (Ritchie 1963), что критерии выделения стадий оруденения должны рассматриваться только в совокупности, а не отдельно друг от друга.

*Институт геологии
Якутский филиал СО АН СССР
Якутск*

Литература

- Бадалов, С. Т. (1963): Минералого-геохимические критерии стадийности эндогенного оруденения. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 145—148.
- Билибин, Ю. А. (1951): К вопросу о вертикальной зональности рудных месторождений. — Зап. Всесоюз. минерал. общ. 2.
- Левицкий, О. Д. - Смирнов, В. И. (1959): Использование гипогенной зональности при поисках слепых рудных тел гидротермального происхождения. — Сов. геол. № 2.
- Флёров, Б. Л. (1959): Околожильные изменения на примере одного из месторождений Северо-Востока СССР. — Труды Якутск. филиала СО АН СССР, сб. 4.
- (1963): Некоторые критерии кристаллизации из растворов одной стадии в Валькумейском месторождении. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 240—244.
- Borcoş, M. - Manilici, V. (1965): Geothermometric analysis — a criterion for the determination of thermodynamic conditions of hydrothermal mineralization. — Probl. Postmagm. Dep. 2.
- Kutina, J. (1963): The distinguishing of the monoascendent origin of associated minerals in the study of the zoning of the Příbram ore veins. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 200—206.
- Ritchie, A. S. (1963): Criteria used in assessing evidence for or against polyascendent mineralizing solution in some Australian ore deposits. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 217—220.

**РОЛЬ ТЕКТОНИЧЕСКОГО ФАКТОРА В ЗОНАЛЬНОМ
РАСПРЕДЕЛЕНИИ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ИХ МИНЕРАЛЬНОМ СОСТАВЕ И ПЕРСПЕКТИВАХ
РУДОНОСНОСТИ (В ПРЕДЕЛАХ ЕДИНОГО РУДНОГО УЗЛА)**

Г. В. ИЦИКСОН, СССР¹

**THE ROLE OF THE TECTONIC FACTOR IN THE ZONAL DISTRIBUTION
OF TIN DEPOSITS, IN THEIR ZONAL COMPOSITION AND IN THE
DETERMINATION OF PROSPECTIVE ORE AREAS (WITHIN
THE LIMITS OF ONE ORE KNOT)**

G. V. ITSIKSON, U.S.S.R.

Николаев (1953), рассматривая физико-химические условия формирования месторождений, ввел представление об „относительно закрытых“ и „относительно открытых“ системах, характеризующихся соотношением внешнего давления на расплав (раствор) и внутреннего давления в расплаве (растворе). Естественно, что главным фактором, определяющим это соотношение, будет состояние тектонических зон повышенной проницаемости (разломов), контролирующих появление магматических и гидротермальных образований. Однако, непосредственное влияние этого сугубо физико-химического фактора на конечный итог рудообразования, то есть на появление минеральных ассоциаций и их пространственное распределение, очень трудно поддается расшифровке. Обычно роль этого фактора замаскирована рядом местных геологических факторов — глубиной формирования месторождений, влиянием вмещающих пород, составом рудоносных интрузий, структурой месторождения. Поэтому при изучении месторождений в пределах единого рудного узла и при отыскании среди них наиболее благоприятных генетических типов основное внимание исследователей устремлено преимущественно на выяснение именно этих факторов.

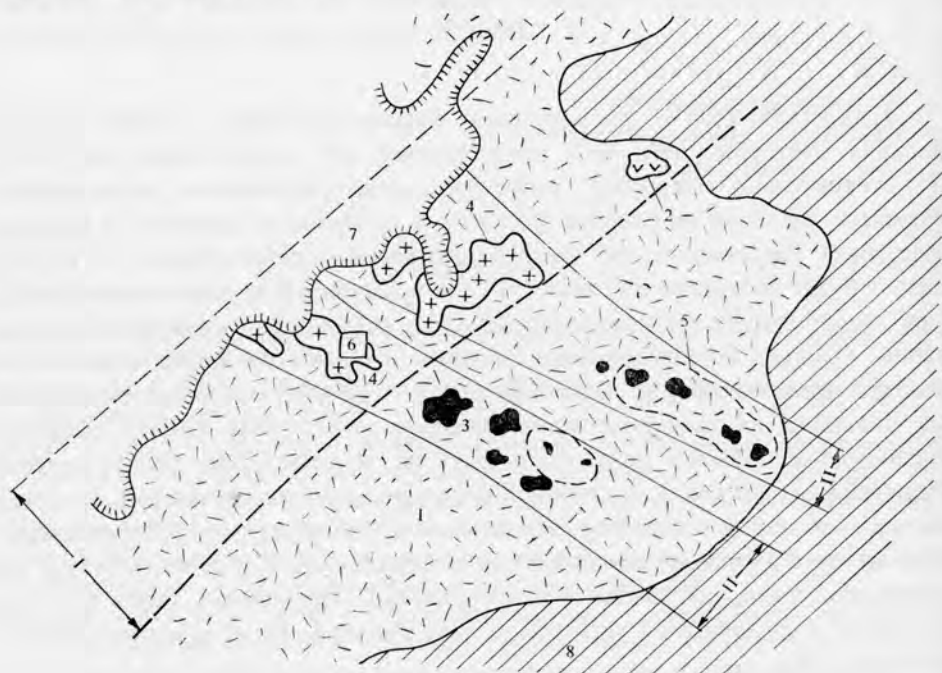
На Дальнем Востоке Советского Союза, в горах Малого Хингана есть оловорудный район, геологическое строение которого таково, что позволяет приблизиться к расшифровке влияния только тектонического фактора, во-первых — на размещение месторождений в пределах рудного узла, во-вторых — на минеральный состав месторождений, в-третьих — на перспективы рудоносности этих месторождений применительно к данному региону.

Геологическое строение Малохинганского рудного узла таково. Наземный

¹ Зачитано на заседании.

покров кварцевых порфиров мелового возраста контролирован региональным разломом северо-восточного простирания („эффузивный“ разлом, фиг. 1). Мощность покрова в настоящее время около 1000 м. Формирование покрова кварцевых порфиров сопровождается экструзиями того же состава (порции лавы, не дошедшие до поверхности). Покров прорван интрузиями гранит-порфиров одного возраста (120–130 млн. лет). Интрузии контролированы разломами северо-западного простирания, кососекущими „эффузивный“ разлом (фиг. 1).

При формировании эффузивов оловорудные проявления были приурочены к экструзиям кварцевых порфиров, а в дальнейшем – сопровождали интрузии гранит-порфиров. Важно отметить, что все оловорудные проявления, так же как и интрузии, строго сосредоточены только в покрове кварцевых порфиров и не выходят за его границы.



Фиг. 1. Схема геологического строения Малохинганского оловорудного района

1 – кварцевые порфиры, 2 – экструзивная фация кварцевых порфиров с деревянистым касситеритом (wood tin), 3 – гранит-порфиры „обманьинского типа“, 4 – гранит-порфиры „хинганского типа“, 5 – ореолы оловорудных проявлений кварц-касситеритовой формации (касситерит, кварц, топаз, турмалин, сидерофиллит), 6 – оловорудные проявления сульфидно-касситеритовой формации (касситерит, тюрингит, флюорит, адуляр, гидромусковит, арсенопирит, сфалерит), 7 – базальты, 8 – граниты, гранито-гнейсы, метаморфические породы, I – региональный разлом, контролирующий эффузивы („эффузивный“ разлом), II – разломы, контролирующие интрузии („интрузивные“ разломы)

Таким образом, всем оловорудным проявлениям присуще исключительно четкое единство условий их формирования: 1. все они возникают на одной и той же глубине (малые глубины, определяемые наземным покровом эффузивов); 2. в одних и тех же вмещающих породах; 3. в связи с магматическим образованием одинакового состава; 4. в связи с единым магматическим очагом, родоначальным для всего вулканогенно-интрузивного комплекса в целом.

Однако, несмотря на единство таких важнейших геологических условий, здесь возникают месторождения трех разнотипных оловорудных формаций — риолитовой, кварц-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой — обладающие различным минеральным составом, различным строением и, что очень важно, резко различными перспективами рудоносности.

Риолитовая формация — деревянистый касситерит (wood tin) появляется в связи с экструзивной фацией эффузивов; она находится в „эффузивном“ разломе. Из-за низкого внешнего давления, дистилляция в экструзивной порции лавы начинается рано — с первых моментов кристаллизации и зарождения проницаемых зон во вмещающих породах. Ранняя отдача дистиллятов, при отсутствии локальных разработанных тектонических зон, обусловила полнейшую рассредоточенность гидротермального материала и малое распространение минерализации на глубину. Месторождения бесперспективны, несмотря на наличие богатейших гнезд.

Кварц-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая формации связаны с интрузиями гранит-порфиров и сосредоточены вместе с ними в „интрузивных“ разломах.

Кварц-касситеритовая формация (грейзеновый тип) сопутствует интрузиям гранит-порфиров, возникающим на флангах интрузивных разломов (фиг. 1). Гидротермальный комплекс является непосредственным дистиллятом магматической порции, давшей тело интрузии. Месторождения (для данного геологического региона) мало перспективны, так как не имеют протяжения на глубину (ограничены материнской интрузией).

Месторождение сульфидно-касситеритовой формации пространственно приурочено к трещинной интрузии гранит-порфиров; эти интрузии возникают в месте скрещения „интрузивных“ разломов с предшествующим им „эффузивным“ разломом. Связь между месторождением и интрузией гранит-порфиров в данном случае только парагенетическая: они имеют общий глубинный очаг и контролируются одной и той же тектонической зоной. Эта формация наиболее благонадёжна в отношении протяжения месторождений на глубину.

В чем же причина различий между месторождениями, возникающими в совершенно тождественной геологической обстановке? Исследования показали, что петрологические особенности интрузий и тип сопутствующей им оловорудной минерализации с исключительно четкой закономерностью зависят от положения их относительно регионального „эффузивного“ разлома.

В месте пересечения „интрузивных“ разломов с „эффузивными“ петроло-

Таблица 1

Геолого-структурные особенности интрузий и оловорудных формаций Малого Хингана

Ф о р м а ц и и			сульфидно-касситеритовая
риолитовая	кварц-касситеритовая	Ф о р м а ц и и	сульфидно-касситеритовая
Стадия развития рудоносной структуры	Ранняя стадия — излияния кислых лав и образование сопутствующих им экстрюзий того же состава	Завершение эффузивной деятельности. Смятие покровов в куполовидные складки. Консолидация структуры с возникновением тектонических нарушений северозападного простирания, отмечаемых первоначально дайками порфиритов, а затем гранит-порфировыми интрузиями так называемого обманьинского типа	Дальнейшее развитие тектонических зон северо-западного простирания, приходящее к образованию глубоких, линейно вытянутых ориентированных разломов, отмеченных комплексом разновозрастных даек порфиритов и интрузиями гранит-порфиров так называемого хинганского типа
Глубина заложения магматического очага, с которым связаны интрузии и месторождения	Ничтожно малая. Определяется приповерхностным положением экстрюзий, сопровождающих лавы	Малая. Появление небольших, насыщенных лучеями, магматических очагов, заложённых в пределах эффузивного комплекса, т. е. на глубинах, измеряемых сотнями метров. Очаги являются родоначальными как для интрузий гранит-порфиров (обманьинский тип), так и для ассоциирующихся с ними месторождений	Рудообразующий магматический очаг находится на значительных глубинах, в нижнем структурном ярусе (доэффузивном цоколе)
Тип рудоконтролирующих интрузий	Экстрюзивные кварцевые порфиры, сопутствующие лавовым покровам	Гранит-порфиры обманьинского типа. Штоки небольших размеров (0,4—0,5 км по длинной оси). Характерной особенностью является интенсивное контактное изменение вмещающих эффузивов. Ширина контактового ореола до 200 м	Гранит-порфиры хинганского типа. Размеры тел значительно больше, чем интрузии обманьинского типа (до 5 км). Характерна линейная вытянутость контактов, определяемая простиранием концентрирующей тектонической зоны, а также многоступенчатая форма интрузий. Контактное воздействие на вмещающие породы очень слабое

<p>Положение интрузий в тектонических разломах</p>	<p>В главном „эффузивном“ разломе, контролирующем вулканогенный комплекс</p>	<p>„Интрузивные“ разломы вне главного „эффузивного“ разлома</p>	<p>В месте пересечения „интрузивных“ разломов северо-западного простирания с главным „эффузивным“ разломом</p>
<p>Характер связи месторождения с интрузиями</p>	<p>Связь экструзии и месторождения генетическая: месторождение является непосредственным дистиллятом порции магмы, остаточным кристаллизатом которой является тело экструзии. Месторождение сконцентрировано в куполе экструзии, в ее приповерхностной фации</p>	<p>Связь интрузии и месторождения генетическая: гидротермальный комплекс месторождений является непосредственным дистиллятом порции магмы, остаточным кристаллизатом которой является тело гранит-порфиров, а дистиллятом — гидротермальный комплекс месторождения</p> <p>Месторождение приурочено к кровле пород над интрузией, частично захватывает эндоконтактовую зону интрузий</p>	<p>Связь месторождений с интрузиями гранит-порфиров парagenетическая: и те и другие связаны общностью родоначального глубинного магматического очага и контролируются единой тектонической зоной. Первоначальным деревитом этого очага являются дайки порфиров первого комплекса, затем гранит-порфиры, за которыми следуют ранний гидротермальный комплекс (взрывные брекчи), второй комплекс даек порфиров и, наконец, главный рудный комплекс</p>
<p>Дорудная тектоническая подготовка и степень гидротермальной минерализации</p>	<p>Отсутствие локальных дорудных тектонических зон. Рассредоточенность гидротермального комплекса. Лишь в отдельных участках возникают мелкие богатые гнездовые скопления древесинистого касситерита</p>	<p>Отсутствие локальных разработанных дорудных зон. В связи с небольшими глубинами заложения магматического очага магматическая дистилляция начинается на ранних стадиях кристаллизации расплава, являясь почти непосредственным продолжением контактового метаморфизма. Ранняя дистилляция в сочетании с несовершенной дорудной тектонической подготовкой обуславливает рассредоточенность гидротермального материала, в том числе и касситерита. Возникают широкие расплывчатые ореолы измененных пород с отдельными мелкими гнездовыми телами метасоматов, несущих орудуение. Особо благоприятными участками являются нарушения, отмечаемые дорудными дайками</p>	<p>Совершенная дорудная тектоническая подготовка. В пределах региональных разломов северо-восточного простирания возникли участки скрещения нарушений главного северо-восточного направления с нарушениями северо-западного простирания.</p> <p>Первоначально эти участки использовались интрузиями гранит-порфиров и порфиров. При дальнейшей тектонической разработке таких участков возникли более локальные тектонические узлы скрещения нарушений этих же направлений. Образующиеся здесь кристаллизующиеся тектонические зоны явились рудоконтролирующими структурами, локальность которых обусловила высокую концентрированность минерализации</p>

Ф о р м а ц и и			
	риолитовая	кварц-касситеритовая	сульфидно-касситеритовая
Главная минеральная ассоциация	Деревянистый касситерит, кварц	Касситерит, кварц, топаз, мусковит, турмалин, альбит, сидерофиллит	Касситерит, кварц, тюрингит, флюорит, арсенопирит, сфалерит, адуляр, гидромусковит
Дайки	Последние дайки диабазов	Две группы даек: I. ранние дайки порфиритов (реже диабазов), предшествующие интрузии гранит-порфиров; II. поздние послерудные дайки, преимущественно кислого состава. Предрудных даек нет	Две группы даек: I. ранние дайки порфиритов, предшествующие интрузии; II. поздние дайки порфиритов (реже более кислые) предрудные, внедряющиеся непосредственно перед оруденением. Последние дайки неизвестны
Распространение минерализации на глубину	Ничтожное. Распространение минерализации на глубину определается мощностью приповерхностной фации экструзии, не превышающей 30 до 40 м	Распространение минерализации на глубину ограничивается эндоконтактной зоной материнской интрузии. На Олонойском месторождении эта глубина не превышает расстоения около 80—100 м ниже контакта интрузии	Глубокое заложение рудоносного магматического очага обуславливает возможность распространения минерализации на значительные глубины в пределах рудоконтролирующих структур

гические свойства гранит-порфиров и геолого-минералогические особенности сопровождающих их оловорудных проявлений свидетельствуют о том, что процесс протекал в условиях „относительно открытых“ физико-химических систем. Здесь возникло глубоководное месторождение сульфидно-касситеритовой формации. На флангах „интрузивных“ разломов, где степень их тектонической разработки была неизбежно ниже, петрологические свойства гранит-порфиров и особенности грейзеновых месторождений отражают обстановку относительно „закрытых систем“.

Геолого-структурная позиция этих месторождений приведена в таблице 1².

Рудные узлы такого геологического строения могут служить природной моделью для исследователей, занимающихся изучением физико-химических условий процессов рудообразования. Здесь представляется редкая возможность исключить влияние таких геологических факторов как глубина, вмещающие породы, состав рудоносных интрузий и сосредоточить внимание на важнейшем физико-химическом факторе гидротермального процесса — на режиме внешнего давления. При этом в данном случае можно приблизиться к расшифровке роли внешнего давления, обусловленного непосредственно состоянием тектонических зон, степенью их проницаемости и темпом развития.

*Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград*

Литература

- Ициксон, Г. В. - Чеботарев, М. В. (1961): Распределение интрузивных комплексов и сопутствующей им минерализации. — Сб. „История геологического развития и магматизма Малого Хингана“, Труды ВСЕГЕИ, нов. серия, т. 55.
- Николаев, В. А. (1953): К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса. — Сб. „Основные проблемы в изучении о магматогенных рудных месторождениях“, Изд. Акад. наук СССР.

² Таблица заимствована из Сборника статей „История геологического развития и магматизма Малого Хингана“, Труды ВСЕГЕИ, нов. серия, т. 55, Л, 1961. — Статья Г. В. Ициксон и М. В. Чеботарева „Распределение интрузивных комплексов и сопутствующей им минерализации“.

ЗОНАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛОВ В МЕСТОРОЖДЕНИИ АЛШАР

Т. ИВАНОВ, ЮГОСЛАВИЯ¹

ZONAL DISTRIBUTION OF ELEMENTS AND MINERALS IN THE DEPOSIT ALSHAR

T. IVANOV, YUGOSLAVIA

Месторождение As—Sb—Tl Алшар известно в минералогическом мире присутствием редких минералов таллия — лорандитом и врбаитом. Изучая месторождение в ходе разведочных работ, продолжающихся до настоящего времени, и окружающий район, нам удалось установить зональное строение более широкого региона, самого месторождения, а также зональное строение отдельных рудных тел.

В данном сообщении рассмотрим состав и возможные причины этого зонального строения, причем подчеркнем зональное строение самого месторождения.

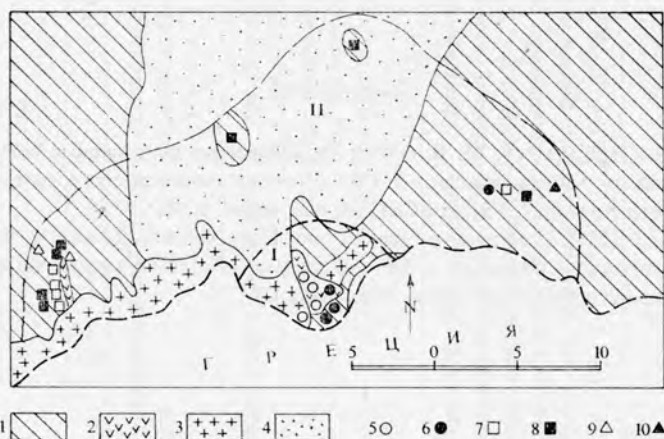


Рис. 1. Схема региональной зональности

I-я зона, II-я зона: 1 — палеозойские породы, 2 — гидротермально измененные андезиты, 3 — неизмененные поздние андезиты, 4 — пирокластические породы и туфы, 5 — рудопроявление меди, 6 — рудопроявление свинца, 7 — рудопроявление сурьмы, 8 — рудопроявление мышьяка, 9 — рудопроявление таллия, 10 — рудопроявление ртути

¹ Зачитано на заседании.

Таблица 1

Размещение минералов и элементов по стадиям и в пространстве

№	Минералы и элементы	I		II			III		IV	V	VI			
		а	б	а	б	в	а	б			а	б	а	
1	Галлуазит													
2	Глинистые мин.													
3	Серицит													
4	Доломит													
5	Кварц													
6	Халцедон													
7	Опал													
8	Гематит													
9	Пирит													
10	Бравит													
11	Маухерит													
12	Арсенопирит													
13	Самородное Au													
14	Мельниковит													
15	Марказит													
16	Антимонит													
17	Врбанг													
18	Лорандит													
19	Реальгар													
20	Аурипигмент													
21	Барит													
22	Самородная S													
23	Кермесит													
24	Скородит													
25	Арсенодит													
26	Сенармонит													
27	Валентинит													
28	Гипс													
29	Элсомит													
30	Мелантерит													
31	Лимонит													
32	Отложение: Mg													
33	Si													
34	Fe													
35	As													
36	Ni													
37	Tl													
38	Sb													
39	S													
40	Ba													

I. Этап изменения боковых пород: *а* — хлоритизация, серицитизация и доломитизация, *б* — окварцевание и пиритизация; II. Рудный этап: *а* — кварц-арсенопиритовая стадия, *б* — антимонитовая стадия, *в* — реальгар-аурипигментовая стадия; III. Этап окисления; IV. Интенсивность минерализации; V. Экстенсивность минерализации; VI. Интенсивность развития минералов в зонах: *а* — первая зона, *б* — вторая зона, *в* — третья зона

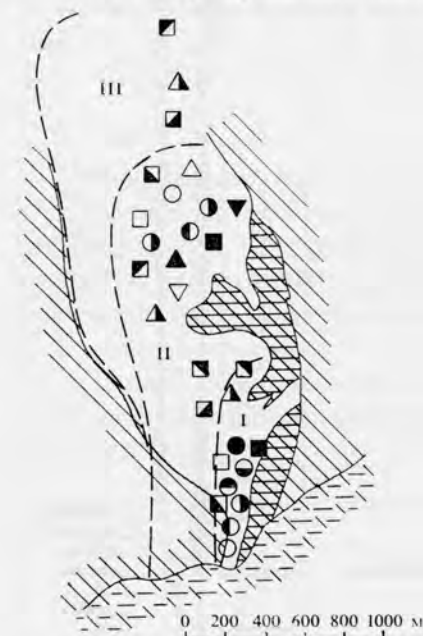
Как видно из прилагаемой геологической схемы, ближайший район месторождения сложен палеозойскими породами (серицито-глинистые и хлоритовые сланцы) с довольно мощными слоями мраморов (рис. 1). Последние в пределах рудного района доломитизированы асцендентными растворами. Эта палеозойская серия имеет общее моноклиальное падение ВСВ направления. Вдоль древних разломов общего направления, которое параллельно направлению Вардарской зоны ССЗ—ЮЮВ, в третичном периоде формировались дайки андезитового состава. Эти дайки гидротермально изменены, и с ними парагенетически связана минерализация.

Более молодая фаза андезитовых пород (плиоценового возраста) имеет свежий габитус и связана с тектоническими нарушениями ВСВ–ЗЮЗ направления. Она является эксплозивной, и ее туфоидные и пирокластические фации, а также излившиеся лавы иногда прямо перекрывают оруденелые зоны, но не захвачены самим орудением.

Рудные тела являются метасоматическими внутри доломитов, вблизи контакта с гидротермально измененными дайками андезитов.

Минералогический состав приведен в приложенной таблице 1.

Зональное строение месторождения Алшар и окружающего района. В начале мы должны понятие о зональном строении разделить на: 1. зональное строение более широкого региона, 2. зональное строение рудного района, 3. зональное строение рудных тел как основных единиц зональности и далее на 1. зональность на базе химических элементов и 2. зональность на базе минералогического состава и минералогических ассоциаций, являющихся элементами зональной единицы. Из-за ограничения времени мы не можем объяснить все эти моменты более подробно.



- | | | | | | | | | | |
|----|---|----|---|----|---|----|---|----|---|
| 1 | □ | 2 | ▨ | 3 | ▩ | 4 | ▧ | 5 | ○ |
| 6 | ● | 7 | ⊙ | 8 | ⊗ | 9 | ⊘ | 10 | ● |
| 11 | ■ | 12 | □ | 13 | ▣ | 14 | ▤ | 15 | ▥ |
| 16 | ▦ | 17 | △ | 18 | ▲ | 19 | ▴ | 20 | ▽ |
| 21 | ▼ | | | | | | | | |

1 — палеозойские карбонатные породы, 2 — палеозойские сланцы, 3 — гидротермально измененные андезиты, 4 — неизмененные поздние андезиты, 5 — сурьма, 6 — мышьяк, 7 — таллий, 8 — антимонит, 9 — арсенопирит, 10 — пирит, 11 — марказит, 12 — мельниковит, 13 — реальгар, 14 — аурипигмент, 15 — кварц, 16 — халцедон, 17 — опал, 18 — доломит, 19 — лорандит, 20 — врбаит, 21 — барит

Рис. 2. Схема зональности месторождения Алшар

I-я зона, II-я зона, III-я зона: 1 — палеозойские карбонатные породы, 2 — палеозойские сланцы, 3 — гидротермально измененные андезиты, 4 — неизмененные поздние андезиты, 5 — сурьма, 6 — мышьяк, 7 — таллий, 8 — антимонит, 9 — арсенопирит, 10 — пирит, 11 — марказит, 12 — мельниковит, 13 — реальгар, 14 — аурипигмент, 15 — кварц, 16 — халцедон, 17 — опал, 18 — доломит, 19 — лорандит, 20 — врбаит, 21 — барит

В Алшаре в более широком рудном регионе представлены все три перечисленные выше единицы зонального строения (рис. 2).

В зональном строении рудного региона, как видно из прилагаемой схемы, для внутренней зоны характерно присутствие меди, а для внешней зоны — мышьяка и сурьмы. Медь встречается в виде энаргита и халькопирита, что свидетельствует о присутствии мышьяка и во внутренней зоне.

Мышьяк и сурьма встречаются преимущественно во внешней зоне, причем сурьма является характерным для этой зоны элементом. В этой зоне установлены еще таллий в Алшаре и ртуть в Конско. В обеих зонах присутствует также свинец.

Как видно, рассмотренная выше зональность этого более широкого региона выражается как химическими элементами (Cu, As, Sb, Tl, Hg), так и минералогическими ассоциациями (халькопирит, энергит, реальгар, аурипигмент, антимонит и др.).

Более интересной является зональность в рудном районе Алшара. Судя по одному тектоническому узлу, в котором пересекаются две системы разрывных нарушений ССЗ—ЮЮВ и ВСВ—ЗЮЗ направлений, в Алшаре зоны являются ассиметричными. Центральная зона характеризуется преобладанием сурьмы. Кроме того присутствуют мышьяк, таллий и железо. Характерными минералами для этой зоны являются антимонит, арсенипирит, пирит, гематит. Из минералов остальных зон установлены реальгар, мельниковит, марказит, кварц и доломит.

В следующей зоне преобладают мышьяк и таллий, в то время как сурьма почти совсем отсутствует. Характерными минералами этой зоны являются аурипигмент, лорандит, вробаит, барит и халцедон. Количество реальгара и марказита возрастает. Появляется и опал, который встречается и в следующей зоне. Из остальных минералов установлены мельниковит, доломит, кварц и др.

В третьей зоне рудные минералы отсутствуют. Она охватывает самую большую площадь. Характерной для нее является доломитизация с появлением опала и халцедона.

Можно указать на тот факт, что и отдельные рудные тела в антимонитовой зоне построены зонально. В центральной части преимущественно встречается антимонит, а во внешней части встречается антимонит вместе с реальгаром.

Причины зонального строения в Алшаре. По нашему мнению, зональность в Алшаре образовалась из моноасцендентных растворов, которые в течение долгого периода имели приблизительно тот же состав, что и при отделении от магматического очага, но с течением времени и в пространстве менялся их состав ввиду изменения физико-химических факторов (изменение давления, температуры, рН, окислительно-восстановительный потенциал, отсутствие или присутствие минерализаторов, катализаторов и др.). Таким образом осуществлено зональное распределение элементов, минералов и минеральных ассоциаций. На изменение выше перечисленных факторов, которые обуславливают зональность, важное влияние оказывают тектонические движения, которые быстро изменяют процесс минерализации.

Для подтверждения выше изложенного нужно анализировать прилагаемую таблицу (табл. 1) распределения элементов и минералов во времени и пространстве.

На таблице видно, что элементы железа, сурьмы, мышьяка, таллия и серы месторождения Алшар обнаружены в двух зонах (I и II), причем мышьяк присутствует в первой и третьей фазе гидротермальной стадии. Таллий присутствует в первой, второй и третьей фазе гидротермальной стадии; сурьма во второй и третьей фазе гидротермальной стадии. Все это говорит о том, что мы имеем дело с моноасцендентными растворами.

FeS_2 выпадает из раствора в первой фазе в виде пирита в первой зоне, и в виде мельниковита и марказита в первой и второй зонах. SiO_2 также выделяется в первую фазу, причем в первой зоне в виде кварца, а во второй и третьей зонах в виде халцедона и опала. Доломит точно так же выпадает в первую фазу во всех трех зонах.

Все это говорит о том, что трещины были открыты во всех трех зонах и были доступны гидротермальным растворам во всех трех зонах еще в первой фазе минерализации.

Таким образом в первой фазе минерализации не тектонические движения являлись решающим фактором, который обусловил зональное распределение перечисленных компонентов, а другие, существующие в разных местах рудного поля, причины обусловили их образование. Мы считаем, что это были главным образом геоизотермы и концентрации H_2S .

После первой фазы минерализации наступает тектоническая фаза, которая прекратила образование минералов первой фазы гидротермальной стадии и, меняя физико-химические факторы, обусловила образование антимонита. Не исключена возможность привноса сурьмы в растворе, но изменение физико-химических факторов для образования антимонита мы считаем более вероятным, наблюдая за поведением мышьяка и таллия в растворе.

Следующая гидротермальная фаза (третья) отделена от предыдущей (второй) также тектонической фазой. С этой тектонической фазой прекращено образование антимонита и созданы условия для образования реальгара (в первой и второй зонах), аурипигмента во внешнем ореоле второй зоны и лорандита и врбаита во второй зоне. Как видно, мышьяк, который присутствовал в первой фазе гидротермальной стадии (как арсениопирит), в третьей фазе выделяется в виде реальгара, аурипигмента, лорандита и врбаита. Сурьма переходит из второй в третью фазу, в которой выпадает в виде врбаита.

Присутствие этих элементов в большом числе фаз гидротермальной стадии снова подтверждает моноасцендентный характер раствора.

Следующая фаза десцендентная, она не интересна для нас, поэтому не следует на ней останавливаться.

В заключение можно сказать, что в Алшаре не имеется четкого разделения элементов и минералов по фазам, соответствующего полностью пульсационной теории зональности, которая была бы обусловлена новыми по качеству порциями магматических дистиллятов, что является результатом тектонических движений.

Но все-таки тектонические движения играли значительную роль. Они не приносят новые по качеству порции гидротермальных растворов, а являются факторами, которые меняли физико-химические условия, обуславливая перемену минералогических и химических парагенезисов.

В Алшаре в отдельных фазах гидротермальной стадии, особенно в первой и третьей, мы имеем зональное распределение компонентов, которое более легко объясняется геоизотермами.

Здесь мы говорили только о горизонтальной зональности. О вертикальной зональности мы говорить не можем ввиду отсутствия более глубоких разведочных работ.

Наконец я хочу подчеркнуть, что все приведенные выше заключения базируются на изучении только Алшарского месторождения, и не хочу их считать обязательными и для других месторождений.

*Геолошки завод
Скопје*

ON MONOASCENDENT AND POLYASCENDENT ZONING

J. KALLIOKOSKI, U.S.A.

О МОНОАСЦЕНДЕНТНОЙ И ПОЛИАСЦЕНДЕНТНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Й. КАЛЛИОКОСКИ, США

The characteristics under discussion are well known. To one group of workers, this is an aspect of zoning whereas another group usually considers it to be an aspect of paragenesis, or sequence of formation of the vein. The question posed by this note is: "How specific can we be about these characteristics?"

Of necessity we can study vein formation only by observing the resulting products of that process. Our deductions are interpretive to the highest degree and are limited by the completeness of the record: we have available only the material which happened to be deposited at the site of our observation.

Let us relate these remarks to the two terms "monoascendent zoning" and "polyascendent zoning" which have been introduced by Kutina. To me these terms describe "simple or continuous", and "complex or discontinuous" depositional sequences in veins, but I was worried by the implication in some of the Symposium papers that the two kinds of zoning are in effect equivalent to a "monoascendent hydrothermal solution" and to "polyascendent hydrothermal solutions". The point to remember, of course, is that a vein is evidence of the precipitation of ions from a hydrothermal, that is a "warm water", solution. Neglecting wall-rock alteration, we know nothing or very little about the composition of the hydrothermal solution at a time when vein material was not deposited from it. Perhaps during the non-deposition stage the flow did not cease but rather the composition was more dilute, or the precipitant was lacking. If this were the case, zoning in the sense of Kutina, might be better considered as "single stage, or continuous precipitation type" and "multi-stage, or discontinuous precipitation type". Such terms, although awkward carry no implication regarding the physical behavior of the interpreted hydrothermal solution.

I am also wondering whether one can evaluate with sufficient precision the significance of periods of vein deformation and re-opening with respect to vein formation and growth to permit using these features as an aid in classification of vein zoning. To me the main stumbling block is our lack of criteria which would permit determining both the length of time involved in such a deformational period and the accompanying change in the nature of vein material. We are not certain on an absolute scale whether such a deformational period coincided with a total hiatus in deposition, a local hiatus in deposition, or a slow growth of minerals simultaneous with their rapid deformation.

In geology appearances can be deceiving, so we can perhaps agree that a vein which appears to show "monoascendent zoning" could still be very complex in origin, both as to tectonics and the variability of flow of solutions, especially if both the gangue and ore minerals have a limited range in composition, as in a goldquartz vein. Conversely another vein which appears to show "polyascendent zoning" may be the product of rather simply understood local conditions.

An indication of the growth of our branch of science is the development of our technical vocabulary. Nevertheless, I am wondering whether we may not run the risk of obscuring the complex and variable nature of vein deposition, as an example, when giving the geometric product of this process a genetic name, especially before criteria are established which would permit us to do this in a precise and rigorous manner.

It is with great pleasure that I acknowledge the special courtesy extended by my friend, Dr. J. Kutina to permit me to submit this discussion by mail.

*Princeton University
Princeton*

**ON MONOASCENDENT AND POLYASCENDENT ZONING.
ANSWER TO J. KALLIOKOSKI**

JAN KUTINA¹, CZECHOSLOVAKIA

**О МОНОАСЦЕНДЕНТНОЙ И ПОЛИАСЦЕНДЕНТНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ.
ОТВЕТ д-ру Й. КАЛЛИОКОСКИ
ЯН КУТИНА, ЧЕХОСЛОВАКИЯ**

Definition of zoning need not be genetic; personally I prefer a morphological definition (see discussion by Kutina, Park and Smirnov in this volume). All zoning phenomena, as demonstrated by many authors, did not originate, however, in the same manner and it is appropriate to classify them. The main reason for which in 1957 I introduced the terms "monoascendent zoning" and "polyascendent zoning" was to point out already in the very classification that zoning phenomena did not originate as a result of the "pulsation" ascent of solutions only. The development of views on the classification of zoning was described in detail by Kutina in comprehensive report on zoning.

Unlike Kalliokoski I do not feel that we run the risk of obscuring the complex and variable nature of vein deposition when using the genetic terms monoascendent and polyascendent zoning. On the contrary, when placing the interruption of the ascent of solutions as a basis for the classification of principal types of zoning, it leads us necessarily to the search for and revision of criteria of monoascendent and polyascendent origin of associated minerals and thus also to a deeper understanding of the complex nature of ore deposition. We have not started to distinguish between monoascendent and polyascendent zoning unless several criteria for their recognition were known. It is comprehensible that in our next investigations we are trying to find further criteria and revise the validity and the extent of applicability of the criteria hitherto known.

Monoascension and polyascension of the mineral-forming solutions may be considered, however, at different scales, from microscopic up to dimensions reaching the distance between the source of solutions in depth and the studied deposit in the upper part of the earth's crust (more details in the paper by Kutina 1965). In every distinction between monoascendent and polyascendent zoning it is most desirable to express clearly at what scale do we think of monoascension and polyascension.

Although it is very desirable to extend our knowledge on the formation of ore veins, progress in their investigation already make it possible now to discuss with

¹ The contribution by Kalliokoski was received after the Symposium by Kutina who gives the following answer.

sufficient precision the mechanism of the opening and reopening of fissures. Some of the ore veins, due to their nature, enable us to express, when investigation is carried out in a detailed manner, the process of opening and reopening of fissures not only by means of the common schemes which are generally used but also to construct the form of the laterall walls (sahlbands), to determine the direction, the sense and the amplitude of the shift of rock blocks and to reconstruct successfully the mechanism of the opening and reopening in space and time. The study of the spatial distribution of products of the individual periods of introduction, stages of mineralization and the causes of their localization is of great importance and without it the origin of zoning cannot be correctly solved in the veins, in which an interrupted ascent of solutions took place.

Even though we have a great lack of absolute values about the length of formation of the individual ore veins and perhaps no or nearly no absolute values about the length of smaller units (of stages of mineralization and periods of introduction) the data about their relative age are sufficient for distinguishing the monoascendent and polyascendent zoning.

To the question of "non-depositional stage", indeed, no systematic attention was paid till now and I am pleased that Kalliokoski pays attention to it. Preliminarily, I shall try to contribute a little to this discussion:

In the silicate material composing the tectonically slickensided sahlbands from the stretches of the Příbram ore veins in which the fissure remained closed I have ascertained spectrographically the same association of metals as in the sahlbands from the places where the opening took place and products of the oldest stage of mineralization were deposited (Kutina 1963). This suggests that the ore solutions penetrated also along the closed fissure. If such a stretch opened itself at a later date and younger portions of solutions ascended in it, from which another association of minerals than that of the preceding stage of the ore vein was deposited, a phenomenon of zoning which we classify as polyascendent could originate.

If there was a time hiatus between the origin of the fillings A and B, during which solutions did not ascend at all into the region of the zoning under discussion, no objections against the term polyascension even in its strict sense can be expected. If, however, the solutions after the deposition of the filling A and before the origin of the filling B were ascending in the area of the given zoning phenomenon without depositing any minerals there ("non-depositional stage"), then the expression "polyascendent zoning" if strictly used is laden with the inaccuracy of not taking into account the solutions which might have ascended along the unopened fissure walls and other possible lines of preferential penetration, the traces of which we were not able to prove till now. As the question of "non-depositional stages" with the above consequences was not yet studied, the more I feel it appropriate to use the terms monoascendent and polyascendent zoning because they lead us directly to a detailed distinguishing of monoascension and polyascension which is also for the geochemical investigation of ore veins of extraordinary importance.

As to the "single-stage, or continuous precipitation type" and "multi-stage, or discontinuous precipitation type" considered by Kalliokoski as more suitable terms than "monoascendent zoning" and "polyascendent zoning" I should like to note 1. that they represent also genetic terms, 2. that it is a question of whether it is correct to distinguish between continuous and discontinuous precipitation type when the monoascendent products are often polymineral and their components very often show a depositional sequence. It is doubtful whether in the case of a sequence of deposition constituted by different minerals we may speak about a continuity in deposition at all. Beside this, is it possible to ascertain that "non-depositional intervals" did not exist between the deposition of some components from a monoascendent solution? Even the growth of a crystal is not always continuous. 3. As to the expressions "single-stage" and "multi-stage" type, I believe they are good. They are very near to the terms "facial zoning" and "stage-by-stage zoning" used by Smirnov (1960) in his last paper concerning the differentiation of the two principal types of zoning. When using the terms "monoascendent zoning" and "polyascendent zoning" we have a possibility of discussing also the spatial distribution of the products of individual "periods of introduction" of which the stages of mineralization in some veins often consist. Monoascension and polyascension may be studied at any scale.

*Department of Mineralogy, Geochemistry
and Crystallography, Charles University
Prague*

References

- Kutina, J. [Кутина, Я.] (1963): Концентрация металлов в зальбандах безрудных участков жили нераскрытых трещин — геохимический критерий для поисков скрытого оруденения (на примере рудных жил в Пржибраме, ЧССР). — Сб. „Вопросы изучения и методы поисков скрытого оруденения“, 377—410. Москва. (Concentration of metals in sahlbands of barren stretches of veins and unopened fissures — a geochemical criterion for the search for a hidden mineralization (on the example of the ore veins in Přeborn, Czechoslovakia). Problems of investigation and methods of the search for hidden mineralization. Moscow.)
- Kutina, J. (1965): The concept of monoascendent and polyascendent zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.
- Smirnov, V. I. (1960): Types of hypogene zonality of hydrothermal ore bodies. — *Int. Geol. Congr. XXIst Sess. 16*, 181—191.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ МОНОАСЦЕНДЕНТНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ
В ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ
ТЕТЮХИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ НА ДАЛЬНОМ
ВОСТОКЕ СССР**

Л. Н. ХЕТЧИКОВ, СССР

THERMAL MONOASCENDENT ZONING IN THE POLYMETALLIC ORE
DEPOSITS OF THE TETYUKHE ORE FIELD IN THE SOVIET FAR EAST

L. N. KHETCHIKOV, U.S.S.R.

В содержательном и хорошо аргументированном докладе Бауманна приведены интересные материалы о зональном распределении минерализации в пределах Фрейбергского рудного района, в частности важны закономерности, установленные в распределении висмута в галенитах. Повидимому подобные закономерности характерны не только для фрейбергских жил, но и для полиметаллических месторождений других генетических типов. Примером могут явиться скарново-полиметаллические месторождения района Тетюхе на Дальнем Востоке СССР.

Здесь в северо-восточной части рудного поля располагается широко известное месторождение Верхнее, затем к юго-западу от него месторождение Восточный Партизан и еще далее на юго-запад — Западный Партизан и Светлое.

Месторождения представлены трубчатыми залежами, приуроченными чаще к контактам триасовых известняков с алюмосиликатными породами, реже залегающими непосредственно в блоках известняков. Месторождения не обнаруживают связи с крупными гранитными интрузивами, но находятся в ассоциации с сибвулканическими телами андезитов, малыми интрузиями гранофилов и дайками порфириров. Возраст оруденения третичный. В составе руд месторождений преобладают геденбергит и тесно ассоциирующие с ним галенит и сфалерит. Висмут в виде различных минералов содержится в галените. При этом, как установлено Гарбузовым, в рудах месторождений северо-восточной части рудного поля, например в месторождении Верхнем, содержание висмута наиболее высокое и составляет более 0,1%. В месторождении Восточный Партизан содержания висмута измеряются сотыми долями процента, а в месторождении Светлое, расположенном на крайнем юго-западном фланге рудного поля, галенит почти не содержит висмута. Одной из причин такого изменения содержания висмута в галенитах, повидимому, является понижение температуры рудообразования.

Нами, совместно с Гарбузовым, были определены температуры растрескивания галенита и сфалерита из месторождений Тетюхе. Полученные температуры вероятно дают возможность судить об относительных температурах рудного процесса и об их изменениях в пространстве и во времени. Оказалось, что температуры растрескивания галенита и сфалерита не одинаковы в различных месторождениях и понижаются в юго-западном направлении. Например, средние температуры растрескивания галенита и сфалерита с глубины 500 м из Главного рудного тела месторождения Верхнего равны соответственно 254°C и 277°C, а растрескивание галенита и сфалерита с той же глубины из месторождения Восточный Партизан происходит соответственно при 219°C и 230°C.

Для Главного рудного тела месторождения Верхнего характерна вертикальная зональность, выражающаяся в уменьшении с глубиной содержания сульфидов, особенно галенита. Вероятно, одной из причин такой зональности также является изменение температуры минералообразования. С глубиной наблюдается заметное повышение температур растрескивания минералов. Так в Главном рудном теле на глубине 50–100 м от поверхности средние температуры растрескивания галенита равны 176°C, а сфалерита 210°C, а на глубине 500 м от поверхности, как уже отмечалось, эти температуры равны соответственно 254°C и 277°C.

Интересные результаты термометрического изучения сфалерита и галенита месторождения Восточный Партизан. Здесь температуры растрескивания минералов понижаются с глубины 500 м от поверхности до глубины примерно 200 м. Выше отмечается повышение температуры растрескивания и на глубине 65 м от поверхности температуры растрескивания минералов более высокие, чем на глубине 500 м. Вблизи поверхности вновь отмечается понижение температур растрескивания минералов. Такие изменения температур растрескивания минералов мы связываем с влиянием дорудного некка андезитов, к которому рудное тело приближается как раз в интервале повышения температур растрескивания минералов. Повидимому к моменту рудообразования породы некка не успели полностью остыть и с ними связан подогрев минералообразующих растворов. Характерно, что в соответствии с изменением температуры растворов изменяется и содержание свинца и цинка в рудах — более высокое на верхних горизонтах, низкое на средних горизонтах и повышающееся вновь с глубиной.

*Дальневосточный филиал СО АН СССР
Владивосток*

ВОПРОСЫ ГИПОГЕННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ В ИЗУЧЕНИИ ГЕНЕЗИСА РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В. Н. КОТЛЯР, СССР

THE PROBLEMS OF HYPOGENE ZONING IN THE STUDY OF THE GENESIS OF ORE DEPOSITS

V. N. KOTLYAR, U.S.S.R.

Анализ имевшихся данных по проблеме гипогенной зональности позволяет сделать вывод о том, что в поставленной проблеме необходимо считаться как с моноасцендентным, так и с полиасцендентным типами зональности. Сложность проблемы заключается в том, что в огромном большинстве случаев мы имеем дело с комбинированным их проявлением и в каждом отдельном случае важно разобраться в характере, масштабе, соотношении и условиях проявления процессов, определяющих эти типы гипогенной зональности. Здесь мы сталкиваемся с целым комплексом различных вопросов, которые освещены не одинаково, а некоторые разработаны еще недостаточно.

1. Одним из таких вопросов является вопрос об источниках рудного вещества при послемагматическом рудообразовании. Нужно считаться не только с привнесом рудных веществ магмой, но и с селективным извлечением некоторых из них из вмещающих пород, а также из поровых насыщающих их растворов и вовлечением этих веществ в общий процесс послемагматического рудообразования. При этом необходима как качественная, так и количественная оценка разных источников.

В качестве примера заимствования рудного вещества из вмещающих пород можно привести формирование железорудных магнетитовых месторождений в железистых кварцитах Кривого Рога, месторождения золота Иелоунайф в Канаде, некоторые месторождения бора и др. Следует шире применять при изучении рудных месторождений и гипогенной зональности учет баланса разных источников их вещества.

2. В вопросе об источниках рудного вещества мы обычно исходим из гипотетических представлений о едином магматическом источнике. Однако такие представления в свете изучения магматических комплексов являются явно упрощенными.

Продолжительность развития таких комплексов в связи с зарождением магматических очагов на разной глубине и в разной структурной обстановке, а также их развитие и миграция, появление рудоносных очагов верхних уровней, все это приводит к разным соотношениям во времени с минерализацией

не только элементов структуры, но также и магматических образований. Такие соотношения существенно отражаются и на гипогенной зональности и позволяют выделять качественно различные этапы рудного процесса.

При выделении таких этапов огромное значение приобретает оценка их времени как относительного, так и абсолютного, что представляет собой давно назревшую задачу. В этом отношении данные Поубы, приведенные им в докладе, представляют несомненный интерес.

3. Следующий мало затронутый на конференции вопрос касается рудности вулканогенных формаций. Этот вопрос имеет большое значение как для проблемы региональной зональности, определяя различные вулканические пояса со специфическим колчеданным, золото-серебряным, сурьмяно-ртутным, молибденово-урановым и иным оруденением, так и для зональности, наблюдающейся в пределах рудных районов, полей и месторождений. В этих случаях зональность связана с особым типом магматических проявлений в виде экструзивных и субвулканических эффузивно-интрузивных комплексов, и, как нами показано, имеет свои особенности. Последние определяются особыми структурными, литологическими и геохимическими условиями развития процессов минерализации, приводящими к проявлению характерных парагенезисов и концентрической зональности. Особенно отчетливо этот тип зональности проявлен в таких месторождениях как некоторые медноколчеданные месторождения на Урале и Кавказе, Вест-Шаста в США, золоторудные Крипль-Крик в США и Белогорское в СССР, а также месторождения Церро-де-Паско (Перу), Бладен (Чили), Кляймекс (США), Актюз (СССР) и др. Необходимо отметить, что в месторождениях, связанных с вулканизмом, особенно широко и отчетливо проявляются этапы минерализации, разделяющиеся между собой теми или иными проявлениями магматической активности, например экструзиями, дайками и т. д.

4. Вопрос о стадийности минерализации и полиасцендентной зональности получил широкое освещение на данной конференции. Однако некоторые аспекты его требуют дальнейшей разработки. Во-первых, в настоящее время нельзя сводить вопрос только к тектоническим разрывам, к их пульсационному открытию и заполнению продуктами гидротерм или только к последовательности формирования минеральных ассоциаций. Такое изучение рудных месторождений превращается в шаблонное выделение стадий без учета относительной длительности их и изменения геологических и физико-химических условий. Необходимо учитывать и изучать структуры не только тектонические, но и магматические и не только интрузивных массивов, но также малых субвулканических интрузий, экструзивов и разнообразных эффузивно-интрузивных и вулканических комплексов.

С формированием таких комплексов, как известно, связаны структуры центрального типа — кольцевые, конические, радиальные внутрижерловые и внежерловые, а также структуры прикальдерного обрушения. Формирование

структур этого типа, которые пока изучены слабо, вносит свои осложнения в ход процесса минерализации и проявление стадийности и гипогенной зональности. В этой связи нельзя не обратить внимание на нередко встречающиеся в лавобрекчиях обломки руд или рудокласты, отражающие собой этапы формирования месторождений, разделенные периодами вулканических извержений, вовлекающих рудный материал (Гай, Озерное и др. на Урале в СССР).

*Институт стали и сплавов
Москва*

Литература

- Котляр, В. Н. (1960): Экструзивы, эффузивы, оруденение. — Изв. высш. учебн. зав., № 9.
— (1963): О новом направлении в изучении рудных месторождений. — Разв. и охр. недр, № 8.

О РОЛИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ В ВОЗНИКНОВЕНИИ ЗОНАЛЬНОСТИ РУДНЫХ ТЕЛ

А. А. КУДЕНКО, СССР¹

THE ROLE OF GEOLOGICAL TIME IN THE ORIGIN OF ORE BODIES

A. A. KUDENKO, U.S.S.R.

При изучении внутреннего строения рудных тел установлено, что некоторые из них более однородны, а другие имеют более или менее ясно выраженную зональность.

По нашему мнению, основанному на изучении полиметаллических месторождений Южного и Центрального Казахстана, при прочих равных условиях, важнейшим фактором возникновения зональности является продолжительность и прерывистость формирования рудных тел. Значение прерывистости в рудообразовании было убедительно проиллюстрировано в докладе Шнейдера-Щербины (Schneider - Scherbina 1965) на настоящем симпозиуме. Остановимся на значении продолжительности формирования рудных тел вообще.

В принципе можно выделить рудные тела, сформировавшиеся в течение относительно короткого отрезка времени, которые мы предлагаем называть бревиоригенными, и, рудные тела, сформировавшиеся продолжительное время — лоноригенные.

В случае бревиоригенных рудных тел, формирующихся в условиях резкого выравнивания термодинамических потенциалов, условия для распределения рудных компонентов по отдельным зонам неблагоприятны. Рудоносные растворы в этих случаях быстро уходят за пределы зоны оруденения и кислотно-основная эволюция растворов, которая как показано Коржинским (1955), играет главную роль в гидротермальных процессах, происходит в быстром темпе. Этот процесс можно сравнить с процессом закалки раскаленного металла. В этих условиях, таким образом, проявляется только зональность отложения и она, как правило, будет моноасцендентной. Однако, при соответствующих тектонических условиях может возникнуть и типичная полиасцендентная зональность.

Бревиоригенные рудные тела характерны, как правило, для наложенных месторождений, источником растворов для которых являются глубоко залегающие геолого-структурные комплексы. Они могут слагать, однако, и синхронные месторождения, но только те, которые обязаны своим возникновением

¹ Зачитано на заседании.

быстро протекающим геологическим процессам, например, вулканизму (трубки взрыва), заполнение крупных полостей и т. д.

Лоноригенные рудные тела формируются, наоборот, в условиях длительного существования высоких термодинамических уровней, благоприятных для мобилизации рудного вещества, его перераспределения и установления равновесных систем.

При формировании рудных тел подобного типа большое значение приобретают диффузионные явления, причем не только диффузия ионов в жидкой среде, но главным образом, диффузия в твердом состоянии или смешанный ионно-электронный перенос вещества рудных минералов.

Благодаря этим явлениям исчезает эмульсионная вкрапленность одних минералов в других, исчезают структуры распада твердых растворов, за счет экстракции элементов примесей происходит закономерное их распределение в пространстве. Последнее явление, например, как было показано Щербиной (1963), играет большую роль в распределении железа в сфалеритах.

Как показывает изучение термограмм сложных сульфидов они возникают часто именно путем диффузии в твердом состоянии. Подробно эти процессы рассматриваются в ряде работ, в частности в работах Борхерта (Borchert 1934), Гилла (Gill 1960), Ольшанского (1958) и др. Для нас важно здесь установить, что они ведут к образованию своеобразной зональности упорядочения, отличающейся от предложенных Кутиной (Kutina 1965) зональностей моноасцендентной и полиасцендентной. По нашему мнению многие черты этого типа зональности характерны для фрейбергского рудного поля, которое было очень детально охарактеризовано Бауманном (Baumann 1965) на настоящем симпозиуме.

Изучая этот тип зональности (зональность упорядочения) и учитывая, что этот процесс подчиняется определенному математическому закону, приведенному в опубликованной в трудах симпозиума работе Лаффита (Laffite 1963), можно довольно точно установить продолжительность формирования конкретных рудных тел и месторождений в целом.

В заключение я хочу поддержать высказанную здесь Поубой (Pouba 1965) мысль о том, что не должно быть штампованных универсальных схем для расшифровки условий рудообразования, а необходимо решать их в каждом конкретном случае с учетом геологических особенностей того или иного месторождения.

*Казахский научно-исследовательский
институт минерального сырья
Алма-Ата*

Литература

- Коржинский, Д. С. (1955): Очерк метасоматических процессов. Изд. Акад. наук СССР.
- Ольшанский, Я. И. - Иваненко, В. В. (1958): Механизм переноса веществ при образовании гидротермальных месторождений сульфидов. — Труды ИГЕМ, вып. 16.
- Щербина, В. В. - Якубович, К. И. (1963): Границы изоморфной смешимости в зависимости от генетических условий. — Сб. „Химия земной коры“, Изд. АН СССР.
- Baumann, L. (1965): On the zonal distribution of mineralization in the ore veins of Freiberg ore district. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.
- Borchert, H. (1934): Über Entmichungen im System Cu—Fe—S und ihre Bedeutung als geologisches Thermometer. *Chemie der Erde*, 9.
- Gill, J. E. (1960): Solid diffusion of sulphides and ore formation. — Report of the Twenty-first session norden, International geological congress, part XXVI.
- Kutina, J. (1965): The concept of monoascendent and polyascendent zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.
- Laffite, P. (1963): Mécanisme et durée de la formation des dépôts filoniens (Régime thermique — rôle de la pression — le coeficient de diffusion thermique en géochronologie). — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 438—445.
- Pouba, Z. (1965): On some causes of the repetition of mineralization in ore regions and ore deposits of the Czech massif. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.
- Schneider-Scherbina, A. (1965): Time and space paragenetic sequence in hypogene ore deposits in Bolivia. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.

ON THE PROBLEMS OF HYPOGENE ZONING OF CERTAIN ORE DEPOSITS IN CHINA

KUO WEN-KUEI, CHINA¹

О ПРОБЛЕМАХ ГИПОГЕННОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕННЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В КИТАЕ

КУО ВЕН-КУЕЙ, КИТАЙ

The ancient Chinese people through practice in mining have been able to recognize the zonal distribution of certain metals in ore deposits even more than two-thousand years ago. The experiential concept of zoning has since then been applied in guiding mineral prospecting and mining. Some of these experiences are recorded in the classical literature of "Guan-Tze".

Since the liberation of China, with the great progress in industry and agriculture, a large number of ore deposits have been explored and studied. As a consequence of these activities geological data regarding zoning in ore deposition have been accumulated to such an extent as to enable the writer to review the problems of zoning in the following manner.

Concerning the genesis and the mechanism of zoning, different authors have from different points of view and depending on their observations and materials worked out different hypotheses. Among them the most important are the following: Geo-isothermal zoning (Emmons 1936), pulsation zoning (V. I. Smirnov 1960), infiltration zoning (Korzhiński 1951), deposition zoning in ore body (Bilibin 1951), monoascendent and polyascendent zoning (Kutina 1957), ionization zoning (Szadeczky - Kardoss 1957) and zoning of stability of predominantly covalent complexes + 2 metals (Barnes 1962) etc. The problems have been approached from two different angles independently. The one views from the internal factors of the problems i.e., the nature of the solution, emphasized in studying the characters, variations and conditions of the deposition of ore minerals, the other approaches from the external factors, laying on the study of the tectonic control of mineralization. During the course of mineral deposition, however, the external and the internal factors are actually intimately related and affect each other. Aware of the relation as stated above, the writer tries to tackle the problems of hypogene zoning by a comprehensive and comparative study of the characteristics of structure, country rocks, degree of metamorphism and alteration, stages of mineralization and ore formations

¹ Delivered at the session.

in four different kinds of ore deposits in China. These are iron-copper, tin, polymetallic and tungsten deposits respectively, of which the first three belong to the skarn type in a broad sense, while the fourth is of vein type.

Geological Characteristics of the Zonal Deposits

These four deposits are closely related in space, if not in genesis, with intrusive bodies of intermediate to acidic character. The main metallizations occur directly after the emplacement of the related intrusive bodies and nearly attain an accomplishment before the intrusion of later dike rocks, such as aplite, pegmatite, lamprophyre etc. From the beginning to the end, the mineralizations proceed fairly persistently yet intermittently along a certain direction related to respective regional geological characteristics. As a result of the deposition, the ore formations vary in character from the centre of mineralizations outwards and upwards and thus give rise to phenomena of zoning.

The mineralization of each of the four deposits under study is attributed to a single mineralogenic period. In the whole course of mineralizations, the gangue of the ore minerals crystallized progressively from the mineralizing solution and changed in character from pneumato-hypothermal to meso-epithermal stages. Based on the kinds and quantities of predominant minerals formed in different stages the depositional sequence of the four deposits in question may be outlined in four stages as follows:

1. Silicate (MSiO) stage: The postmagmatic mineralizations of the four deposits start from the crystallization of anhydrous silicate minerals, such as garnet and diopside in skarn and feldspar in the wall-rock alteration of veins, presumably as a result of metasomatism. Later on or further away from the intrusive bodies, hydrous silicates as tourmaline, tremolite, epidote, and micas begin to appear, but are less in amount. This stage is, therefore, characterized by anhydrous silicate minerals. During the later part of this stage, when the hydrous silicate minerals are precipitating, a few of the oxide minerals begin to separate out from the solution, then crystallize gradually in an increasing amount. Thus, the silicate stage merges into the next oxide stage.

2. Oxide (MO) stage: Oxide minerals formed in this stage include metallic oxides (MO) and those with metallic acid radicals (AMO). Metallic oxide minerals are magnetite, hematite, and cassiterite, while those belonging to metallic acid radicals are wolframite and scheelite. Of iron oxides, other than magnetite and hematite, there are martite and mushketovite which occur in similar deposits elsewhere in China. The depositional sequences of iron oxides in different deposits are not alike. Some appear as magnetite → martite → hematite, others are hematite → mushketovite. In all the four deposits the beginning of crystallization of metallic oxide minerals is earlier than that of minerals with metallic acid radicals. The formation of magnetite is usually earlier than that of wolframite and scheelite, while the

formation of cassiterite is in some case earlier and in another case later than that of tungsten-bearing minerals. It seems that the deposition of cassiterite lasts rather a long period. At the late stage of the formation of minerals with metallic acid radicals some of the early sulfide minerals, such as molybdenite, begin to crystallize. The oxide stage gradually transforms to the next sulphide stage.

3. Sulphide (MS) stage: There are many kinds of sulphide minerals in the four deposits under study. The ores in iron-copper and the polymetallic deposits are

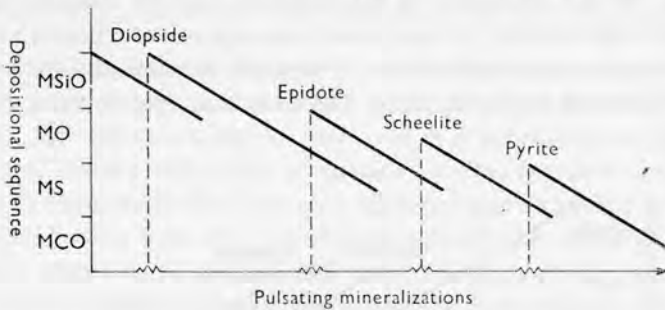


Fig. 1. Relation of depositional sequence and pulsating mineralizations in an iron-copper deposit

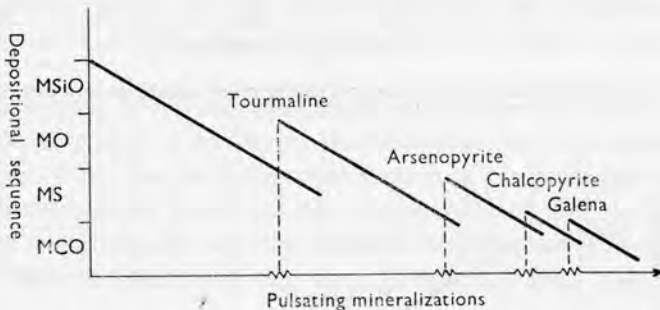


Fig. 2. Relation of depositional sequence and pulsating mineralizations in a tin deposit

dominantly composed of sulphides. According to the number of metals present in the compounds, the sulphide minerals in question may be attributed to simple sulphides (MS) and complex sulphides (AMS). Some of the simple sulphides are deposited earlier and called early simple sulphides. They are represented by molybdenite, bismuthinite, pyrrhotite and marmatite etc. Others such as galena and sphalerite, usually separate later and are called late simple sulphides. The special simple sulphide mineral pyrite, with complex sulphur ion $(S_2)^{2-}$ instead of sulphur ion S^{2-} in its composition, is sometimes earlier and sometimes later than pyrrhotite. The complex sulphides are represented by chalcopyrite and stannite which are usually later than the early simple sulphides. Frequently associated with the sulphide minerals are hydrous silicates, such as muscovite, sericite, serpentine and chlorite. During the

late sulphide stage carbonate minerals often appear. It gradually merges into the carbonate stage.

4. Carbonate (MCO) stage: This stage is characterized by the predominant deposition of minerals with non-metallic acid radicals which include carbonates (siderite, dolomite, calcite) and sulphate minerals (barite and gypsum). Common associated minerals are chlorites of hydrous silicate group.

From the early to the final stages the mineralizations of the four deposits persist intermittently, yet not absolutely in a continuous manner. Between the stages or within a single stage there are, in most cases, interruptions of repeated minor tectonic activities resulting in new fissures which, in turn, are subsequently filled up with later deposition of different ore formations. The facts that epidote veins or cassiterite-

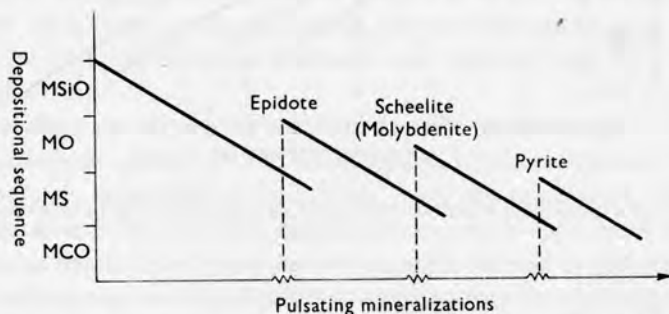


Fig. 3. Relation of depositional sequence and pulsating mineralizations in a polymetallic deposit

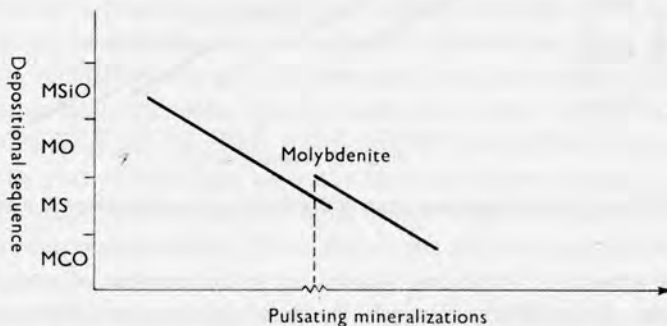
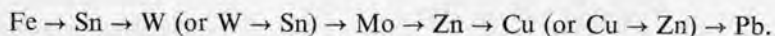


Fig. 4. Relation of depositional sequence and pulsating mineralizations in a tungsten deposit

tourmaline-sulphide veins cut the skarn rocks or magnetite ore bodies, and quartz-chalcopyrite or quartz-pyrite veins fill up the fissures of massive pyrrhotite and magnetite ores, or skarn and igneous rocks in the three skarn deposits reveal that the leading minerals of later pulsating deposition are lower in position in the above depositional sequence (figs. 1, 2, 3, 4). Such major interruption as to bring about a second stage of skarn formation has not yet been observed. Therefore, the ore-

forming processes of the mentioned four deposits are all due to the result of mineralizations attributing to a single mineralogenic period. In other words, a complete mineralogenic period is composed of intermittent yet persistent mineralizations.

The sequence of deposition of the chief useful metallic minerals in these deposits shows the succession of separation of the metallic elements from the solution as follows:



The mineralizations of the skarn deposits in the silicate stage are of metasomatic character and restricted to the contact zones of the intrusive bodies. Passing into the oxide stage, the mineralizations of magnetite and scheelite take place mainly in the exomorphic skarns, while those of quartz-cassiterite formation retreat to the marginal phase of intrusive bodies. From the sulphide stage onwards the mineralization effects extend farther from the contact both inwards and outwards. The fronts of sulphide mineralizations in polymetallic deposits keep progress outwards along the fracture of faults. In the other two skarn deposits they progress outwards first, then retreat inwards to the contact zones or even to the internal part of the intrusive bodies and finally progress again outwards to those places where the unmetamorphosed limestone phase exists. As a result, the distribution of ore formations gives rise to the appearances of normal zoning with the contact as centre of mineralization (figs. 5, 6, 7).

The mineralizations of the tungsten deposit of vein type are, for the most part, restricted within the granite body. During the oxide stage they are concentrated on the upper reaches of the veins with the crystallization of cassiterite first and of wolframite later in the fissures and with the greisenization of wall rocks along the fissures. Turning to the sulphide stage the centre of the deposition gradually migrates downwards to the lower reaches of the veins. Therefore, a faint inverse zoning is formed (fig. 8).

The above four figures 5, 6, 7 and 8 reveal that the gradient of variation of ore formations decreases in accordance with the depositional stages. In the early period of mineralization, i.e. from the silicate stage to the early simple sulphide stage, the gradient is steeper than that in the later period of mineralization.

All the evidently zoned ore bodies or deposits occurring in or close to the fissures indicate that hypogene zoning is intimately related to tectonic fracturing. The characters of zoning are, to some extent, affected by the nature and the extension of fissures. In such fissures persisting further from the centre of mineralization as faults, inter-layered displacements and joints observed in the skarn deposits, prominent zones are formed. The repeated breaking up of faults in the polymetallic deposit brings forth a progressive normal zoning. The mineralization in those enclosed fissures of tensional character with limited extension tungsten deposit, on the contrary, gives rise to an inverse zoning.

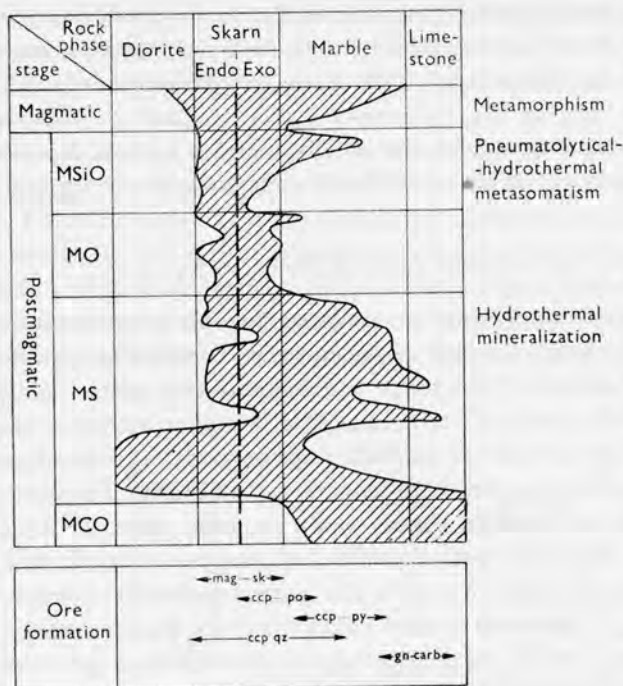


Fig. 5. Sketch of the variation of mineralizations and the distribution of ore formations in an iron-copper deposit

The decrease in the effect of metamorphism and alteration from the igneous bodies outwards is, in most cases, well reflected in the formation of mineralogenic zoning. Directly in contact with the igneous rocks are massive metasomatic skarn rocks which give way outwards to marble. The latter, in turn, gives way outwards finally to limestone or dolomite. In two of the skarn deposits the ores in the skarnized zone are characterized by oxides and early sulphides; in the marble zone chiefly sulphides; and in unmetamorphosed limestone or dolomite, carbonates and sulphates in addition to sulphides. In the vein deposit the ores in the upper reaches of the veins with wall rocks remarkably greisenized are predominantly made of oxides, while in the lower

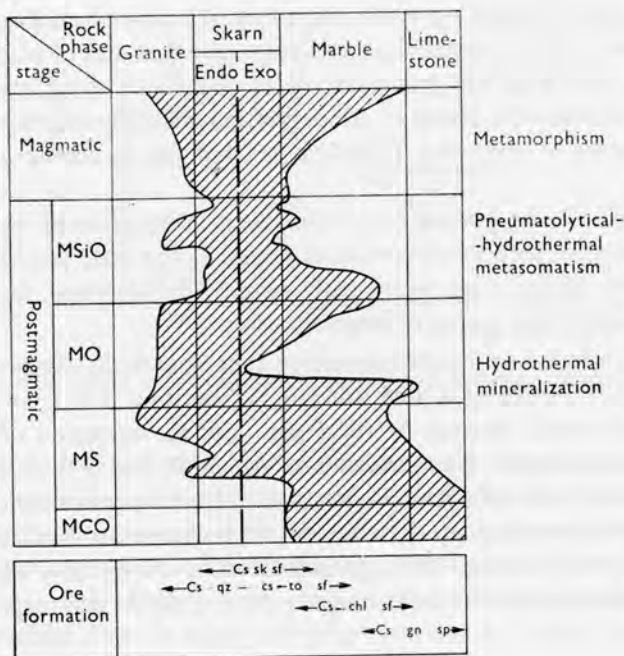


Fig. 6. Sketch of the variation of mineralizations and the distribution of ore formations in a tin deposit

Fig. 7. Sketch of the variation of mineralizations and distribution of ore formations in a polymetallic deposit

reaches with wall rocks feldspatized the content of ores increases in amount in the sulphides and carbonates. Therefore, the geological circumstance which brings about the variation in metamorphism and alteration seems to have, to some extent, parallel effect on the later mineralization.

Apart from the external circumstance the internal factor, such as the nature of solution, seems also to have influence on the distribution of oxide ores. In the above-stated two skarn deposits with oxide ores restricted only in the skarn zones, little or no fluorite and tourmaline have been recorded. But in the tin deposit the oxide ore mineral cassiterite is scattered all over the ore bodies or deposit from the centre to the fringe, only locally enriched in those shoots where tourmaline and fluorite flourish. Such fluorine- and boron-bearing minerals in as-

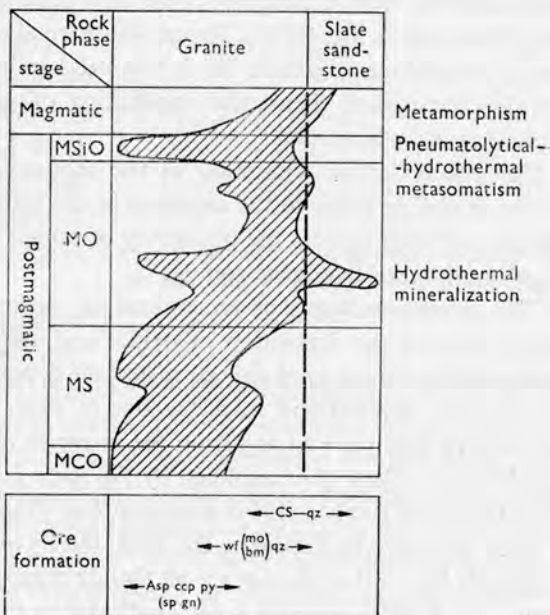
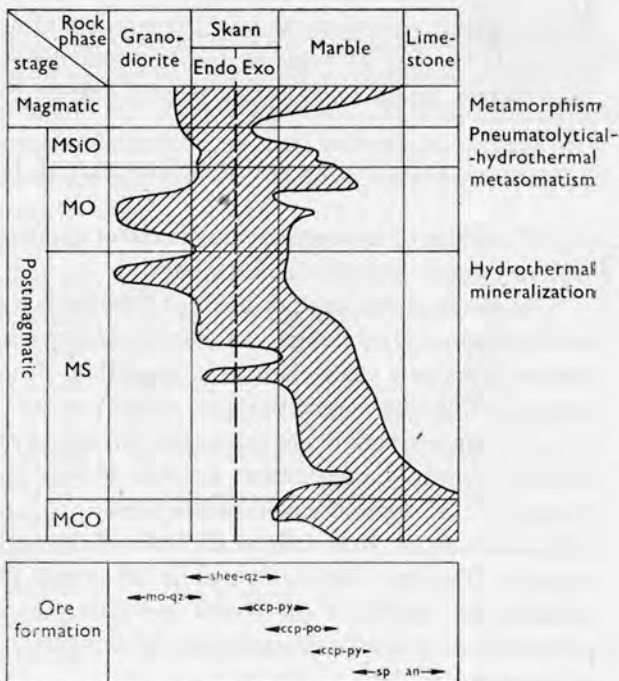


Fig. 8. Sketch of variation of mineralizations and distribution of ore formations in a tungsten deposit

sociation with cassiterite and wolframite are also present in a larger amount in the upper reaches of veins in the tungsten deposit. These facts reveal that the mineralizers, fluorine and boron, play a definite role in the formation of zoning.

Discussion on the Genesis of Hypogene Zoning

The origin of hypogene zoning is rather complex and cannot be fully interpreted with any single hypothesis cited above.

As stated above, each of the four deposits is a result of intermittently persistent mineralizations attributing to a single mineralogenic period. Every breaking up of the fissures gives new channels for the migration of ore solutions resulting in new ore formations. In this respect, structure controls mineralization. But the leading minerals (those of highest rank in depositional sequence) of each later pulsating mineralization brought about by intermittent tectonic activity is, without exception, in a lower position in the depositional sequence (figs. 1, 2, 3, 4). The development of pulsating mineralization, in turn follows the rule of the depositional sequence of dominant minerals. This rule also holds true in the typical pulsating zoned ore bodies of the Lifudzin tin deposit in the Soviet Far East. Therefore, the depositional sequence of dominant minerals seems to be the fundamental controlling factor in the formation of hypogene zoning.

The gradient of variation in ore formations near the intrusive bodies formed in the early mineralogenic period is steeper. This is in accordance not only with the change of degree of thermometamorphism expressed by the variation of the nature of metamorphic rocks, but also with the theoretical curves calculated by Schneiderhöhn (1934) and Jones (1934). The geo-isothermal rule holds good here in the zoning of early mineralogenic period but is not valid in explaining the zoning of the late mineralogenic period. Thus, the application of geo-isothermal theory should be restricted to a certain realm.

The succession of separation of the economic metals from the mineralizing solution in similar order to the sequence of the stability of certain metals calculated by Barnes (1962) renders the possibility of taking the stability factor as a function in the formation of hypogene zoning.

The successive stages of mineralization, beginning with the crystallization of silicates through the deposition of oxides and sulphides and ending chiefly in the formation of carbonates not only consist of the depositional sequence of postmagmatic mineralogenic development in the course of time, but also represent the common succession of hypogene zoning from the intrusive body outwards in spatial arrangement. This is evidently exemplified by the three deposits of skarn type under study and in favour of Park's (1955) argument that "the depth-temperature classification of ores as proposed by Lindgren, the zonal theory of ore deposits and the paragenesis of minerals (mineral sequence) are all closely related expressions of the same phenomenon. . .". Park's argument is not applicable to the interpretation of inverse zoning

expressed in the tungsten deposit of vein type under discussion. Szadeczky - Kardoss has pointed out " . . . the sequence of an increasing ionization represents, at the same time, a sequence of decreasing optimum depth of crystallization". In his list of degrees of ionization it appears that the mineral assemblages vary with depth. Oxiphil with less utophil minerals predominate in the interval of small depth; sulphophil with less autophil minerals in the interval of medium depth; and oxiphil again, in the interval of great depth (Szadeczky - Kardoss 1957). The vertical distribution of mineral assemblages is quite similar to that observed in the three deposits of skarn type in China.

As to the origin of oxygen of the oxide minerals in great depth, there are various hypotheses of which the most acceptable suppose oxygen coming from: 1. magmatic water vapour, or 2. carbon dioxide emanated from carbonate rocks during contact metamorphism. In the skarn deposits carbon dioxide might have taken part in the reaction, but the intimate association of a large amount of various hydrous silicates, with the oxides - magnetite and cassiterite etc., reveals the presence of water vapour. In addition, the vein deposit is void of carbonate rocks, yet there was enough oxygen to combine with Sn and W in the formation of cassiterite and wolframite. The hypothesis that oxygen in great depth comes chiefly from magma seems to be more plausible.

In the second stage of mineralization sulphur probably played an important role in the formation of sulphide. Oxygen and sulphur were probably two of the main internal components in affecting the development of hypogene zoning. Basing upon the fact of variation of oxides and sulphides in the depositional sequence and hypogene zoning as stated above, the writer attempts to make out a preliminary list showing the variation of the comparative content of oxygen and sulphur in solution at different stages of mineralization (fig. 9) to interpret the whole process of mineralization.

During the later stage of the crystallization of anhydrous silicates oxygen ions in the mineralizing solution increase gradually. At first, they take part in the hydrous

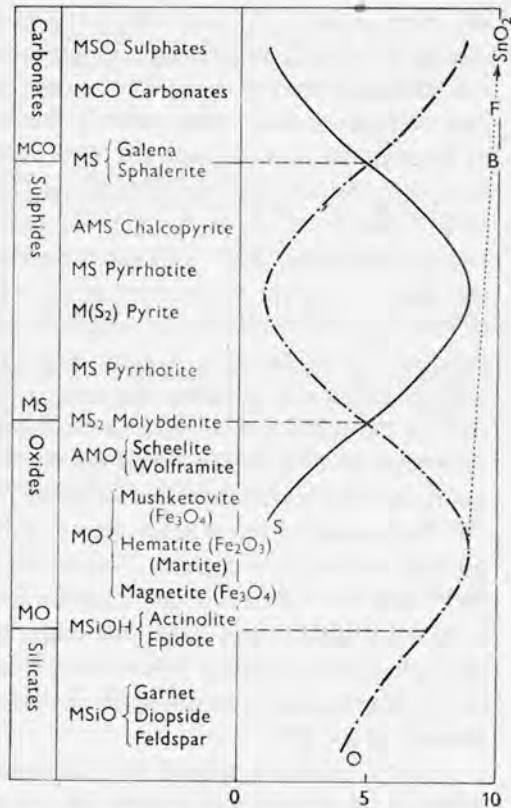


Fig. 9. Variation of comparative content of oxygen and sulphur in different stages of mineralization

silicates, and then bring Fe^{2+} ions partially oxidized to Fe^{3+} ions which crystallize as magnetite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$). A continuous increase of O^{2-} ions in solution will make all Fe^{2+} transform to Fe^{3+} and precipitated as hematite (Fe_2O_3). At the same time, the crystals of magnetite already deposited are able to be replaced by martite (Fe_2O_3), and O^{2-} ions combine with Sn^{4+} ions to form cassiterite if enough Sn^{4+} ions are present in the solution. As the temperature decreases, S^{2-} ions in the solution gradually increase and O^{2-} ions will decrease relatively. At this stage, the comparative content of oxygen and sulphur in the solution is like that at the early oxide stage, but the temperature is lower. Under such conditions, minerals of Fe_3O_4 composition may be again formed either directly from the solution or through the replacement of hematite by mushketovite (Fe_3O_4). Later on, minerals with metallic acid radical and sulphides will be precipitated successively. Gradual increase in the content of S^{2-} ions gives rise to a condition bringing S^{2-} to complex ions $(\text{S}_2)^{2-}$, which in combination with Fe^{2+} ions will form disulphide pyrite (FeS_2). While the mineralizing solution ascends to such a position where oxygen of the ground surface begins to take part in reaction, the comparative content of sulphur ions will relatively decrease. Those complex sulphur ions $(\text{S}_2)^{2-}$ change again to sulphur ions S^{2-} . Monometallic and complex sulphides will be precipitated successively. Ascending further, the solution will attain an oxidizing condition (content of O^{2-} predominates over that of S^{2-}), under which the carbonates and the sulphates will be formed, following the separation of late sulphides.

In the case of the solution rich in mineralizers - boron and fluorine as in the tin and the tungsten deposits, boron and fluorine would combine with the ions of Sn^{4+} and W^{4+} to form such complex compounds as SnF_4 and WF_6 etc. At the pneumatohydrothermal stage they might be carried by the mineralizers in a soluble state along the persistent fissures to distant places. In the course of migration they could be precipitated as cassiterite and wolframite in the presence of a considerable amount of oxygen.

In the enclosed fissures the pneumatolytic portion of the solution would be gathered up to the upper reaches, while the liquid portion is left in the lower reaches of the fissures. This will result in the differentiation of gaseous and liquid solutions which may give rise to inverse zoning.

Finally, it must be pointed out that the idea of contradiction of oxygen and sulphur in the mineralizing solution is a hypothesis tentatively applied to explain the phenomena of zoned geological fact. There are still many theoretical problems open to discussion.

*Academy of Geological Science
Ministry of Geology
Peking*

References

- Barnes, H. L. (1962): Mechanism of mineral zoning. — *Econ. Geol.* 57, 30—37.
- Bilibin, Yu. A. [Билибин, Ю. А.] (1951): К вопросу о вертикальной зональности рудных месторождений. — *Зап. Всесоюз. минерал. общ.* 80, 81—87. (On the question of vertical zoning in ore deposits. — *Zap. Vsesoyuz. mineral. obshch.*)
- Emmons, W. H. (1936): Hypogene zoning in metalliferous lodes. — *Int. geol. Congr.*, XVI. Session 1, 417—432.
- Jones, R. H. B. (1934): Temperature relations to ore deposition. — *Econ. Geol.* 29, No. 8.
- Korzhinskii, D. S. [Коржинский, Д. С.] (1951): Инфильтрационная метасоматическая зональность и образования жил. — *Изв. Акад. наук СССР (Сер. геол.)* № 6, 64—86. (Infiltration metasomatic zoning and the formation of veins. — *Izv. Akad. nauk SSSR, ser. geol.*)
- Kutina, J. (1957): The zonal theory of ore deposits. — *Econ. Geol.* 52, 316—319.
- Park, Ch. F., Jr. (1955): The zonal theory of ore deposits. — *Econ. Geol.* 50th Ann. Vol., 226—248.
- Schneiderhöhn, H. (1934): Time-temperature curve in relation to mineral association in cooling intrusions. — *Econ. Geol.* 29, No. 5.
- Smirnov, V. I. (1960): Types of hypogene zonality of hydrothermal ore bodies. — *Int. geol. Congr.*, XXI. Session 16, 181—191.
- Smirnov, S. S. [Смирнов, С. С.] (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — *Изв. Акад. наук СССР (Сер. геол.)* № 6. (On the question of zoning in ore deposits. — *Izv. Akad. nauk SSSR, Ser. geol.*)
- Szadeczky-Kardoss, E. (1957): On the determination of depth of crystallization of igneous rocks and magmatic ore deposits. — *Acta geol. Acad. Sci. Hung.* tom 4, Fas. 3—4.

О ПРИЧИНАХ РЕГИОНАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

А. А. МАЛАХОВ, СССР

THE CAUSES OF REGIONAL ZONING

A. A. MALAKHOV, U.S.S.R.

Здесь рассматривались с различных позиций разные типы зональностей от региональной до зональностей в пределах рудных месторождений. В меньшей степени докладчики касались причин, вызвавших эти зональности.

На зависимость поясового размещения металлов в пределах геосинклинальных систем и поясов от истории развития последних указывали С. С. Смирнов, Билибин, В. И. Смирнов и др. Подтверждением теоретических представлений В. И. Смирнова о причинах, вызвавших зональное распределение металлов в пределах этих геологических единиц, является зональность Балкано-Анатolianского участка Альпийской геосинклинали (Малахов 1962). Зональное распределение вещества в постмагматических месторождениях согласно представлениям: Эммонса (Emmons 1924, 1927) — обусловлено степенью растворимости химических соединений, зависимой от температуры этих растворов; С. С. Смирнова (1937) — зависит от изменения металлоносного очага и пульсирующего характера выделений рудоносных эманаций; Королева (1938) — определяется взаимодействием развития деформаций горных пород во времени и пространстве с последовательным отложением минералов из гидротермальных растворов; Коржинского (1942) — может произойти в результате различной геохимической подвижности элементов.

По нашему мнению важное, а иногда основное, значение на формирование зональностей оказывает геологическая среда. При выявлении закономерностей распределения рудных формаций в пределах металлогенических зон и, особенно, размещения зональностей в рудных полях и месторождениях часто закономерная смена парагенетических минеральных ассоциаций и изменение содержания отдельных химических элементов в пространстве, в основном, определяется взаимодействием химизма постмагматических растворов, составом и физико-химическими свойствами горных пород.

Рассматривая с этих позиций особенности фациальной зональности или зональности отложения (В. И. Смирнов) или моноасцендентной (Кутина) можно выделить следующие основные типы постмагматических зональностей в зависимости от активного воздействия среды на гидротермальные рудоносные растворы: 1. нормальная вертикальная зональность отложения или истинно эндогенно-гидротермальная; 2. вертикальная (горизонтальная) зональ-

ность, зависящая от выщелачивания вещества вмещающей среды, его переноса и переотложения; 3. поперечная зональность взаимодействия вмещающих пород с минерализованными водами или гидротермально-метасоматическая.

Первый тип характерен при распределении вещества в мощных однородных химически инертных и мало активных геологических образованиях. Представление о различной реакционной способности вмещающих пород дано в работах Шербины (1963) и Рундквиста (1963). Примеры эндогенной зональности многочисленны, к ним относятся многие свинцово-цинковые, полиметаллические жилы, характеризующиеся закономерным количественным изменением по вертикали металлических компонентов.

Второй тип характерен для многих высокотемпературных рудных формаций, образовавшихся в гранитоидах и близких по составу породах. Примерами являются: вертикальная зональность оловорудных грейзенов (Беус 1963 и др.), метасоматических месторождений в т. ч. бороносных скарнов (Маракушев 1963), смена вверх по простиранию кварц-турмалиновых жил кварц-хлорит-касситеритовыми, связанная с выщелачиванием и переотложением выше Si, Al, Fe (Еловских 1963), Хинганского оловорудного месторождения (Ицксон 1963) и многих других. Примеры образования вертикальных зональностей, зависящих от смены химизма вмещающих пород также многочисленны. Сюда относится зональность Синтабской интрузии в Средней Азии (Хамрабаев 1963), зональность некоторых свинцово-цинковых жил Маданского месторождения (Доков - Попов 1963) и др.

Третий тип зональностей широко развит среди постмагматических месторождений всех температурных диапазонов. Сюда относится поперечная зональность некоторых скарнов, грейзенов, гидротермальных жил, околорудная зональность вмещающих пород.

Из изложенного следует, что зональность отложения является во многих случаях не первично-эндогенной зональностью, но зональностью связанной с воздействием других факторов в т. ч. и химизма и физических свойств вмещающей среды, т. е. может быть эндогенной и гибридной. Необходимо разработать систематику зональностей с учетом вышеизложенного.

*Институт геологии АН УзССР
Ташкент*

Литература

- Беус, А. А. (1963): Об эволюции химического состава высокотемпературных постмагматических растворов. — Сб. „Проблемы постмагм. рудообр.“ 1, 276—281.
- Доков, Р. Д. - Попов, А. Г. (1963): О некоторых особенностях зональности размещения минеральных ассоциаций в Маданском рудном районе. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 81—86.

- Еловских, В. В. (1963): Особенности проявления первичной зональности минерализации в Дербек-Нельгехинской оловорудной зоне восточной Якутии. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 154—159.
- Коржинский, Д. С. (1942): Понятие о геохимической подвижности элементов. — Зап. Всесоюз. минерал. общ., ч. 71, № 3—4.
- Королев, А. В. (1938): Повторные разрывы в трещинных рудных жилах. — Сов. геол., № 8—9.
- (1949): Зависимость зональности оруденения от последовательности развития структур рудных месторождений. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 1, 66—78.
- Маракушев, А. А. (1963): Инфильтрационная зональность магнетитово-боратового оруденения и условия ее образования. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 258—263.
- Малахов, А. А. (1962): Строение, магматизм и гипогенная металлогения Балкано-Анатолийского участка Альпийской геосинклинали. — Сб. „Закономерн. размещ. полезн. ископ.“, т. 5, Изд. Акад. наук СССР.
- Рундквист, Д. В. (1963): О влиянии химического состава вмещающих и подстилающих пород на развитие эндогенной минерализации. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 584—588.
- Смирнов, С. С. (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 6.
- Хамрабаев, И. Х. (1963): Первичная зональность на некоторых высокотемпературных месторождениях Средней Азии и возможные причины этого явления. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 166—173.
- Щербина, В. В. (1963): К вопросу о зональности рудных месторождений (факторы влияющие на зональность отложения). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 264—266.
- Emmons, W. H. (1924): Primary downward changes in ore deposits. — Trans. Amer. Inst. Mining and Metall. Eng. 70, 964—992.
- (1927): Relations of metalliferous lode system to igneous intrusives. — Trans. Amer. Inst. Mining and Metall. Eng. 74, 29—70.

О ЗОНАЛЬНОСТИ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Г. А. МЕЛЬНИКОВ, СССР

ZONING OF TIN DEPOSITS

G. A. MEL'NIKOV, U.S.S.R.

В связи с дискуссией о зональности я приведу пример вертикальной зональности на Хапчерангском месторождении олова в Забайкалье, Зональность прослежена от рудоносного гранитного массива до древней поверхности в период рудоотложения.

Месторождение залегает в осадочной песчано-сланцевой толще перми, прорванной доверхнеюрской гранитной интрузией.

Рудоносные интрузии прослеживаются цепочкой в широтном направлении и приурочиваются к пересечению широтного глубинного разлома зонами повышенной трещиноватости субмеридионального простирания.

В апикальной части рудоносной интрузии имеется оловянно-редкометалльный грейзен, в состав которого входят: кварц, полевые шпаты, мусковит, биотит, топаз, цинвальдит, касситерит, а также литиевые и бериллиевые минералы. Апикальная часть гранитного интрузива является „зоной концентрации постмагматических растворов“. Мощность ее составляет 200—300 м.

По данным Берча и др. (1949) проницаемость расплавленной магмы выше чем проницаемость кристаллических и осадочных пород. Следовательно, породы, вмещающие гранитный массив, явились барьером, задерживающим движение постмагматических растворов.

В интервале между интрузивом и рудным месторождением рудовмещающие трещины и рудные минералы отсутствуют. Миграция постмагматических растворов происходила в условиях высоких температур и давлений по порам, капиллярам и микротрещинам согласно теории Коржинского (1956). Вертикальный интервал зоны переноса составляет 400—800 м.

Жильные трещины на глубоких горизонтах представлены тонкими швами и проводниками. Ближе к поверхности мощность и протяженность жильных трещин постепенно увеличивается. Жилы сопровождаются прожилками и апофизами, образующими штокверки.

В „зоне активного рудоотложения“ наблюдается отчетливая вертикальная зональность: 1. на глубоких горизонтах жилы сложены высокотемпературным кварцем, 2. выше располагаются кварцево-касситеритовые руды с арсенопиритом, затем сульфидно-касситеритовые с пирротинном, пиротом и марказитом,

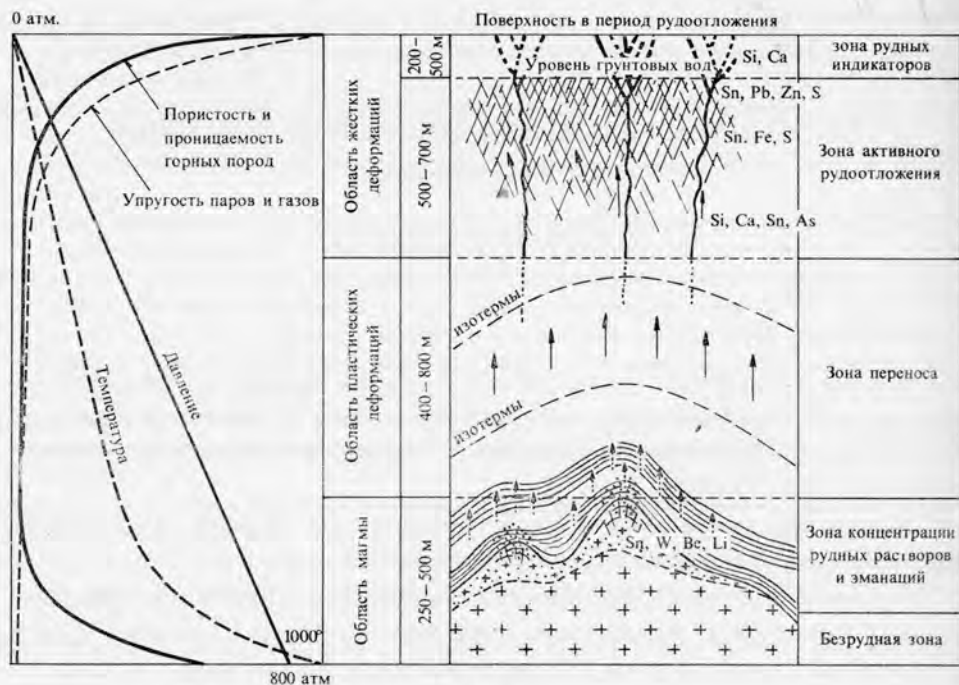


Рис. 1.

3. еще выше находятся галенито-сфалеритовые руды с небольшим количеством касситерита.

Вертикальный интервал „зоны активного рудоотложения“ составляет 500 – 700 м.

Отложение рудных минералов происходило в тектонически ослабленной зоне, в условиях понижения температуры и давления, увеличения поперечного сечения рудовмещающих трещин, уменьшения скорости движения растворов и изменения рН среды.

Над рудным месторождением наблюдается „зона рудных индикаторов“. Жильные трещины выполнены низкотемпературным кварцем, карбонатами и окрашены гидроокислами железа. Касситерит отсутствует, свинец и цинк устанавливаются только химическими и спектральными анализами. Наличие слабых признаков оруденения в „зоне рудных индикаторов“ является критерием для обнаружения рудных жил, не выходящих на дневную поверхность.

Мощность „зоны рудных индикаторов“ определена по глубине эрозионного среза в 200 – 500 м.

Общий вертикальный интервал оруденения на месторождении составляет 1500 – 2000 м.

Не отрицая теории пульсационной зональности С. С. Смирнова, я присоединяюсь к мнению Кутины, что в отдельных случаях рудные эманации

поднимались от магматического очага к поверхности непрерывно, изменяя свой состав в процессе остывания магмы.

Полиасцендентная зональность проявилась в близповерхностных условиях, в результате периодического приоткрывания тектонических трещин и выпадения рудных компонентов из растворов переменного состава.

*Забайкальский научно-исследовательский
институт
Чита*

Литература

- Берч, Ф. Р. - Шерер, Д. Н. - Спайдер, Г. (1949): Справочник для геологов по физическим константам. Москва.
- Коржинский, Д. С. (1956): Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательности реакций при послемагматических процессах. — Гевхимия, № 7.
- Кушнарев, И. П. (1957): Глубина формирования эндогенных месторождений Кураминской структурно-фациальной зоны и роль эрозионного среза в их размещении. — Геол. рудн. месторожд. № 6.

ФАЦИАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ И СВЯЗАННОГО С НИМИ РЕДКОМЕТАЛЬНОГО ОРУДЕНЕНИЯ

А. С. ПАВЛЕНКО - В. И. КОВАЛЕНКО, СССР

FACIES ZONING OF ALKALINE METASOMATIC ROCKS AND ASSOCIATED RARE-METAL MINERALIZATION

A. S. PAVLENKO - V.I. KOVALENKO, U.S.S.R.

В последние годы усилился интерес к изучению зональности метасоматических образований, с целью выяснения физико-химических закономерностей формирования метасоматических пород и руд. Однако подавляющее большинство исследований в этой области посвящено колонкам зон в пределах определенной метасоматической фации, т. е. в пределах комплекса пород, характеризующихся одинаковыми парагенетическими отношениями минералов и возникших, следовательно, при определенных значениях интенсивных факторов состояния минеральных систем. Образование колонок метасоматических зон, как это показано Коржинским, связано с последовательным переходом компонентов из инертного во вполне подвижное состояние по мере усиления метасоматической проработки (Коржинский 1953). Изучение колонок метасоматических зон позволяет устанавливать ряды подвижности компонентов в метасоматических процессах.

В то же время вопросы, касающиеся закономерностей пространственного распределения самых метасоматических фаций и соотношений между ними очень слабо освещены в геологической литературе. Особенно это относится к „химическим“ фациям, состояние которых определяется потенциалами вполне подвижных компонентов (а не температурой или давлением). Тем не менее изучение „фациальной“ зональности метасоматических пород представляет очень большой интерес, поскольку на границах метасоматических фаций нередко происходит накопление рудных компонентов, связанное с принципиальным изменением физико-химических условий. В настоящем сообщении будут рассмотрены некоторые закономерности фациальной зональности алюмосиликатных щелочно-метасоматических пород, с которыми оказываются часто связаны многие типы редкометальных месторождений. Необходимо сразу отметить, что в отличие от глубинных зон, в которых физико-химические условия и соответствующие им фации выдерживаются на значительном протяжении, для гипабиссальных зон, в которых происходит образование щелочных метасоматитов, напротив, характерны значительные градиенты интенсивных параметров и, следовательно, быстрая смена фаций в пространстве. Щелочно-

метасоматические процессы обычно локализуются в разрывных структурах, в крест простираия которых происходит развитие последовательных метасоматических фаций.

Ранее нами была рассчитана диаграмма парагенезисов алюмосиликатных щелочно-метасоматических пород в зависимости от потенциалов щелочей (рис. 1) (Павленко - Коваленко 1961). Не останавливаясь на способе постро-

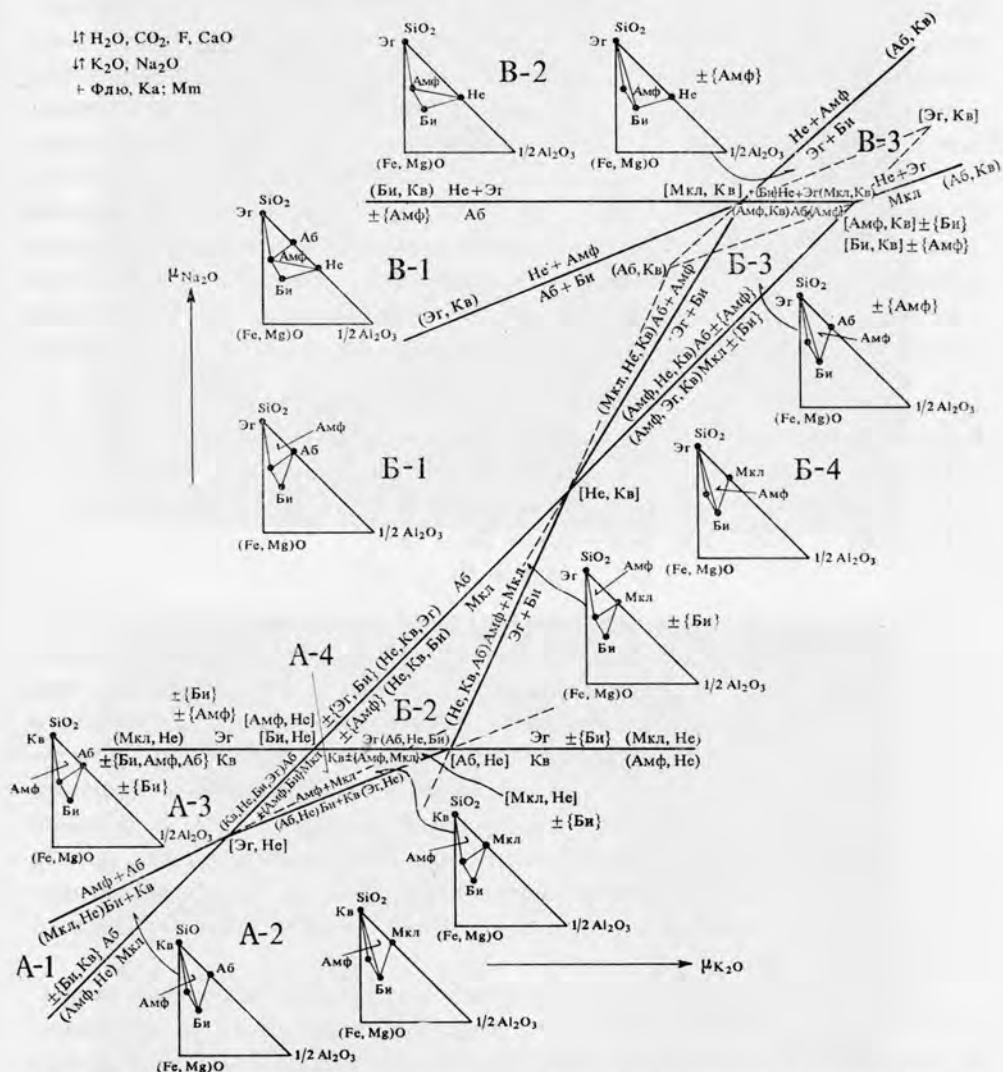


Рис. 1. Диаграмма парагенезисов щелочно-метасоматического комплекса алюмосиликатных пород, обедненных кальцием, в зависимости от химических потенциалов K_2O и Na_2O . В фигурных скобках — символы индифферентных фаз — минералов, в квадратных — символы отсутствующих фаз в невариантных парагенезисах, в круглых — символы отсутствующих фаз в моновариантных парагенезисах

ения и анализе диаграммы укажем только, что она отвечает изохорической метасоматической (открытой) системе из 7 минералов (кварц, калишпат, альбит, нефелин, биотит, щелочной амфибол, эгирин), со следующими факторами равновесия (Коржинский 1947):

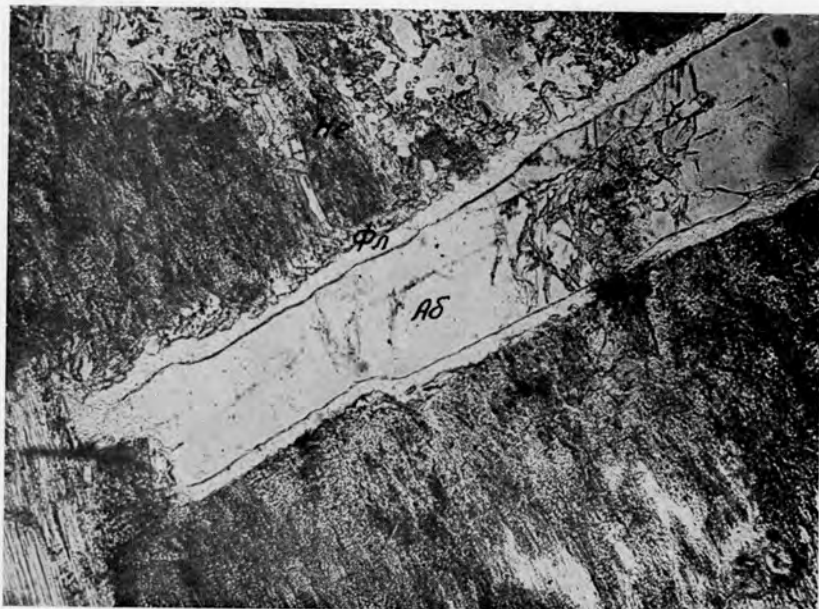
1. Постоянные внешние факторы равновесия: t , μ_{K_2O} , μ_{CO_2} , μ_F , μ_{CaO} . 2. Виртуальные вполне подвижные компоненты: K_2O , Na_2O . 3. Инертные компоненты: избыточные $FeO \cdot Fe_2O_3$ (магнетит); изоморфные $(Mg, Fe)O$; виртуальные — SiO_2 , Al_2O_3 , $(Mg, Fe)O$. В соответствии с наблюдаемыми природными парагенезисами и правилом фаз дивариантным равновесиям в данной системе будут отвечать 3-х минеральные ассоциации и невариантным — 5 минеральные. Кроме того в любом из парагенезисов присутствуют избыточный минерал — магнетит, акцессорные минералы, соответствующие обособленным компонентам TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , ThO_2 , TR_2O_3 и т. п. и могут появляться избыточные, вполне подвижные минералы кальцит или флюорит, компенсирующие изменение объема при метасоматических реакциях. Дивариантные трех — минеральные поля, которые собственно и отвечают метасоматическим фациям щелочности, представлены следующими парагенезисами минералов:

- | | | |
|-----------------------|----------------------|-------------------------|
| 1. Кварц — содержащие | 2. Полевошпатовые | 3. Нефелин — содержащие |
| A-1 — Аб — Би — Кв; | Б-1 — Аб — Амф — Эг | В-1 — Аб — Не — Амф |
| A-2 — Мкл — Би — Кв; | Аб — Амф — Би | В-2 — Не — Амф — Эг |
| A-3 — Ав — Амф — Кв; | Б-2 — Мкл — Амф — Эг | В-3 — Не — Би — Эг |
| A-4 — Мкл — Амф — Кв; | Б-3 — Аб — Би — Эг | |
| | Б-4 — Мкл — Би — Эг | |

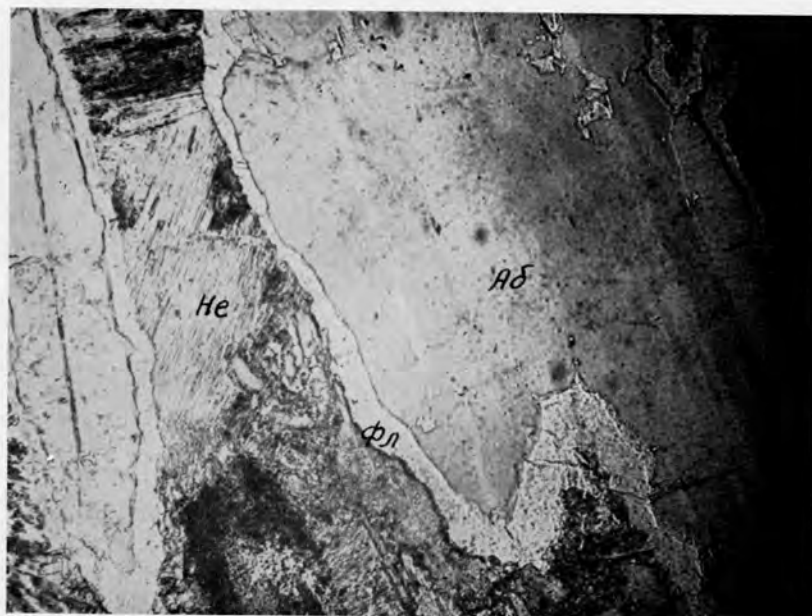
В природных условиях наблюдается строго определенная последовательность смены фаций. На рис. 2 дается схема геологического положения отдельных типов фациальной зональности, установленных в контактных щелочно-метасоматических проявлениях в связи с интрузиями среднепалеозойского комплекса Вост. Тувы (Павленко 1963). На рис. 3 представлен разгруженный вариант диаграммы парагенезисов алюмо-силикатных щелочно-метасоматических пород, на которой стрелами обозначены типы фациальной зональности (номера стрел соответствуют номерам разрезов на схеме рис. 2), причем стрелы указывают направление от периферийных, замещаемых, к центральным, замещающим фациям, т. е. в сторону усиления метасоматического процесса.

Рассмотренные диаграммы рис. 3 позволяют сделать следующие интересные заключения относительно последовательности фаций: 1. все замещения идут в сторону фаций понижающейся щелочности: нефелиновые парагенезисы (мариуполиты)¹ замещаются полевошпатовыми (альбититы и микроклиниты) и полевошпатовые — кварцсодержащими (метакварциты); 2. калишпатовые фации

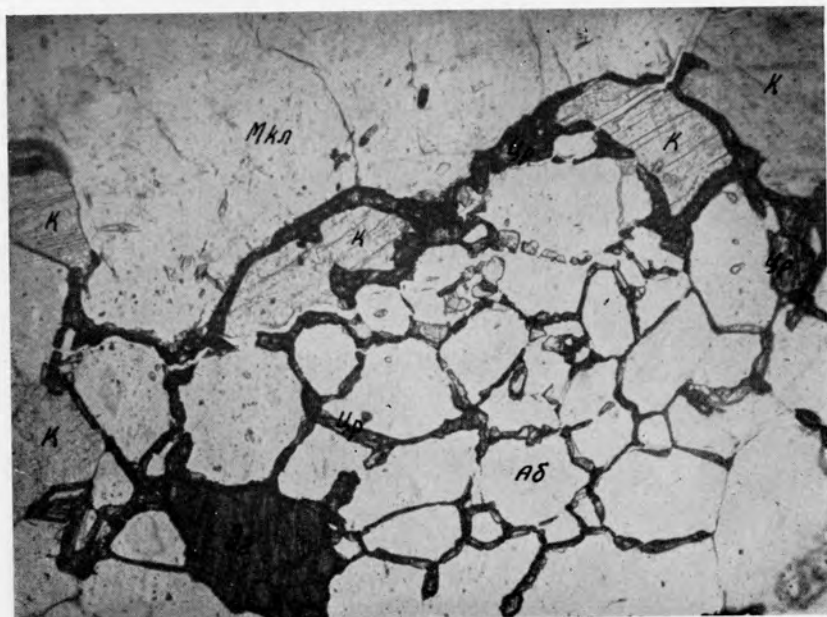
¹ Под мариуполитами в настоящей работе понимаются метасоматические нефелин-содержащие породы.



а



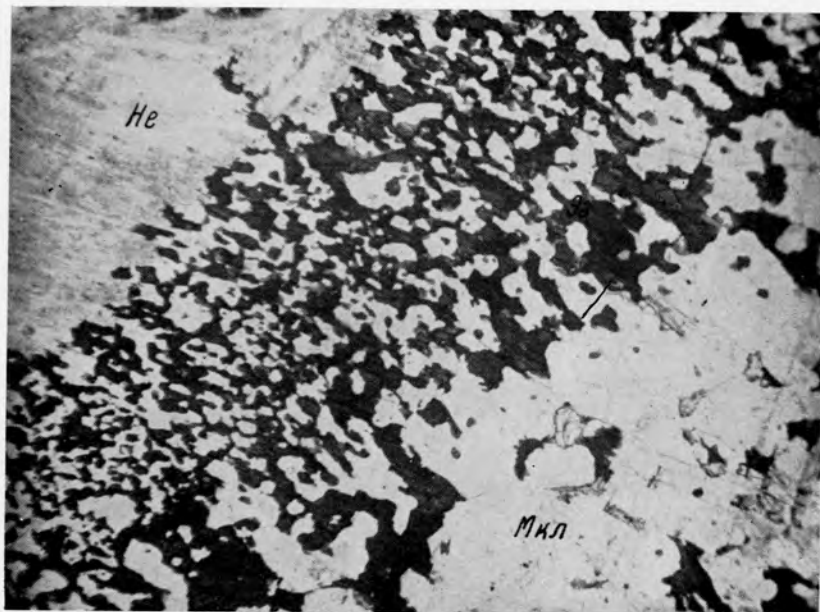
б



В



Г



д



е

замещаются альбитовыми; 3. при любых типах замещений линии моновариантных равновесий $Amф + Ab = Bi + Kв$; $Amф + Mкл = Bi + Kв$; $Amф + Mкл = Эг + Bi$; $Amф + Ab = Эг + Bi$; $Amф + He = Эг + Bi$ не пересекаются. Для объяснения этих закономерностей было выдвинуто предположение о том, что любой тип замещения должен сопровождаться уменьшением общего объема реагирующих минералов. Действительно, при условии постоянства объема метасоматической системы в целом, увеличение объема замещающего парагенезиса минералов должно было бы сопровождаться растворением вполне подвижного минерала, что представляется невозможным при регрессивном постмагматическом процессе.

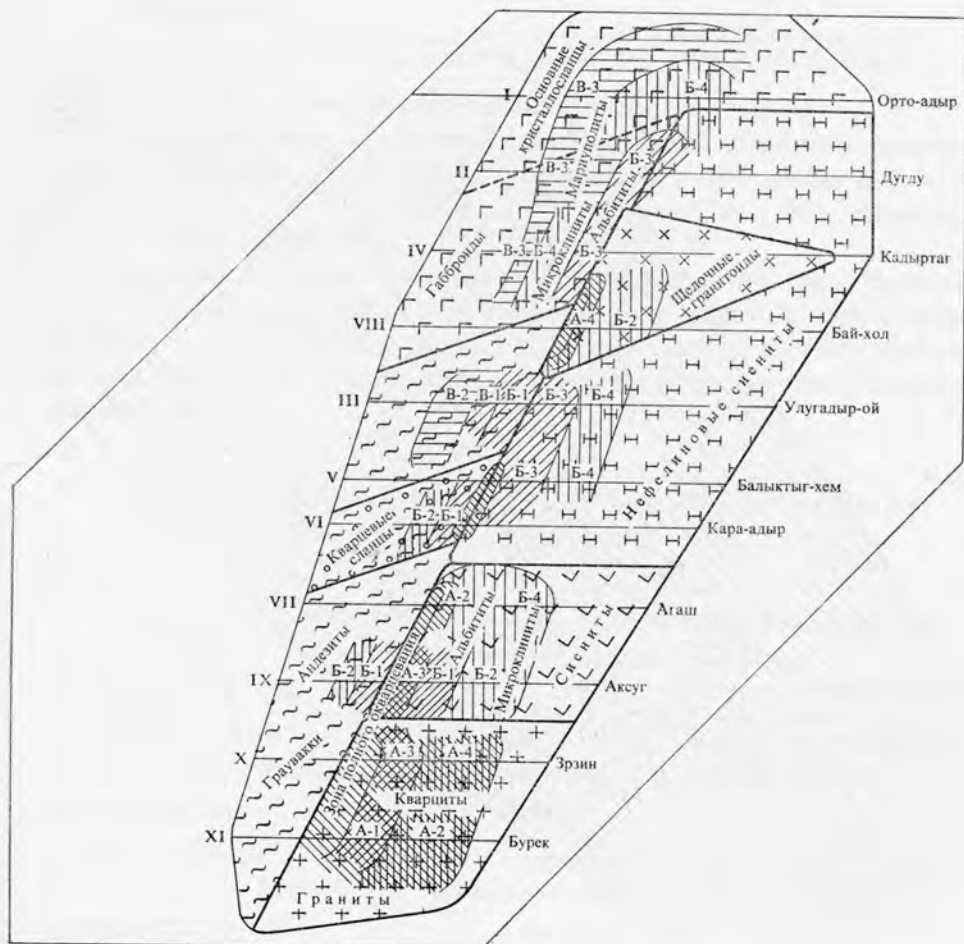


Рис. 2. Схема геологического положения типов фациальной зональности щелочно-метасоматических пород

Уменьшение объемов на границах фаций ярко подтверждается геологическими и петрографическими наблюдениями (прил. I—III). Действительно на фронтах фациального замещения происходит накопление вполне подвижных минералов, т. е. минералов, сложенных вполне подвижными компонентами, обогащение темноцветными и редкометальными минералами, т. е. минералами, сложенными перемещенными инертными компонентами, наблюдаются явления метасоматической контракции. Последние выражаются, например, в появлении на границах смены фаций своеобразных кольцевых и концентрических нарушений, выполненных рудными метасоматическими жилами и не объясняемых с точки зрения обычных тектонических представлений.

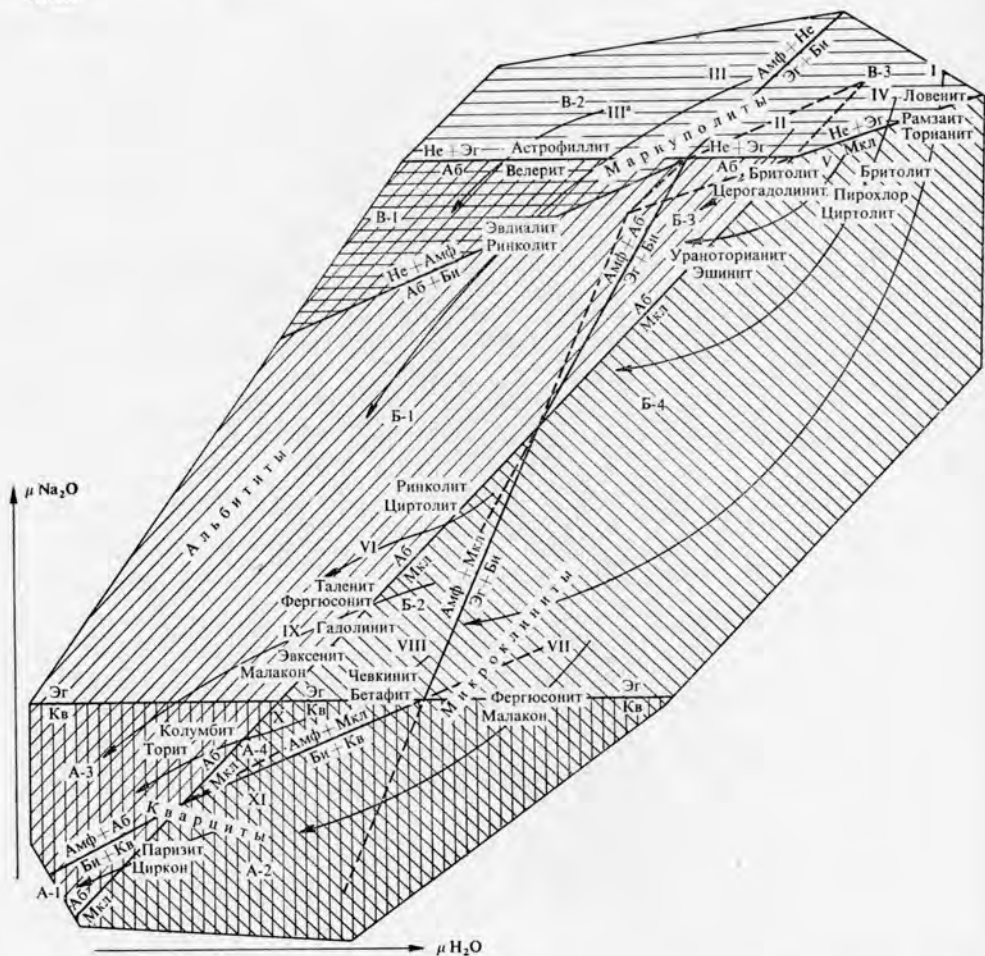


Рис. 3. Фациальная зональность щелочно-метасоматических пород и распределение в них редкометальных минералов

Для проверки были рассчитаны объемные эффекты реакций по методу, предложенному Егоровым и основанному на использовании объемов элементарных ячеек минералов. Для определения объема формульной единицы реагирующих минералов применяется формула содержания элементарной ячейки:

$$Z = \frac{V \cdot \rho}{M \cdot 1,66} \text{ где}$$

Z — количество формульных единиц в элементарной ячейке

ρ — плотность минерала

M — формульный („молекулярный“ вес)

V — объем элементарной ячейки, равный для наиболее общего случая триклинной сингонии

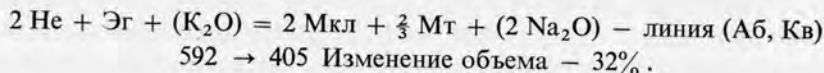
$$V = abc \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma)}$$

откуда $V = v/Z$; v — объем формульной единицы.

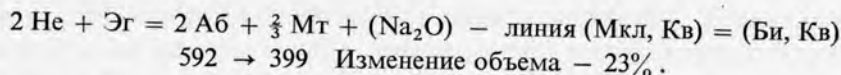
Для щелочно-метасоматических минералов были вычислены следующие объемы формульных единиц (в \AA^3): нефелин (Не) — 190; альбит (Аб) — 174; микроклин (Мкл) — 178; кварц (Кв) — 37; эгирин (Эг) — 212; арфведсонит (Амф) — 950; биотит (Би) — 245; магнетит (Мт) — 73.

Расчет реакций моновариантных равновесий диаграммы рис. 1 проводился с помощью определителей по методу Коржинского (1957), исходя из пяти-минеральных неинвариантных парагенезисов и постоянства составов минералов системы. Рассмотрим объемные эффекты реакций в порядке типов фациальной зональности:

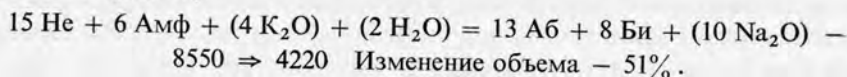
1. I



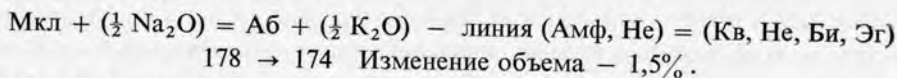
2. II



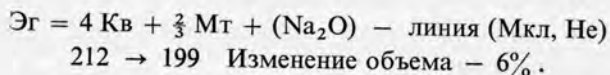
3. III Линия (Эг, Кв)



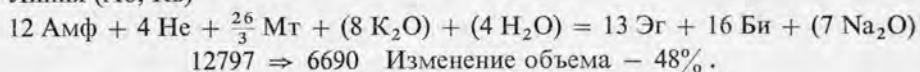
4. V—VI—X—XI



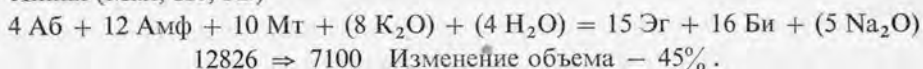
5. VII—VIII—IX



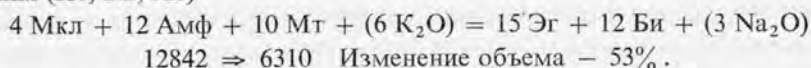
6. Линия (Аб, Кв)



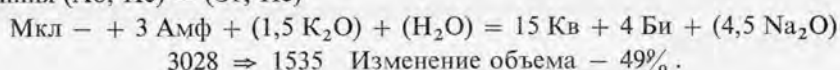
7. Линия (Мкл, Не, Кв)



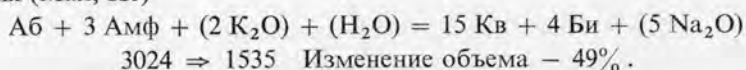
8. Линия (Не, Кв, Аб)



9. Линия (Аб, Не) = (Эг, Не)



10. Линия (Мкл, Не)



Таким образом расчет полностью подтверждает выдвинутое предположение о влиянии изменений объемов на направление метасоматических реакций и кроме того позволяет объяснить ряд деталей строения фациальной метасоматической зональности. По объемному эффекту рассмотренные метасоматические реакции можно разделить на 3 группы: (а) средние изменения объема (20–30%), (б) малые изменения объема (1,5–6%), (в) сильные изменения объема (около 50%). К первой группе относятся случаи с четко выраженной границей смены фаций, на которой обычно наблюдается резкое обогащение вполне подвижными, темноцветными и редкометальными минералами. Характерные примеры – смена мариуполитов микроклинитами и альбитами (прил. I – а, б; прил. III – д, е). Ко второй группе относятся случаи альбитизации микроклинитов (прил. II – в, г) и окварцевания полевошпатовых пород, для которых типично диффузное развитие замещающего минерального комплекса и отсутствие резких границ между фациями, а также широкое развитие индифферентных минералов (Павленко - Коваленко 1961). Соответственно в этих случаях преимущественно образуется вкрапленное редкометальное оруденение, захватывающее большие объемы пород. Наконец в случаях сильного изменения объема, перехода к последующим фациям практически не наблюдается и процесс прекращается на образовании меланократовых зон, резко обогащенных редкометальными и вполне подвижными минералами кальцитом или флюоритом. Иногда меланократовые рудные зоны сменяются сахаровидным альбитом или кварцем, которые, по ряду соображений, можно в этих случаях так же рассматривать как вполне подвижные минералы. К последней группе относятся наиболее богатые „жильные“ типы редкометальных руд, имеющие обычно локальное распространение.

Все отмеченные особенности фациальной зональности щелочных метасоматитов очевидно могут объясняться характером изменения давления, которое в изохорических метасоматических системах находится в функциональной зависимости от объема и следовательно от объемных эффектов метасоматических реакций.

Таким образом, тип фациальной зональности и характерный для него объемный эффект метасоматической реакции предопределяет место и характер редкометального оруденения в отношении содержаний рудных минералов и объема руд. Видовой состав редкометальных минералов, отраженный в общих чертах на диаграмме рис. 3, так же как и соотношения в группах и парах элементов определяется щелочностью фаций (Шевелевский - Павленко - Вайнштейн 1960).

*Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского
Москва*

Литература

- Коржинский, Д. С. (1957): Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. — Изд. Акад. наук СССР.
- (1953): Очерк метасоматических процессов. — В кн. „Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях“. Изд. Акад. наук СССР.
- Павленко, А. С. (1963): Петрология и некоторые геохимические особенности среднепалеозойского комплекса гранитоидов и щелочных пород Вост. Тувы. — Тр. юбилейного симпозиума посвященного Ф. Ю. Левинсону-Лессингу. Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород. Изд. АН СССР.
- Павленко, А. С. - Коваленко, В. И. (1961): Зависимость парагенезисов щелочных метасоматитов в алюмосиликатных обедненных кальцием породах. — Геохимия № 11.
- Шевелевский, И. Д. - Павленко, А. С. - Вайнштейн, Э. Е. (1960): Зависимость поведения циркония и гафния от петрохимических особенностей магматических и щелочно-метасоматических пород. — Геохимия № 3.

Пояснения к приложениям I-III

Прил. I. Накопление вполне подвижных редкометальных и темноцветных минералов на границах фациального замещения

a, б — каймы флюорита (*Fl*) вокруг альбита (*Ab*), замещающего нефелин (*Ne*). Увел. $\times 10$. Без анализатора

Прил. II. Накопление вполне подвижных редкометальных и темноцветных минералов на границах фациального замещения

в, г — выпадение кальцита (*K*) и скелетного циркона (*Cz*) на фронте альбитизации микроклинита. Увел. $\times 10$

Прил. III. Накопление вполне подвижных, редкометальных и темноцветных минералов на границах фациального замещения

д, е — накопление эгирина (*Ээ*) на границе микроклинизации мариуполита. Нефелин — *He*, микроклин — *Мкл*. Увел. $\times 10$

РЕГИОНАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И ЗОНАЛЬНОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОЛОВА

А. Б. ПАВЛОВСКИЙ, СССР

REGIONAL ZONING AND ZONING OF INDIVIDUAL TIN DEPOSITS

A. B. PAVLOVSKII, U.S.S.R.

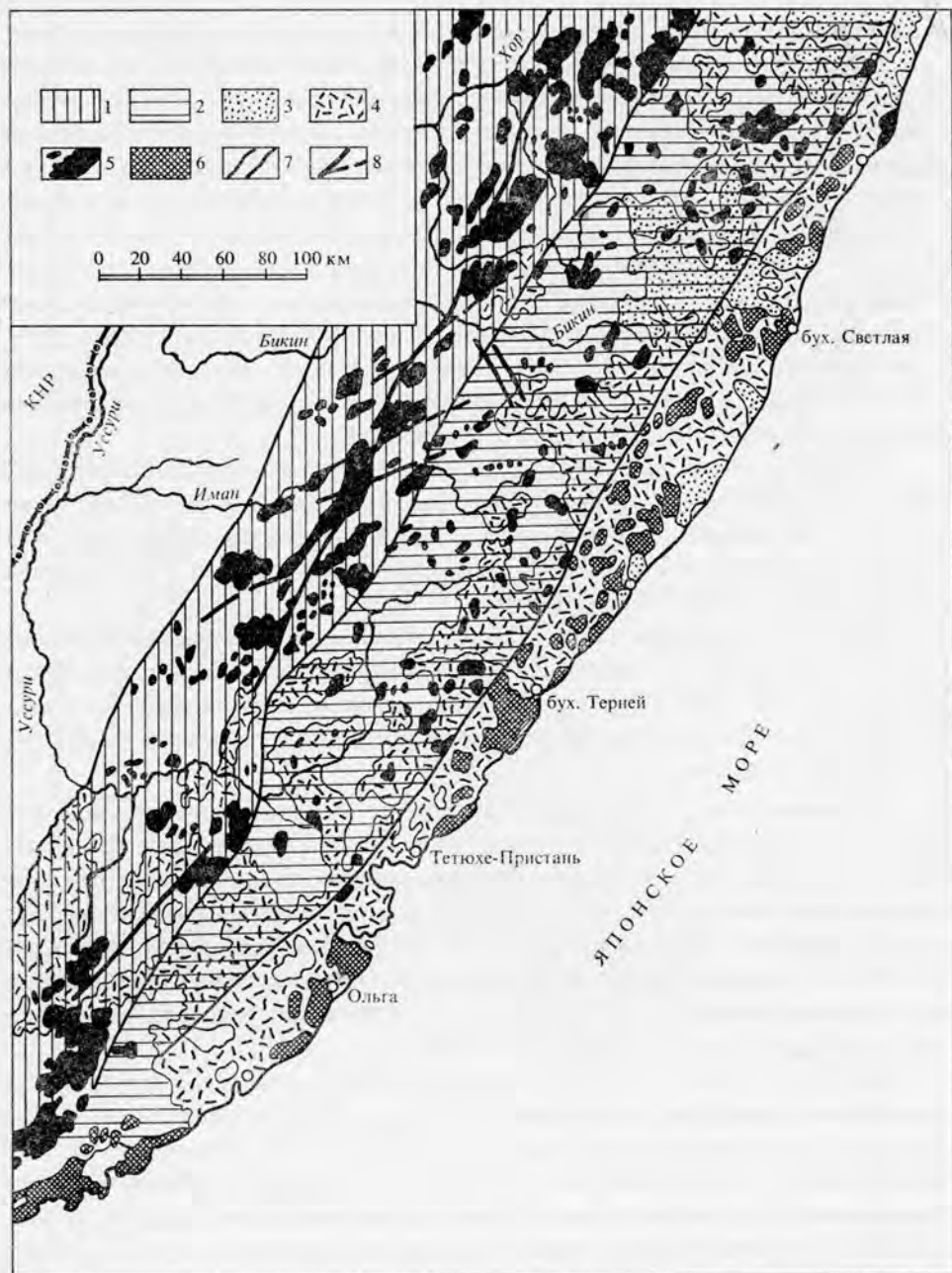
Проявления зональности в оловорудных месторождениях известны с давних пор. Олово при этом считалось наиболее высокотемпературным и в колонках зональности различных авторов (Эммонс 1933, Spurr 1907) ему отводилась самая нижняя часть. Работами последующих лет было установлено, что олово присутствует не только в высокотемпературных месторождениях, но и в месторождениях умеренных и даже малых температур. Установлено также, что в размещении оловорудных месторождений различных формаций наблюдается региональная зональность, подчиненная основным элементам геологической структуры и зависящая от особенностей условий формирования магматических источников этих месторождений.

В Приморье — одной из оловоносных провинций СССР — региональная зональность проявляется в том, что в разных структурно-металлогенических зонах широко развиты различные типы оловянного оруденения, представленные в одной зоне месторождениями касситерит-кварцевой, а в другой — месторождениями касситерит-силикатно-сульфидной формации (фиг. 1).

Месторождения касситерит-кварцевой формации, распространенные в первой структурно-металлогенической зоне, находятся в тесной пространственной и генетической связи с гранитными интрузиями, образующими полосу крупных массивов, вытянутых в северо-восточном направлении. Размещение этих интрузий контролируется серией продольных региональных нарушений глубокого заложения (сквозных разломов), приуроченных к сочленению двух структурно-фациальных зон — Центрального поднятия и Восточного прогиба.

Месторождения касситерит-силикатно-сульфидной формации приурочены к следующей структурно-металлогенической зоне, располагающейся параллельно и восточнее первой. Для этой зоны характерен сложно дифференцированный комплекс малых интрузий с преобладанием пород повышенной основности (диориты, габброиды, монцититы), фиксирующихся в виде цепочек, поперечных по отношению к генеральному направлению зоны.

По всей вероятности месторождения касситерит-силикатно-сульфидной формации, в размещении которых наблюдается приуроченность к тем же структурным направлениям, что и малых интрузий повышенной основности, имеют общие глубинные магматические источники, контролируемые слепыми



Фиг. 1. Структурно-металлогенические зоны распределения магматических пород и рудных месторождений

1 — зоны распространения гранитов и месторождений касситерито-кварцевой формации, 2 — зона распространения малых интрузий повышенной основности и месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации, 3 — послерудные образования (четвертичные базальты и рыхлые отложения), 4 — верхнемеловые и третичные эффузивы, 5 — мезокайнозойские интрузии, 6 — третичные гранитоиды, 7 — границы структурно-металлогенических зон, 8 — разломы

разломами фундамента, не совпадающими со структурами верхнего этажа.

Достаточно тесная связь оловорудных месторождений касситерит-кварцевой и касситерито-силикатно-сульфидной формаций, а также весьма близкий возраст интрузивных проявлений металлогенических зон с различным оруденением (верхнемеловой — нижнетретичный магматический цикл), позволяют заключить, что исходная магма не имела существенных различий, но в разных тектоно-магматических зонах различными были условия ее дифференции и послемагматической эволюции интрузий и связанных с ними рудоносных растворов. Ход магматической дифференциации в глубинных массивах мог иметь свои особенности, в частности более широкое развитие здесь получили процессы гибридизма, чем и обусловлено появление многочисленных малых интрузий повышенной основности, столь характерных для районов касситерит-силикатно-сульфидных месторождений.

Сходная картина проявления региональной зональности месторождений касситерит-кварцевой и касситерит-силикатно-сульфидной формаций отмечается для складчатой области Восточной Якутии, по данным Рожкова (1960), характеризующейся близким тектоно-магматическим развитием и связанным с ним постмагматическим оруденением.

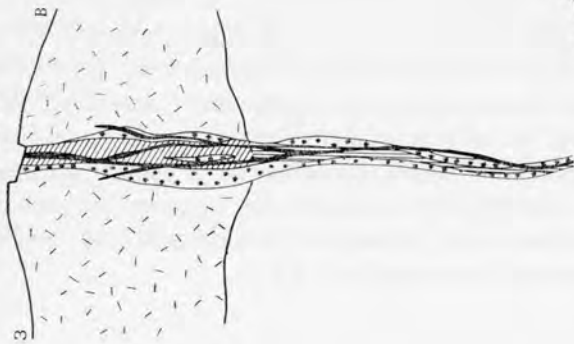
Наряду с региональной зональностью крупных оловоносных провинций, нередко отмечается зональность самих месторождений олова и отдельных рудных тел. При этом, ее проявления имеют резко различный характер и масштабы в месторождениях касситерит-кварцевой и касситерит-силикатно-сульфидной формаций.

В подавляющем большинстве месторождения касситерит-кварцевой формации, локализующиеся в апикальных частях и зонах эндоконтакта гранитных массивов, сформированы в одну-две стадии минерализации и иногда проявляющаяся в них зональность является зональностью отложения в пределах руд одной генерации (Билибин 1951). Она обусловлена целым рядом физико-химических факторов и выражается обычно лишь в некотором преобладании на отдельных интервалах жил тех или иных рудных минералов, сопровождающих касситерит — вольфрамита, молибденита.

Наиболее хорошо и полно горизонтальная и, особенно, вертикальная зональность проявлена в месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации, источниками образования которых явились большие и глубоко расположенные рудоносные очаги. Рудные тела этих месторождений имеют протяженность во многие сотни метров и характеризуются сложной, многостадийной минерализацией, причем однотипное оруденение прослеживается по падению жил в виде широких, уходящих на значительные глубины столбов, свидетельствуя об относительном постоянстве условий рудоотложения на больших вертикальных интервалах.

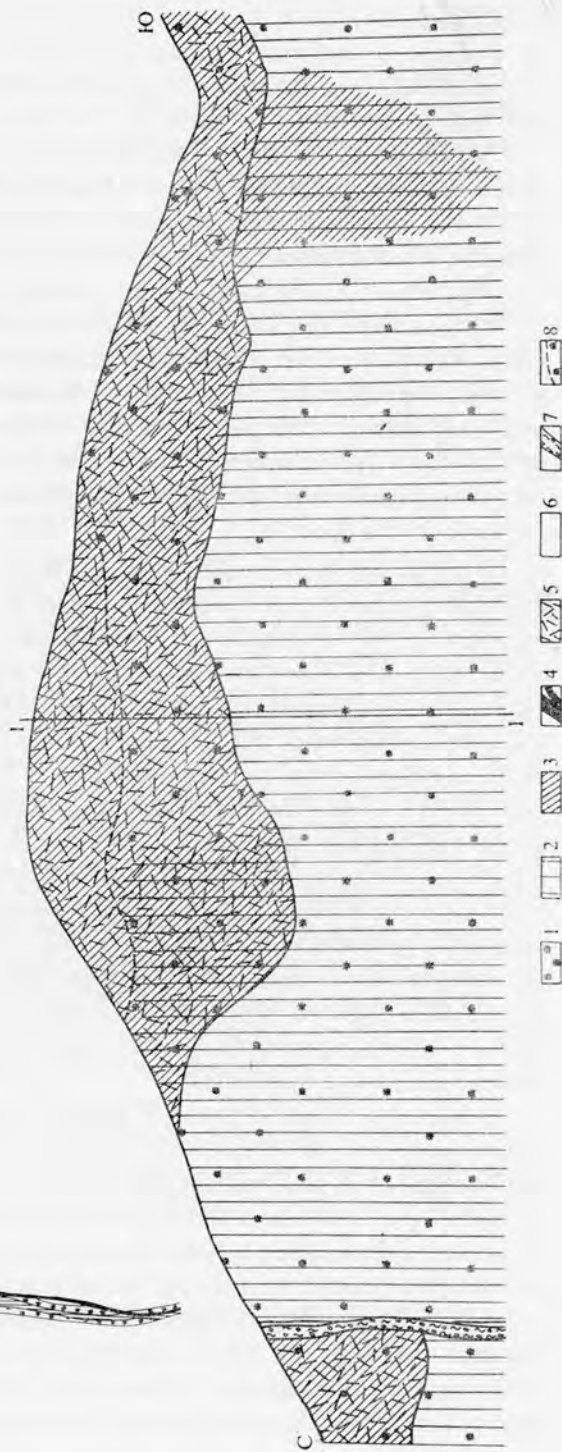
Зональность, проявляющаяся в месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации, носит „пульсационный“ или „стадийный“ характер

Разрез по линии I-I



Фиг. 2. Схема распределения руд различных генераций и их разновидностей в плоскости жилы и в поперечном разрезе

1 — касситерит-кварц-турмалиновые руды, 2—3 — разновидности сульфидно-касситерит-кварцевых руд, 2 — кварц-арсенопирит-касситеритовая, 3 — кварц-пирротин-халькопиритовая с касситеритом, 4 — кварц-сульфидно-полиметаллические руды, 5 — туфы кварцевых порфиров и туфоконгломераты, 6 — песчанико-алевролитовая толща, 7 — разломы, 8 — верхняя граница распространения касситерит-кварц-турмалиновых руд



(С. С. Смирнов 1937, Левицкий - В. И. Смирнов 1959) и выражается обычно в смене с глубиной бедных касситеритом сульфидно-полиметаллических и сульфидных руд существенно оловянными рудами с повышенным количеством кварца и, в зависимости от типа, — хлорита или турмалина.

В ряде случаев, однако, пульсационная зональность осложняется проявлениями иного типа зональности, такими как выделяемые В. И. Смирновым (1957) зональность постепенного тектонического раскрытия рудовмещающих трещин, зональность отложения, зональность состава пород и др.

Примером проявления такого типа усложненной зональности может служить оловорудное месторождение турмалинового типа, на котором выделяются руды различных генераций (касситерит-кварц-турмалиновые, сульфидно-касситерит-кварцевые, кварц-сульфидно-полиметаллические). В пространственном размещении этих руд наблюдается прямая пульсационная зональность, при которой руды каждой последующей генерации отчетливо накладываются на руды предыдущей генерации с последовательным смещением их в верхние горизонты жил (фиг. 2)

В то же время, в сульфидно-касситерит-кварцевых рудах, несущих основную массу олова и сменяющих касситерит-кварц-турмалиновые руды в верхних горизонтах месторождения, проявлена своя зональность (поперечный разрез жилы, фиг. 2). Последняя выражается в том, что нижние горизонты рудного тела сложены кварц-арсенопирит-касситеритовой разновидностью сульфидно-касситерит-кварцевых руд, а в верхних горизонтах преобладает кварц-пирротин-халькопиритовая их разновидность с резко подчиненным количеством касситерита. Смена указанных разновидностей руд осуществляется на коротком интервале, при выходе рудного тела из толщи песчанико-алевролитовых пород и переходе его в толщу перекрывающих туфов кварцевых порфиров. При этом, в песчаниках и алевролитах преимущественное развитие получила существенно кварцевая разновидность оловянных руд, тогда как существенно сульфидная их разновидность оказывается приуроченной к эффузивным образованиям. В интервале рудного тела, приуроченном к границе песчанико-алевролитовых пород и перекрывающих их туфов кварцевых порфиров, локализуется и наиболее богатое оловянное оруденение.

Объяснять такую структуру рудной жилы проявлением пульсационной зональности не представляется возможным, поскольку в кварц-пирротин-халькопиритовой разновидности руд отсутствуют брекчиевые текстуры с обломками руд кварц-арсенопирит-касситеритовой разновидности. Очевидно, указанная зональность связана с непрерывным наращиванием рудовмещающей трещины в период отложения руд одной генерации и подчеркнута как различием в механических свойствах вмещающих пород (особенности развития рудовмещающих трещин), так и явлениями физико-химического порядка (различное отношение к фильтрации рудоносных растворов; взаимодействие между растворами, обладающими щелочной реакцией и т. д.).

Выводы:

1. В размещении месторождений касситерит-кварцевой и касситерит-силикатно-сульфидной формаций наблюдается региональная зональность, проявляющаяся в приуроченности их к различным структурно-металлогеническим зонам. Она обусловлена особенностями геологического строения этих зон и наличием в них систем глубинных разломов, различных по глубине заложения, истории развития и характеру проявлений магматизма и связанного с ним послемагматического оруденения.

2. Наиболее полное проявление различных типов зональности в самих месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации вызвано рядом причин, главными из которых является многостадийность процесса минералообразования, достаточно полная дифференциация отдельных порций рудоносных растворов в условиях значительного удаления их от глубинного магматического источника, пересечение рудоносными трещинами пород различного состава, оказывающих влияние на характер и интенсивность оруденения.

3. Вертикальная зональность в месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации, нередко выражающаяся в смене с глубиной бедного оловом сульфидно-полиметаллического и сульфидного оруденения богатыми существенно оловянными рудами, является одним из важных оценочных признаков при определении перспектив этих месторождений на глубину. Это заставляет по-новому подходить к оценке уже известных и вновь обнаруживаемых рудопроявлений данной формации, особенно в тех случаях, когда они характеризуются непромышленными содержаниями олова с поверхности.

4. Наряду с прямой пульсационной зональностью, выражающейся в различном пространственном размещении последовательных генераций руд, нередко отмечается резкое усложнение картины зонального распределения рудных компонентов, проявляющееся в том, что в протяженных жилах в пределах руд одной генерации зоны олова и меди постепенно переходят одна в другую.

Таким образом, зональность в оловорудных месторождениях зависит от совокупности целого ряда факторов (структурного, литологического, температурного и др.). При этом, в зависимости от комбинированного действия указанных факторов возникают определенные типы зональностей.

Установление зональности на разведываемых оловорудных месторождениях, выявление ее характера и особенностей проявления позволяет более целесообразно и с минимальными затратами проводить разведку этих месторождений.

*Всесоюзный институт минерального сырья
Москва*

Литература

- Билибин, Ю. А. (1951): К вопросу о вертикальной зональности рудных месторождений. — Зап. Всесоюзн. мин. общ. № 2.
- Левицкий, О. Д. - Смирнов, В. И. (1959): Значение первичной зональности для поисков рудных тел гидротермального происхождения, не выходящих на поверхность. — Сов. геол. № 2.
- Материков, М. П. - Павловский, А. Б. (1959): К вопросу о магматических источниках оруденения и об относительной глубине формирования месторождений касситерито-кварцевой и касситерито-сульфидной формации. — Сов. геол. № 9.
- Радкевич, Е. А. (1959): О типах вертикальной и горизонтальной зональности. — Сов. геол. № 9.
- Рожков, И. С. (1960): Закономерности размещения полезных ископаемых на территории Якутии. — Междунар. геол. конгресс, XXI сессия, Доклады совет. геол. Пробл. 20.
- Смирнов, В. И. (1957): Шесть типов первичной зональности гидротермальных рудных тел. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 3.
- Смирнов, С. С. (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 6.
- Эммонс, В. Х. (1933): Изменение первичного оруденения с глубиной. — Геолразведиздат.
- Spurr, J. E. (1907): A theory of ore deposition. — Econ. Geol. 2.

О ЗОНАЛЬНОСТИ, ПОЛИАСЦЕНДЕНТНОСТИ И УНАСЛЕДОВАННОСТИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Е. А. РАДКЕВИЧ, СССР¹

ZONING, POLYASCENDENT CHARACTER AND INHERITANCE OF MINERALIZATION

E. A. RADKEVICH, U.S.S.R.

На Симпозиуме рассматривается широкий круг вопросов, связанных с зональностью различного масштаба и характера, начиная от региональной зональности и зональности рудных поясов, которой был посвящен в значительной мере вводный доклад В. И. Смирнова, и кончая зональностью рудных тел. Прав был Кутина, который в своем докладе подчеркнул, что разнообразие природных процессов позволяет привлекать различные гипотезы, которые не исключают, а дополняют друг друга в объяснении причин зональности.

При рассмотрении зональности рудных поясов встает вопрос о причинах унаследованности (повторного проявления) сходной минерализации в одних и тех же зонах в различные периоды. Очевидно такая повторяемость явлений обусловлена тем, что оруденение проявляется в одной и той же (или близкой) геологической обстановке. И действительно, намечаются определенные типы рудных поясов или металлогенических зон, характеризующихся собственными чертами литологии, магматизма и своими особенностями развития. При объяснении причин повторного появления одних и тех же металлов иногда привлекается гипотеза регенерации Шнейдерхена. Регенерация или мобилизация вещества несомненно имеет важное значение в рудообразовании, но она играет роль в перемещении далеко не всех, а лишь некоторых элементов — прежде всего литофильных, которые в основном заимствуются из вмещающих пород, а также таких металлов, как золото, которое легко перемещается при незначительном подогреве, а также для железа, марганца, меди; в известных случаях перемещение вещества можно допускать для свинцово-цинковых месторождений (месторождения в карбонатных толщах типа Миссиссипи-Миссури). Однако, во всех этих случаях несравненно большее значение может иметь мобилизация вещества из пород, а не из отдельных ранее образованных месторождений. В последнем случае при „растворении“ древних рудных тел более вероятно рассеивание вещества, чем его повторное переотложение в удаленных участках. Для некоторых же металлов — например для олова и вольфрама явления регенерации вообще мало вероятны. Часто наблюдаются

¹ Зачитано на заседании.

случаи пересечения оловянно-вольфрамовых жил дайками основных и кислых пород, причем изменение руд обычно не происходит, а если и имеет место переотложение минералов (Синанча на Дальнем Востоке), то оно незначительно. В этой связи мало вероятной представляется концепция генезиса месторождения Лья-лягуа, изложенная в докладе Шнайдера-Щербины. Месторождения, сходные по типу с Лья-лягуа, наблюдаются и в других частях тихоокеанского рудного пояса и было бы странным предполагать, что везде происходит необъяснимое „скрещение“ древних собственно оловянных руд и молодых серебрянных. Месторождения подобного типа представляют закономерное явление, а не „случайную игру природы“ — их в свое время С. С. Смирнов выделил в качестве особой генетической касситерито-сульфидной группы.

Там, где совместно проявлены грейзены и кварцевые жилы с одной стороны, и касситерито-сульфидные жилы с другой, последние отделены от первых внедрением даек и представляют следующий более низкотемпературный этап рудообразования, связанный с поступлением растворов из больших глубин, в период дальнейшего прогрессивного развития трещин. В касситерито-сульфидных жилах, в свою очередь, намечается несколько стадий минерализации, разобщенных подвижками (а иногда и внедрением даек). Но чаще стадии эти развиваются сближено из одного потока растворов, эволюционирующего в пространстве и во времени, на фоне продолжающихся тектонических подвижек. Сближенность рудоотложения особенно отчетливо выявляется в рудах коллоидного происхождения, где можно видеть сложные и противоречивые соотношения минералов. На одних участках жил различные минеральные ассоциации обособляются в самостоятельные полосы (например сфалерит, пирротин, кварц с арсенопиритом и касситеритом), что создает впечатление о принадлежности к различным стадиям; в других случаях те же минералы образуют тонкозернистую смесь, образованную из сложного раствора одновременно заполнившего трещину. Это дает основание говорить о дифференциации растворов в пределах трещины рудного поля, проявляющейся в условиях тектонических неоднократных подвижек.

Вопрос о влиянии режима развития трещин для месторождений удаленных от магматических источников имеет не меньшее значение, чем изменение температуры в пространстве.

Иногда зональность отложения, обусловленная снижением температуры вдоль трещины, осложняется опусканием уровня низкотемпературных минералов с наложением их на высокотемпературные в глубоких горизонтах месторождения, что как бы „иммитирует“ пульсационную зональность. Оба типа зональности — поли- и моноасцендентная — проявляются совместно и связаны между собой.

*Дальневосточный филиал СО АН СССР
Владивосток*

DEFINITION OF THE TERM "ZONING"

DAN RĂDULESCU, RUMANIA¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИНА „ЗОНАЛЬНОСТЬ“

ДАН РАДУЛЕСКУ, РУМЫНИЯ

The present Symposium has shown that the term "zoning" has recently acquired more meanings, which appears to be the most important cause of numerous discussions. Emmons' idea of the term "zoning" is very distant from that of "polymagmatic zoning" in Poubá's sense. This does not support the solution of the problem since the meaning of the term is changing.

In the paper "Space, time and symmetry in zoning" (Probl. Postmagm. Dep. 1, 33—38) Amstutz states that zoning is controlled by space and composition, while time is only of subordinate importance. In my opinion, however, the role of time for the understanding of zoning exists and its underestimation may turn out to be harmful to the discussion.

I think it is quite normal if processes proceeding at different time periods result in different effects. I do not know, for example, why the existence in the same space of two mineralizations associated with different intrusive rocks which were formed at different moments should be called zoning. I mean geological time, of course, and the term "moment" refers to the time of complete development of the process.

In my opinion, we should not speak of regular (i. e. normal) distribution of individual geological elements but rather take into consideration the process which responded to the formation of zoning. In the first case we can speak about the repetition of simple processes occurring at very distant time periods but closely associated in space. Now we are interested in such processes which are characterized by some peculiarities and cause the genesis of zoning. When Kutina in his lecture spoke about periods of introduction, he tried to keep the discussion within the limits of one and the same process, since zoning may be discussed under such circumstances only.

Zoning can be discussed from various viewpoints: Zoning within the limits of one vein, zoning within one well-bounded ore deposit, zoning within a large mineralized space, and so forth. The causes of zoning were discussed here but the causes of which zoning they were? The causes of zoning in the mentioned various cases are not identical.

I think it is necessary to take into consideration the differences between:

-zoning of the products of a certain mineralization process, the duration of which is appropriately short (zoning *sensu stricto*) and

¹ Delivered at the session in German.

-regular distribution of one mineralogical element which may be associated with various processes.

Possibly, the best result of the discussion in this Symposium would be if a correct definition of zoning was established. In my opinion, this definition might comprise the following elements:

- Variability of space;
- Variability of composition;
- Uniformity of geological time;
- Uniformity of the geological process.

In geology there are numerous examples of superfluous discussion caused by the different meaning of words. I believe this should not happen in the case of zoning.

*Geological Committee
Bucharest*

Discussion

Z. Poubá, (Prague, Czechoslovakia): The problem of zoning is not the problem of the meaning of a word only. It is also the problem of the elucidation of the complexity of the regular ore-forming processes in a regional scale. It is very well known, that there exists zoning on a regional scale (Park Jr. 1955). In this scale we cannot explain, always, all the zonal phenomena as required by Emmons' zoning theory, which was originally meant for the simple case of the ore-bearing magmatic body. The distribution of ore minerals on a large scale is controlled by the evolution of magmatism, which trends into different kinds of magmas and ores. The zoning may originate not only around a single magmatic body but in accordance with the principles of the orogenic and magmatic evolution and in a sequence of time out of various magmas. Therefore, we need the terms "monomagmatic zoning" (zoning sensu stricto) and "polymagmatic zoning" (zoning sensu lato) for two different phenomena of magmatic origin. It is not necessary, indeed, to use the proposed terms but to distinguish the facts.

О ВЛИЯНИИ ЗОНАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩ НА ПОСТМАГМАТИЧЕСКОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

А. Б. РОНОВ, СССР¹

THE INFLUENCE OF ZONAL STRUCTURE OF SEDIMENTARY COMPLEXES ON POSTMAGMATIC MINERAL FORMATION

A. B. RONOV, U.S.S.R.

Мне хотелось бы своим выступлением привлечь внимание геологов-рудников к осадочным породам, слагающим преобладающую по объему часть „вмещающих пород“. Значение осадочных образований часто недооценивается, хотя именно в осадочные или осадочно-вулканогенные толщи обычно внедряются магматические тела, а через поры осадочных пород фильтруются кислые трансмагматические растроры, о которых говорил в своем выступлении Коржинский. На своем пути эти растворы выщелачивают из осадков основания, отлагающиеся в виде рудных тел выше по разрезу, по мере снижения кислотности растворов (Коржинский 1963).

Обобщение результатов десятков тысяч химических анализов показывает, что состав осадочных толщ изменяется во времени и в пространстве далеко не случайно, подчиняясь законам эволюции, периодического развития и зональности (Виноградов - Ронов - Ратынский 1952, Виноградов - Ронов 1956, Ронов 1956, Ронов - Михайловская - Солодкова 1963). Эти изменения в ряде случаев могут пролить свет на сложную проблему источников рудного вещества и возникновения зональности разных порядков.

Исследования, проводившиеся более 13 лет в Институте геохимии имени В. И. Вернадского АН СССР, установили, что химический состав осадочных пород эволюционировал в течение последнего миллиарда лет земной истории. В совместной работе с Виноградовым было доказано, что в ходе геологического времени карбонатные породы обогащаются кальцием и обедняются магнием, а древние глины содержат в себе больше калия и меньше алюминия и титана, чем более молодые (Виноградов - Ронов - Ратынский 1952, Виноградов - Ронов 1956). Недавно автор совместно с Михайловской и Солодковой показал на огромном материале, что пески обнаруживают вверх по стратиграфической шкале тенденцию к накоплению кремния и потере алюминия, магния, кальция, железа, щелочей и некоторых других компонентов (Ронов - Михайловская - Солодкова 1963).

¹ Зачитано на заседании.

На фоне этой общей эволюции были обнаружены отчетливо выраженные периодические изменения минералогического и химического состава осадочных пород, знание закономерностей которых дает возможность теперь достаточно точно предсказывать в какую стадию тектонического цикла и в какой тектонической или фациальной зоне можно ожидать появления тех или иных типов пород с вполне определенным парагенезисом химических элементов.

Более детальные исследования, проводившиеся на площади древних бассейнов седиментации, обнаружили строго зональные изменения химического состава осадков по профилю бассейнов — от древних источников сноса по направлению к центральным их пространствам (Ронов 1956, Ронов - Ермишкина 1959, Ронов - Корзина 1960, Ронов - Мигдисов 1960, Ронов - Михайловская - Солодкова 1963). Было доказано, что такие элементы как Al, Ti, Ga, Zr, Hf, Nb, Cr, Mn, P, V, U и органический углерод обнаруживают тенденцию к накоплению в глинистых осадках прибрежной зоны, тогда как Si, Mg, Sr и некоторые другие элементы образуют повышенные концентрации в более удаленных от берегов участках. Причины такого распределения были рассмотрены в других опубликованных работах автора и в кратком выступлении нет времени на них останавливаться.

В настоящее время актуальной становится задача количественного изучения закономерностей распределения рудных металлов, таких как Pb, Zn, Cu, Mo, W в осадочных породах геосинклинальных областей. Предварительные данные, полученные в Институте геохимии АН СССР показывают, что эти металлы в своем распределении также подчиняются законам зональности и образуют концентрации в породах определенного генезиса, литологического состава и возраста.

Необходимы дальнейшие систематические исследования. Методически они могут быть осуществлены путем количественного изучения распределения рудных элементов по разрезам осадочных толщ, с охватом максимального количества точек и, по возможности, равномерного их распределения на площади геосинклинальной области. Полученные таким путем аналитические данные должны быть положены в основу построения количественных литолого-геохимических карт, отображающих в изолиниях изменение концентрации металлов на площади геосинклинальных бассейнов (Ронов 1956). Серия таких карт, охватывающая последовательно ряд стратиграфических комплексов и различные тектонические зоны геосинклинальной области, с нанесением на карты положения интрузий, рудных полей и тел, поможет решить вопрос о возможном источнике тех или иных металлов в постмагматических месторождениях. Так, например, если будет установлено, что рудная залежь Pb или Zn, Mo или W залегает стратиграфически выше осадочного комплекса, обогащенного данными металлами, а магматические породы района содержат низкие их концентрации, то это будет служить указанием на то, что трансмагматические растворы, пересекая данный горизонт, мобилизовали из него рудные

компоненты. Наоборот, когда интродуцированные осадочные комплексы обнаружат низкие концентрации данных металлов, а более молодые, вышележащие осадки, образованные в результате денудации интрузивных тел, окажутся обогащенными металлами, то при таких соотношениях можно будет со значительной долей вероятности полагать, что основным источником металло-вида была магматическая деятельность.

Все сказанное склоняет нас к мысли, что при решении вопросов об источниках рудного вещества или выяснении причин возникновения зональности рудных поясов необходимо принимать во внимание зональность в изменении химического состава геосинклинальных осадков, придавая этому не меньшее значение, чем тектонической и магматической зональности, роль которых в последнее время подчеркивает В. И. Смирнов (1961).

*Институт геохимии АН СССР
Москва*

Литература

- Виноградов, А. П. - Ронов, А. Б. - Ратынский, В. М. (1952): Эволюция химического состава карбонатных пород. — В сб. „Совещание по осадочным породам“, Доклады, вып. 1, Изд. Акад. наук СССР.
- Виноградов, А. П. - Ронов, А. Б. (1956): Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. — Геохимия, № 6.
- Коржинский, Д. С. (1963): Гипотеза опережающей волны кислотности в постмагматических растворах. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 429—433.
- Ронов, А. Б. (1956): Химический состав и условия формирования палеозойских карбонатных толщ (по данным литолого-геохимических карт). — В сб. „Типы доломитовых пород и их генезис“, Труды Геол. инст. АН СССР, вып. 4.
- Ронов, А. Б. - Ермишкина, А. И. (1959): Распределение марганца в осадочных породах. — Геохимия, № 3.
- Ронов, А. Б. - Корзина, Г. А. (1960): Фосфор в осадочных породах. — Геохимия, № 8.
- Ронов, А. Б. - Мигдисов, А. А. (1960): Соотношение кларковых и рудных концентраций алюминия в осадочном процессе. — Междунар. геол. конгресс, XXI сессия, Доклады совет. геологов, Проблема 1, Госгеолтехиздат.
- Ронов, А. Б. - Михайловская, М. С. - Солодкова, И. И. (1963): Эволюция химического и минералогического состава песчаных пород. — Труды геохим. конференции „Химия земной коры“, т. 1, Изд. Акад. наук СССР.
- Смирнов, В. И. (1961): Некоторые проблемы металлогении геосинклиналей. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 10.

К ВОПРОСУ О „ЛОКАЛЬНОЙ ПУЛЬСАЦИИ“ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Д. В. РУНДКВИСТ, СССР¹

THE QUESTION OF "LOCAL PULSATION" IN THE GENESIS OF ORE DEPOSITS

D. V. RUNDKVIST, U.S.S.R.

В статьях первого тома трудов Симпозиума, а также в докладах Кутины большое внимание уделено проблемам моно- и полиасцендентного развития минерализации. В дополнение к этим данным, а также материалам, приведенным в докладе Штемпрока „Генетические особенности месторождений Sn—W—Mo формации“, представляется важным рассмотреть некоторые общие особенности „локальной пульсации“ (по терминологии Кутины) на примере изучавшихся автором W, Sn, Bi, Mo месторождений Урала, Казахстана и Малого Хингана.

1. Изучение жильных и штокверковых месторождений выявляет широкое развитие процессов метасоматоза, проявляющихся в многократном наложении на первоначально практически безрудные кварцевые жилы более поздней минерализации: топаза, вольфрамита, висмутита, флюорита, мусковита, берилла, сульфидов, карбонатов, цеолитов. При этом в ряде случаев более поздние парагенезисы образуют друзы вдоль зальбандов, параллельно-шестоватые агрегаты, кристаллы в полостях, что обычно считается характерными признаками выполнения. Подобные явления, установленные для уральских (Рундквист 1961), а позднее для казахстанских вольфрамовых месторождений, а также материалы, приведенные в сообщении Штемпрока, свидетельствуют о том, что метасоматическое развитие рудной минерализации в кварцевых жилах W, Sn, Bi, Mo месторождений явление не частное, а общее. Сложная и длительная история формирования рудных жил связана с первоначальным возникновением практически безрудных кварцевых жил и последующим метасоматическим развитием, в процессе многократных тектонических подвижек, рудной минерализации, образованием мусковита, флюорита, топаза и других минералов.

2. Минералы, развивающиеся в жилах метасоматически, наблюдаются во вмещающих породах в виде самостоятельных топазовых, флюорит-мусковитовых, карбонатных, сульфидных и т. п. прожилков. По минеральному

¹ Зачитано на заседании.

составу практически на всех месторождениях восстанавливаются непрерывные ряды прожилков с постепенным изменением состава от наиболее ранних до завершающих моментов минералообразования. В целом может быть сформулировано положение, что если история формирования жил является длительной с многократным наложением вдоль системы трещин разновозрастной минерализации, то формирование прожилков — кратковременно, прожилки фиксируют отдельные моменты развития общего процесса минерализации.

3. По минеральному составу и взаимным пересечениям прожилков, а также по метасоматическим парагенезисам в кварцевых жилах устанавливается многократное проявление тектонических подвижек в процессе формирования рассматриваемых месторождений.

Если принять во внимание, что многими исследователями, на основании пересечений жил и прожилков различного состава выделяется до 20—30 стадий минерализации, и учесть при этом, что прожилки одного и того же или близкого состава также бывают разновозрастными и отделены друг от друга периодами тектонических подвижек, то можно прийти к выводу о том, что число тектонических подвижек в процессе формирования месторождений могло быть очень большим и не поддается в настоящее время точному учету.

4. При изучении минерального состава прожилков устанавливается, что изменения в составе разновозрастных жил происходят путем постепенного изменения количественных соотношений минералов. Последовательность выделения минералов в общих чертах сохраняется во всех прожилках месторождения (рис. 1). На основании пересечений прожилков близкого состава, а также возникновения так называемых „слоеных“ прожилков и жил, об-

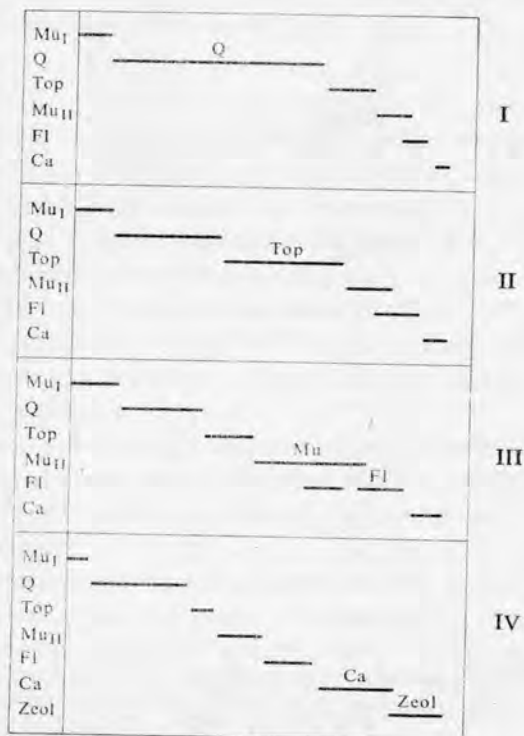


Рис. 1. Последовательность выделения нерудных минералов в кварцевых (I), топазовых (II), флюорит-мусковитовых (III) и карбонатно-цеолитовых (IV) редкометалльных жилах и прожилках (Центральный Казахстан): Mu_I — мусковит I-ой генерации, Q — кварц, Top — топаз, Mu_{II} — мусковит II-ой генерации, Fl — флюорит, Ca — кальцит, Zeol — цеолиты

разующихся при многократном приоткрывании трещин, выявляется, что в общем случае к моменту нового приоткрывания ранее образованные трещины оказывались залеченными. Отсюда можно прийти к выводу о том, что в истории формирования месторождения неоднократно повторялись ритмы образования одних и тех же минералов (рис. 2). В связи с этим становится очевидным, что обычно применяемые схемы изображения последовательности минералообразования не отражают истинной истории формирования месторождений, а дают представление лишь об отдельных моментах этой истории. Более полное развитие минерализации может быть изображено в виде графика, в вертикальных колонках которого отображена последовательность выделения минералов, а по оси абсцисс — последовательность развития разновременных прожилков (рис. 3).

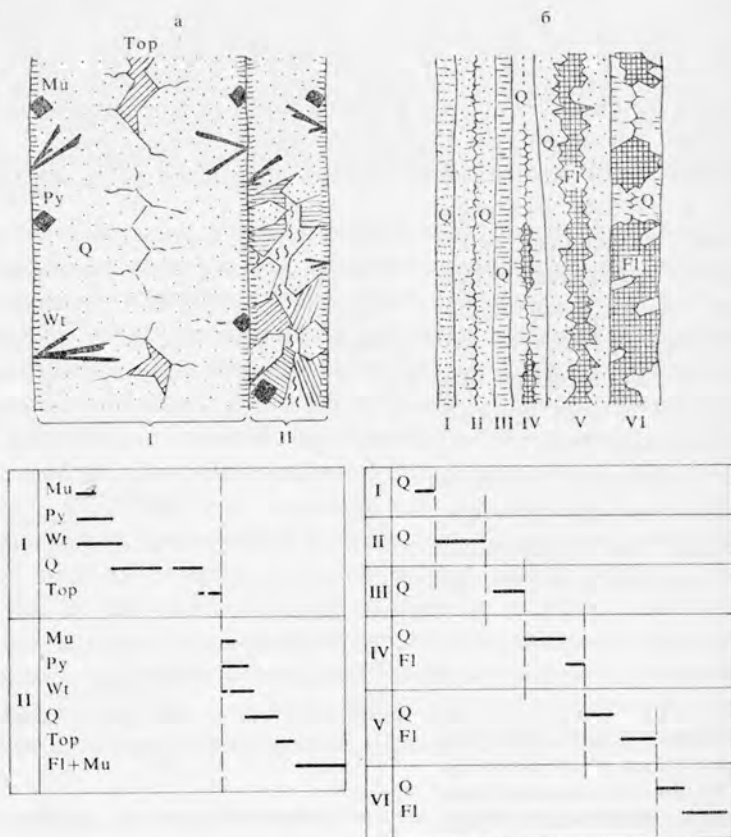


Рис. 2. Схематические зарисовки строения „слоеных“ жил и последовательность выделения в них минералов (редкометальное месторождение Центрального Казахстана): а — м. 1:2, б — м. 1:4. I, II, III — и т. д. — ритмы приоткрывания и отложения минералов

5. При сопоставлении последовательности образования минералов в разновозрастных жилах обычно устанавливается следующая общая закономерность — все более поздние по времени прожилки закономерно обогащаются минералами все более поздних моментов образования (Рундквист 1963). Эта закономерность выявляет единую общую направленность процесса развития минерализации, несмотря на многочисленность тектонических подвижек.

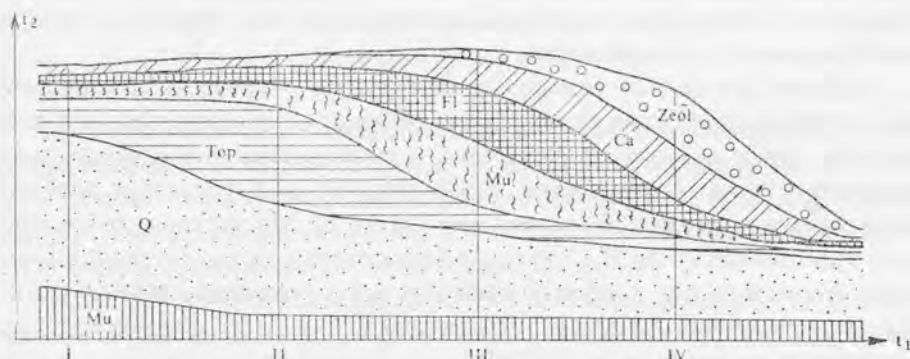


Рис. 3. График, иллюстрирующий последовательность выделения нерудных минералов при выполнении трещин и последовательность развития разновременных жил и прожилков (редкометальное месторождение Центрального Казахстана): t_1 — время формирования месторождения, t_2 — время формирования прожилков. I, II, III, IV — см. рис. 1

Таким образом, изучение жильных и штокверковых W, Sn, Bi, Mo месторождений, с одной стороны, говорит о многократности тектонических подвижек и подтверждает представление С. С. Смирнова, с другой стороны — выявляет общую непрерывность, единую направленность процесса развития минерализации, что хорошо согласуется с представлениями Эммонса. В этом отношении W, Sn, Bi, Mo месторождения могут служить характерным примером формирования руд при локальной пульсации (по терминологии Кутины) — в условиях проникновения постепенно меняющихся по химизму растворов в процессе многочисленных тектонических подвижек и многократных ритмов образования минералов в жилах и прожилках.

6. Принимая во внимание устанавливаемую многократность тектонических подвижек и локальность их проявления, можно прийти также к выводу о том, что поступление растворов в возникающие трещины не могло происходить каждый раз из „рудноносного очага“.

Критическое рассмотрение с этих позиций известных положений о выклинивании рудных жил, прожилков и в целом жильных и штокверковых зон выше глубин залегания предполагаемых рудоносных очагов, известные факты о том, что в общем случае жилы и прожилки не образуют единой, непосредственно сообщающейся системы, а разделены блоками вмещающих пород,

а также данные о кратковременности существования открытых полостей в виду быстроты их выполнения, позволяют прийти к выводу о том, что при формировании жильных и штокверковых месторождений, так же как и тел метасоматитов, поступление рудоносных растворов должно было осуществляться в основном за счет просачивания их через вмещающие породы. В этом отношении вмещающие или нижележащие породы при формировании жил и прожилков могли играть роль промежуточного резервуара — своеобразного коллектора ювенильных растворов, поступающих при локальных тектонических подвижках в возникающие трещины.

Широкое площадное развитие грейзенизации в пределах рассматриваемых месторождений или в нижележащих гранитах — при развитии жил и прожилков в кровле над куполами интрузий — подтверждает возможность такого заключения. Расчеты показывают, что суммарное расширение при приоткрывании трещин в процессе формирования W, Sn, Bi, Mo месторождений колеблется в среднем от 2,5 до 5%. Учитывая большое число ритмов приоткрывания, можно заключить, что в каждый данный момент расширение в пределах контура месторождения, очевидно, не превышало 0,2—0,5%, что вполне могло выполняться растворами, находящимися во вмещающих породах, поскольку пористость последних составляет обычно более 1%.

Таким образом, представление о локальной пульсации влечет за собой ряд других выводов и следствий о путях и направлении поступления рудоносных растворов, об источнике их и т. д.

Рассмотрение этих вопросов, в свете вышесказанного, требует изучения стадийности процесса рудообразования не по генетическим типам месторождений, а по особенностям их геологической позиции (расположение месторождений в зонах разломов или в монолитных блоках, в кровле над рудоносными интрузиями, в зависимости от глубины залегания и т. д.), поскольку именно этим в конечном итоге определяется характер тектонических подвижек (их частота, интенсивность, широта проявления) и в значительной степени зональность месторождений.

*Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград*

Литература

- Рундквист, Д. В. (1961): Некоторые особенности морфологии и строения кварц-вольфрамитовых жил Среднего Урала. — Геол. рудн. месторожд., № 1, 69—79.
— (1963): Особенности строения и формирования рудных жил выполнения. — Зап. Всесоюзн. мин. общ., 92, вып. 2, 129—144.

ЗОНАЛЬНОСТЬ РАЗМЕЩЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

П. С. СААКЯН, СССР

ZONING IN THE DISTRIBUTION OF ORE DEPOSITS

P. S. SAAKYAN, U.S.S.R.

Поуба в своем докладе показал многоэтапность формирования руд и сложную закономерность их размещения в Чешском массиве. Он подчеркнул, что многоэтапность магматизма, тектоники и рудообразования привела к мобилизации и регенерации имевшейся ранее рудной минерализации в течение каждого последующего геологического этапа образования руд.

Трактовка причин повторяемости рудной минерализации в Чешском массиве Поубой привлекает внимание, как основанная на большом фактическом материале.

Некоторые рудные районы Советского Союза по особенностям размещения и происхождения руд имеют много общих черт с Чешским массивом. Изучение их приводит к аналогичному выводу о повторяемости в них рудной минерализации в связи с мобилизацией рудного вещества из окружающих пород и регенерацией его послемагматическими растворами.

Примером повторяемости рудной минерализации может служить Кендыктасский район на территории Казахской ССР. Здесь среди докембрийских кристаллических сланцев широким развитием пользуются послойные залежи с магнетит-халькопиритовой минерализацией.

В эндоконтактной зоне гранитоидного массива, прорывающего рудоносные сланцы, развиты магнетит-гематит-халькопиритовые руды, а в центральной части массива гематит-халькопиритовое оруденение.

Многоэтапность рудообразования и в связи с этим сложное размещение месторождений может быть иллюстрировано также особенностями оруденения Зангезурского региона в Армянской ССР. Здесь известны медные и медно-молибденовые месторождения среди интрузивных массивов и кристаллических сланцев их кровли, а также медно-колчеданные руды вулканогенно-осадочных отложений. До детального геологического изучения региона представлялось, что здесь имеет место зональное размещение оруденения вокруг рудоносного батолита. Результаты исследований Мкртчяна показали, что кристаллический массив и вулканогенно-осадочные отложения юры разделены крупным конседиментационным разломом и что медные, медно-молибденовые и медно-колчеданные месторождения относятся к различным генетическим типам и формировались в различное геологическое время. Вместе с тем оказалось, что

на площади Зангезурского региона медно-молибденовое и медное оруденения повторяются в связи с различными интрузивами, многоэтапное внедрение которых имело место начиная от палеозоя до кайнозоя.

На Северном Кавказе колчеданные руды, также как и в Зангезурском регионе, связаны с вулканогенно-осадочными отложениями и не укладываются в единую схему зональности. Как показывают результаты исследований В. И. Смирнова, колчеданные руды Северного Кавказа образовались в связи с осаждением в морском бассейне минерализации эксгальционнного происхождения. Этим объясняется отсутствие их зональной связи с эндогенными месторождениями района.

Приведенные примеры регионов, иллюстрирующие многоэтапную повторяемость руд в результате процессов мобилизации и регенерации ранее имевшей рудной минерализации в течение каждого последующего этапа рудообразования, легко расширить, тем самым подчеркнув достаточно широкое значение трактовки Поубой причин сложного размещения руд на территории Чешского массива.

*Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва*

О ТЕРМИНАХ „ПУЛЬСАЦИОННАЯ“ И „ПОЛИАСЦЕНДЕНТНАЯ“ ЗОНАЛЬНОСТИ

З. В. СИДОРЕНКО, СССР

THE TERMS "PULSATION ZONING" AND "POLYASCENDENT ZONING"

Z. V. SIDORENKO, U.S.S.R.

В последнее время в геологической литературе и в частности в статьях сборника данной Конференции термин „пульсационная зональность“ нередко подменяется термином „полиасцендентная зональность“, что мне представляется неправильным.

Под пульсационной зональностью понимается закономерное распределение в пространстве последовательно образующихся рудных формаций. Причинами и условиями проявления этой зональности являются: пульсирующая деятельность металлоносного очага, в процессе которой от него отделяются рудоносные растворы различного состава, и смещение трещинообразования в пространстве.

Основными признаками пульсационной зональности, отличающими ее от фациальной зональности (обусловленной изменением состава гидротермальных растворов в пространстве), служат: 1. контрастность проявления, т. е. отчетливые различия в качественном минеральном составе разновременных рудных формаций на всей площади их развития; 2. четко выраженные и выдержанные для всей рудной площади (рудного узла, рудного поля, месторождения) возрастные отношения между рудными формациями, характер которых свидетельствует о тектонических движениях, разделявших периоды их образования; 3. определенность структурного положения занимаемого рудными формациями в пределах рудной площади. При этом поздние рудные формации располагаются, как правило, в большем удалении от металлоносного очага, чем более ранние.

Кроме этих главных общеизвестных признаков для установления факта изменения состава гидротермальных растворов во времени имеется еще ряд важных критериев как-то: различный состав элементов примесей для разных стадий (Бадалов 1963 и др.), многократная смена процесса выщелачивания процессом отложения (Кигаи 1963), обратная вертикальная зональность и т. д.

Пульсационная зональность проявляется главным образом в масштабах рудных узлов и рудных полей и, в частном случае, в рамках отдельных месторождений.

Полиасцендентная зональность и полиасцендентное возникновение место-

рождений по Кутине (Kutina 1957, 1963) также обусловлены прерывистостью процесса рудообразования и последовательным отложением минеральных ассоциаций различного состава. Однако Кутина полагает, что причинами проявления полиасцендентной зональности не всегда являются изменение исходного состава раствора и региональное трещинообразование, захватывающее металлоносный очаг. Под полиасцендентной зональностью он понимает и такую зональность, которая образуется при рудоотложении из одного исходного раствора, меняющего свой состав в процессе движения, при условии, если непрерывность процесса минералообразования нарушается локальными тектоническими движениями. Причем в зависимости от количества тектонических импульсов, на разных участках месторождения, по Кутине, может быть выделено разное количество „стадий“ минерализации и зон оруденения. Такого рода первичную зональность оруденения, вызванную местными причинами и проявляющуюся в масштабах рудных тел, Кутина предполагает называть „локальной полиасцендентной зональностью“ (в отличие, очевидно, от собственно полиасцендентной, отвечающей понятию пульсационной). Но и с такой оговоркой, мне кажется, нельзя согласиться на объединение под одним названием двух генетически различных явлений, несмотря на внешнее сходство, в некоторых случаях, конечных результатов. Ведь по существу „локальная полиасцендентная зональность“, это та же, хорошо всем известная, фациальная (или моноасцендентная) зональность, усложненная локальными внутриминерализационными тектоническими подвижками — явление, которое можно наблюдать на отдельных участках любого месторождения, представленного одной рудной формацией. Очевидно, что между „моноасцендентной“ и „локальной полиасцендентной“ зональностями различия только количественные, тогда как между „локальной полиасцендентной“ и „пульсационной“ более глубокие — качественные и генетические. Объединение их и нивелирование таким образом этих принципиальных различий не является полезным для дела дальнейшего более глубокого изучения причин и форм проявления обоих типов зональностей. Не полезно это и с практической точки зрения, так как значение пульсационной и фациальной зональностей для целей оценки оруденения и прогнозирования совершенно различны.

*Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград*

Литература

- Бадалов, С. Т. (1963): Минералого-геохимические критерии стадийности эндогенного оруденения. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 145—149.
- Кига́й, И. Н. (1963): Месторождение Лифудзим как пример совмещения моно- и полиасцендентной зональностей. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 180—184.
- Kutina, J. (1957): The zonal theory of ore deposits. — *Econ. geol.* 52, 316—319.
- (1963): The distinguishing of the monoascendent and polyascendent origin of associated minerals in the study of the zoning of the Příbram ore veins. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 200—206.

Дискуссия

Я. Кутина¹ (Прага, Чехословакия): Полиасцензию рудообразующих растворов можно обсуждать в разном масштабе. „Пульсационная зональность“ в первоначальном понятии С. С. Смирнова (1937) относилась к явлениям зональности, обусловленной прерывным поднятием растворов непосредственно из магматического очага в связи с возобновлением трещинообразования и принадлежит поэтому к случаям полиасцензии в самом широком масштабе. „Локальная полиасцензия“, о которой я говорил в докладе на Конференции, относится к случаям полиасцензии более малого масштаба.

Если мы условимся, что при применении выражения „пульсационная зональность“ будем строго придерживаться первоначального понятия С. С. Смирнова, тогда термины „пульсационная зональность“ и „полиасцендентная зональность“ не будут являться синонимами, а „пульсационная зональность“ будет одним из видов „полиасцендентной зональности“. До сих пор, однако, выражение „пульсационная зональность“ применялось часто даже тогда, когда не было непосредственных доказательств о том, что продукты более молодого привноса возникли на самом деле из растворов, поднявшихся в качестве новой порции из самого магматического очага. Надежное решение этого вопроса дается не всегда легко и все критерии, приводимые Сидоренко, нельзя всегда считать универсальными, например наличие „обратной вертикальной зональности“. Имея в виду распространенное использование термина „пульсационная зональность“, применение этого термина в качестве синонима „полиасцендентной зональности“ не являлось, по моему, неправильным. Однако, стремление Сидоренко не применять эти термины как синонимы я считаю правильным.

Я не согласен, однако, с отождествлением явлений зональности, обусловленных локальной полиасцензией с „моноасцендентной зональностью“, как это делает Сидоренко, так как в продуктах принадлежащих разным периодам привноса может проявляться „моноасцендентная зональность“ даже в тех случаях, когда эти продукты не образовались из порций растворов, поднявшихся самостоятельно из самого магматического очага. Детальное различие моноасцендентного и полиасцендентного образования минералов на рудных месторождениях, особенно на рудных жилах, ведет нас к более детальному изучению закономерностей их образования и имеет теоретическое и практическое значение. Хорошим примером этого подхода являются работы Кига́я и Гарнэтта в сборнике Конференции том 1.

¹ Сообщение З. В. Сидоренко было послано после Конференции Я. Кутине, который по этому поводу написал ответ.

СТАДИИ МИНЕРАЛИЗАЦИИ И ЗОНАЛЬНОСТЬ

А. Д. ШЕГЛОВ, СССР¹

STAGES OF MINERALIZATION AND ZONING

A. D. SHCHEGLOV, U.S.S.R.

Обсуждаемые на Симпозиуме проблемы имеют большое значение для решения важных вопросов геологии рудных месторождений, среди которых вопросы зональности месторождений занимают особое место. В частности, большой интерес представляют месторождения с явлениями пульсационной зональности, широко распространенные на востоке Советского Союза. Возникновение горизонтальной и вертикальной пульсационной зональности обусловлено прерывистым характером поступления качественно различных рудоносных растворов в трещины, возникающие в разное время. Характерно, что пульсационная зональность почти всегда наблюдается в месторождениях, связанных с трещинными интрузиями небольших глубин, формирующихся в поздние этапы развития подвижных зон.

Принадлежность руд к разным стадиям минерализации определяется по пересечению рудных жил и прожилков различного минерального состава, а так же по наличию руд с брекчиевой текстурой, в которых обломки ранее отложенных минеральных ассоциаций сцементированы агрегатами минералов, сформировавшихся позднее. При выделении стадий следует учитывать особенности пространственного размещения различных минеральных ассоциаций в рудах каждой из них, так как это позволяет установить изменения в минеральном составе стадий в зависимости от характера вмещающих пород. Важным признаком принадлежности руд к разным стадиям минерализации служат околорудные изменения вмещающих пород, сопровождающие образование руд.

Примеры зональности достаточно многочисленны. Следует иметь в виду, что в пределах одного рудного месторождения или рудного поля может быть встречена зональность нескольких типов; кроме пульсационной зональности (вертикальной прямой и обратной) в рудных телах может наблюдаться одновременно и зональность отложения (или моноасцендентная зональность по Кутине); последняя характерна для рудных тел или их участков, сформированных в одну стадию минерализации. Сочетания различных видов зональности

¹ Зачитано на заседании.

в пределах одного рудного поля многочисленны и зависят от конкретных условий рудоотложения, поэтому исследователь всегда должен быть свободен от предвзятых идей и устанавливать характер зональности с учетом конкретного материала. Так, например, известно, что обломки минеральных агрегатов в ряде случаев могут и не служить критериями стадийного образования месторождений, а полосчатые текстуры руд могут образоваться как при пульсационном, так и одностадийном поступлении растворов.

Должен отметить, что понятие моноасцендентная зональность в смысле Кутины соответствует понятию „зональность отложения“, широко применяемому советскими геологами и введенному Билибиным в 1951 г. Изучение стадий минерализации позволяет наиболее правильно понять генетические особенности месторождений и выявить характер пространственного размещения минеральных образований (или тип зональности). Следует особо отметить, что во многих рудных месторождениях на востоке Советского Союза, формирующихся в несколько стадий минерализации, устанавливается определенная закономерность, выражающаяся в последовательном отложении некоторых минералов как в процессе их выпадения из растворов одной стадии, так и при стадийном образовании месторождений; при этом наибольшие концентрации того или иного минерала возникнут при пульсационном поступлении гидротерм в определенной последовательности, обычно соответствующей порядку отложения минералов в рудах одной стадии.

Устанавливается, что последовательность проявления различных стадий соответствует определенному порядку формирования месторождений, каждое из которых представляет, по существу, одну наиболее интенсивно проявившуюся стадию минерализации.

Это положение хорошо доказывается на примере посленижемеловых эпитермальных месторождений Забайкалья, для которых устанавливается следующая общая последовательность стадий минерализации: первыми формируются флюоритовые, затем золотые, сурьмяные, вольфрамовые и, наконец, киноварные руды.

В уникальных ртутно-сурьмяно-вольфрамовых месторождениях Забайкалья в рудах каждой стадии минерализации в разных количественных соотношениях наблюдается совместное нахождение минералов вольфрама (шеелита или ферберита) с антимонитом или киноварью, причем последовательность выделения этих минералов в пределах одной стадии соответствует порядку проявления основных стадий минерализации: первым кристаллизуется антимонит, затем ферберит, последней — киноварь.

По поводу региональной зональности можно сделать одно замечание. В последние годы в Забайкалье выделяются крупные рудные пояса мезозойского возраста, которые формируются среди более древних складчатых сооружений и не связаны с развитием разновозрастных геосинклинальных зон. Этот

новый тип рудоносных поясов возникает в результате проявления особых процессов активизации консолидированных жестких структур платформенного типа.

*Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград*

Дискуссия

Я. Кутина, (Прага, Чехословакия): „Зональность отложения“ в том смысле, как этот термин ввел Билибин (1951), является лишь одним из типов зональности, принадлежащих к „моноасцендентной зональности“ в смысле Кутины (1957а, б). Иными типами зональности, подлежащими „моноасцендентной зональности“, являются главным образом „зональность состава пород“, отличаемая советскими авторами от „зональности отложения“ (например В. И. Смирнов 1957) и те случаи „фильтрационной зональности“², которые образовались при непрерывном поступлении растворов через горные породы. Только у некоторых советских авторов проявляется тенденция придавать „зональности отложения“ более широкое значение, чем ее дал Билибин в 1951 г; другие, однако, ее содержание оставляют в сущности в первоначальном смысле.

Цитируемые работы приведены в списке литературы к статье Кутины (1964), опубликованной в настоящем сборнике.

² „Фильтрационную зональность“ как тип зональности выделяет в обеих своих классификациях В. И. Смирнов (1957, 1960). См. также работы Коржинского (1951, 1963), Маракушева (1963) и др.

О НЕКОТОРЫХ ПРИЧИНАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ РЕГИОНАЛЬНОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ И ЗОНАЛЬНОСТИ РУДНЫХ ПОЛЕЙ

В. П. СТЕЦЕНКО, СССР*

SOME CAUSES OF THE ORIGIN OF REGIONAL ZONING AND THE ZONING OF ORE FIELDS

V. P. STETSENKO, U.S.S.R.

Если процесс развития и формирования рудных минералов, приводящий в конечном итоге к формированию промышленных месторождений, рассматривать в совокупности с другими геологическими процессами — осадконакоплением, литогенезом, метаморфизмом, тектоникой и интрузивной деятельностью (Билибин 1955, В. И. Смирнов 1962, 1963), то изучение зональности различного масштаба — регионального и локального, влечет за собой необходимость всестороннего изучения этих геологических процессов.

Результатом этих геологических процессов являются различные комплексы пород, как это отмечал еще в 1940 г. Коржинский, которые мы называем геолого-структурными (Куденко - Стеценко, в печати). Смена комплексов пород во времени и пространстве и определяет региональную зональность. По отношению к комплексам пород, внутри которых формируются рудные тела, оруденение может быть, вероятно, двух типов: синхронное и наложенное. Синхронное оруденение, его иногда называют мобилизованным, Константинов (1962) предлагал называть его парагидротермальным, отличается простым и однообразным составом. Самым ярким его признаком является гомогеохимический облик руд. В рудных телах в повышенных содержаниях встречаются компоненты, присутствовавшие во вмещающих комплексах пород. К этому типу относятся месторождения Pb—Zn—Cu формации. Особенно характерны месторождения в битуминозных сланцах. Оруденение этого типа плохо увязывается с интрузивными комплексами пород, что дало основание, в свое время, считать его первично осадочным (Константинов 1962).

Для наложенного оруденения характерны пестрый минеральный состав и быстрая его смена по простиранию и падению рудных тел. Месторождения этого типа обычно хорошо увязываются с интрузивными комплексами. Геохимический облик руд этого типа довольно резко отличается от облика пород, среди которых залегают руды.

В связи с этим возникает необходимость в более широком всестороннем изучении геохимии комплексов пород, вмещающих руды. Определение средних содержаний элементов в различных комплексах пород, как это было сделано

Кларком и Вернадским и многими другими, сейчас уже недостаточно. Более приемлимыми являются работы проведенные, например, Роновым (1949) для Русской платформы. Однако для складчатых областей таких работ явно недостаточно.

При формировании рудных полей и узлов на первый план, среди геологических процессов, выступают тектонические деформации и интрузивная деятельность. Эти факторы, при интенсивном и кратковременном (в геологическом смысле) действии, обычно резко влияют на процессы формирования рудных тел и обуславливают зональность. Там, где они резко проявлены, довольно четко проявляется связь процессов формирования руд с тектоническими движениями и магматизмом. В этих случаях и отмечается связь оруденения с теми или иными интрузивными комплексами пород. При этом, однако, часто не учитывается роль материала, выщелоченного из вмещающих пород, на что обращал внимание еще в 1937 г. С. С. Смирнов и особенно подчеркнул в своем выступлении Коржинский (1963). На формирование зональности в этом случае основное влияние оказывает длительность соприкосновения раствора и породы. При длительном их соприкосновении друг с другом влияние вмещающих пород наибольшее (Бетехтин 1957). Это характерно для рудных полей типа гидротермальных кварцитов, как их называет Коржинский. В рудных телах жильного типа, сформированных в более короткий промежуток времени, этот фактор отступает на второй план.

Уже после формирования рудных тел они, как правило, переживают длительный период своего преобразования, в течение которого они могут быть вовлечены в сферу действия различных тектонических процессов, метаморфизма и т. д. Эти процессы, воздействующие на рудные тела, могут резко изменить первоначально возникшую зональность. Подобные явления описаны многими исследователями (литературу см. в статье Куденко - Стеценко, в печати 2). В этот период может происходить перераспределение рудного материала, приводящее к совершенно новой зональности.

*Южно-Казахстанское геологическое управление
Алма-Ата*

Литература

- Бетехтин, А. Г. (1957): Роль вмещающей среды в процессах эндогенного рудообразования. — Зап. Внесоюз. мин. общ.
- Билибин, Ю. А. (1955): Металлогенические провинции и металлогенические эпохи. — Госгеолтехиздат.
- Коржинский, Д. С. (1940): Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды инст. геол. наук, вып. 12, серия петрограф. 5.
- (1965): Общие закономерности постмагматических процессов. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 2.

- Куденко, А. А. - Стеценко, В. П. (в печати 1): Металлогенические формации Южного Казахстана.
- (в печати 2): Роль диффузии в твердом состоянии при формировании рудных месторождений.
- Константинов, М. М. (1962): Осадочные месторождения свинца и цинка. — Изд. Акад. наук СССР.
- Ронов, А. Б. (1949): История осадконакопления и колебательных движений Европейской части СССР. — Труды Геоф. инст., 3, 130.
- Смирнов, В. И. (1962): Металлогения геосинклиналей. — Сб. „Законом. размещ. рудн. месторожд.“, т. 5.
- (1965): Региональная и локальная эндогенная зональность. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 2.
- Смирнов, С. С. (1937): Избранные труды. — Изд. Акад. наук СССР, 1955.

USE OF TRACE ELEMENTS AS A CRITERION FOR THE ZONING OF ENDOGENOUS POSTMAGMATIC FORMATIONS

GERHARD TISCHENDORF, G.D.R.¹

ПРИМЕНЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ КРИТЕРИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ ЭНДОГЕННЫХ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЙ

ГЕРХАРД ТИШЕНДОРФ, Г.Д.Р.

In the past, the composition of a deposit or district of deposits served mainly as an example for the study of regularities of the zonal structure of endogenous post-magmatic formations. In their contributions to the Symposium V. I. Smirnov (1963) and Kozerenko (1963) drew attention to the necessity of considering the order of magnitude of zoning in a discussion concerning the regularities of zonal structure.

The change of the chemism of individual ore or gangue minerals as a function of the place and time of their formation has been increasingly studied in recent times, in addition to the ore-mineral paragenesis depending on the place and time of its formation during a stage or phase of mineralization. It was found that trace elements contained in a mineral can also be used as an indicator for a change of the conditions of genesis and, consequently, for a zonal differentiation. This, however, implies that the age of the mineral in question can be exactly dated, that the extent in strike and dip is relatively large, and that diadochian relations exist between trace and host element.

Examples dealing with the zonal distribution of trace elements in minerals of one generation are given in the papers presented to the Symposium by Bernard (1963) (Hg in tetrahedrite), Hak and Johan (1963) (In in sphalerite), Kigai (1963) (In and Be in cassiterite), and Tischendorf (1963) (Sr in barite) and in the lecture presented by Baumann (1965).

It is known from geochemical investigations that the Freiberg district of deposits presents an excellent zoning in the distribution of Bi-bearing galena of one generation, and that, moreover, a zonal arrangement of the trace elements indium, cobalt, copper, gallium, tin and germanium can be observed in the sphalerite of one generation. Recent investigations have shown that a zoning is also reflected by selenium contained in the galena I of the "Kiesig-blendige Bleierzformation" called "kb". The galena I of the deepest levels (11th to 13th Gez. Str.) includes high contents of selenium ($\bar{\varnothing}$ 83.5 ppm in 21 samples), that of medium levels (7th to 1/2 10th Gez. Str.) mean

¹ Delivered at the session.

contents of selenium ($\bar{\varnothing}$ 45.7 ppm in 11 samples), and the galena I of upper levels (1st to 2nd Gez. Str.) contains few selenium ($\bar{\varnothing}$ 19.7 ppm in 5 samples) (fig. 1). Probably with decreasing temperature of formation selenium contents of the galena, just as bismuth contents decline.

In all these examples the content of trace elements in minerals, which are abundant in veins in a lateral and vertical direction and whose dating is clearly defined, is an important criterion for "monoascendent zoning" in accordance with Kutina (1957), "facies zoning" or "zoning of deposition" in accordance with V. I. Smirnov (1963), and the equivalent older German term of "horizontaler oder vertikaler Fazieswechsel" respectively. The content of certain trace elements in minerals can be a very sensitive indicator for the identification of the zonal structure of a deposit.

The content of trace elements in various mineral generations may also serve as a criterion for polyascendent zoning, as shown by Kutina. Examples in this connection are given by papers submitted to the Symposium by Dubrovskii (1963) (Co and Ni in arsenopyrite of various generations) and Tischendorf (1963) (Sr in barite of various generations). Further examples are known from geochemical investigations of other districts of deposits. However, it is important to note that a change in the chemism and content of trace elements in minerals will hardly be a sufficient criterion for a new supply of solutions which is the condition for polyascendent zoning. A change in the content of trace elements taking place during various mineral generations within a supply period may positively be caused by a change of the chemism of the hydrothermal solution on account of a continuous formation of minerals and change of temperature. On the other hand, the content of trace elements of a mineral from a second supply period may be of course the same as that of the first. Therefore, regularities resulting from the distribution of trace elements of various mineral generations must always be connected with the entire paragenesis, the mineral sequence and the attachment to a certain phase of mineralization. Considering these particularities the content of trace elements in various mineral generations may also give important indications of "polyascendent

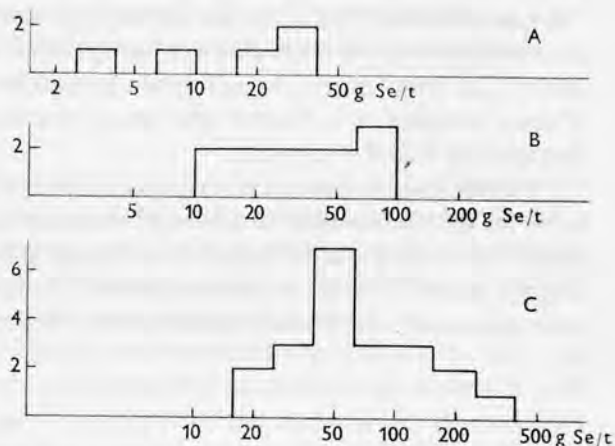


Fig. 1. Contents of selenium (in g/t) in galena I of the "Kiesig-blendige Bleierzformation" from Zentralrevier in Freiberg, Saxony, in dependence on the depth of its origin. (A = 1st to 2nd Gez. Str.; B = 7th to 1/2 10th Gez. Str.; C = 11th to 13th Gez. Str.)

zoning" according to Kutina, the "stage zoning" and "pulsation zoning" respectively according to V. I. Smirnov, or the "temporalen Fazieswechsel".

The term of "micro-zoning" was used by Hak and Johan for the phenomenon of differential contents of trace elements in a mineral at various places of formation. I do not consider this term to be well chosen, because the state in question is not a "micro-zoning", despite the use of trace elements as a criterion for a zoning, but is a normal zoning whose extent can often be observed for many hundreds of metres. The special method of identifying a zoning by means of the chemism of a mineral and its content of trace elements does not justify the use of a new term for an old phenomenon. The term "micro-zoning" should be used for the directed spatial distribution of trace elements in a mineral with zonal structure, as for example skutterudite, wurtzite and melnikovite-pyrite.

I would suggest that the participants of the Symposium should agree on uniform terms for the phenomenon of zoning of postmagmatic deposits, and that definitions should be worked out to facilitate a mutual understanding of concepts such as "supply period", "stage of mineralization", "phase of mineralization", "cycle of mineralizations", etc. I think it is necessary to begin at once with this work.

*Zentrales Geologisches Institut
Berlin*

References

- Baumann, L. (1965): On the zonal distribution of mineralization in the ore veins of the Freiberg ore district. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.
- Bernard, J. H. (1963): Polyascendent regional zoning in the metallogenic region of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Czechoslovakia. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 149—153.
- Dubrovskii, V. N. [Дубровский, В. Н.] (1963): Стадии минерализации и зональность касситеритово-сульфидного Хрустального месторождения (Дальний Восток СССР). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 86—90. (Mineralization stages and zoning of the cassiterite-sulphide Khrustal'noe deposit (Far East of the U.S.S.R.)). — *Probl. Postmagm. Dep.*
- Hak, J. - Johan, Z. (1963): Die Anwendung der Spurenelementenverteilung zur Lösung der Zonalitätsfrage. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 245—247.
- Kigai, I. N. [Кига́й, И. Н.] (1963): Месторождение Лифудзин как пример совмещения моно- и полиасцендентной зональностей. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 180—183. (Lifudzin deposit as an example of the combination of mono- and polyascendent zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Kutina, J. (1957): The zonal theory of ore deposits. — *Econ. Geol.* 52, 316—319.
- Smirnov, V. I. [Смирнов, В. И.] (1963): Порядок эндогенной зональности. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 62—68. (Order of endogenous ore zoning. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Tischendorf, G. (1963): Über SrSO₄-Gehalte im Baryt als ein Kriterium für dessen Bildungsbedingungen. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 225—229.

SOME PROBLEMS PERTAINING TO THE GENESIS OF WOLFRAMITE DEPOSITS OF SOUTHERN KIANGSI, CHINA

TU KWANG-CHI - LIU Y-MAO, CHINA¹

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ
ВОЛЬФРАМИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО КИАНГСИ, КИТАЙ

ТУ КВАНГ-ХИ - ЛЮ И-МАО

1. The Relationship Between the Granite and the Wolframite Deposits. Recent drilling and mining activities have revealed that in several wolframite deposits which occur in Paleozoic metamorphic rocks, granite or greisenized granite occurs in deeper horizons. Veins show a general tendency of maintaining the same width or becoming even wider upon entering the granite.

The granite bodies, closely related with the wolframite deposits in space, are predominantly stocks in shape, rarely exceeding 50 square kilometres in area. Even in the case where the wolframite veins occur within the range of a huge batholith, tungsten-bearing granites are actually stocks of separate intrusions. The batholiths are usually of Paleozoic or Early Mesozoic age, while the smaller stocks are of Yenshanian or Middle to Late Mesozoic age.

Recent absolute age determinations (Lee - Tai - Chiu - Wang, L. K. - Wang, C. W. 1963) of both granite bodies and their related wolframite-quartz deposits from southern Kiangsi show that the granites were formed in the period 150—190 million years ago, while the wolframite-quartz veins have very similar age intervals.

Recent works by Hsu and Lee etc. (1963) also prove that the Yenshanian age of the granite intrusion and the related tungsten mineralization holds true not only for southern Kiangsi but also for Hunan and Kwangtung. The Calidonian granite, though also widely distributed in South China, bears no appreciable tungsten mineralization.

Chemical analyses of rock samples from the various granite bodies, with the tungsten mineralization occurring either in the endo-contact or the exo-contact zones, show the uniform but unusually high content of W, Bi, Mo and Sn, averaging to 10—2,000 times the average content of the corresponding elements in acid rocks (tab. 1)².

Highest concentration is especially noticeable for Bi, which, with only one exception, average 800—2,000 times the average content in acid rocks. Less con-

¹ Delivered at the session.

² Data compiled from chemical analyses by various prospecting parties. Average contents of Bi, Mo, W, Sn and Cu in acid rocks are taken from Vinogradov (1962).

concentrated is W (50 times in general). Mo and Sn show the least tendency of enrichment, while Cu is only slightly enriched.

From the above discussion, the very close consistency in space and in time between the Yenshanian granite and related tungsten mineralization, as well as the very high degree of enrichment of Bi, W, Sn, Mo in both granite and tungsten deposits leave no doubt that the two are firmly related genetically.

2. Wall-Rock Alteration and Mode of Formation of Wolframite. Wall rock alteration of the wolframite deposits is different according to the nature of the enclosing rocks. In southern Kiangsi two cases may roughly be differentiated (tab. 2).

All the foregoing types of wall-rock alteration may in places be accompanied by the appearance of wolframite, the formation of which is a result of replacement rather than vein-filling.

The frequent occurrences of wolframite in greisens, especially in mica-enriched greisens, have been remarked by a number of workers (Hu - Ji 1962). Tungsten content in greisens of certain deposit may reach 50% metal content in veins. Microscopic investigation shows that the disseminated, platy wolframite crystals usually replaced feldspars, together with muscovite and secondary quartz.

Alkali feldspathization is considered by some geologists as a process which tends to disperse tungsten and other metals (Hu - Ji 1962), and thus the altered rock is unlikely to be accompanied by tungsten mineralization. Field observation shows, however, that the albitized granite near the vein is not always deprived of mineralization. Studies under the microscope show that the scattered crystals of wolframite often replaced albite. In this case mineralization is later than albitization, which in its turn is later than potassium metasomatism.

Chloritized country rock with wolframite and tourmalinized shaly and sandy sediments with wolframite were also encountered. In the former case wolframite is accompanied by scheelite, molybdenite and pyrite. The enclosing rock was intensively sericitized before chloritization took place. In the latter case disseminated wolframite is found in impure sandstone, which has suffered severe tourmalinization. Both wolframite and tourmaline replaced quartz and sericite.

Spatially, tungsten mineralization in altered rocks seems to occur more often in places of thinning-out of wolframite-quartz veins. The altered granite is an exception in this case, where mineralization may accompany the vein side by side, though only sporadically.

At present, the significance of replacement in forming tungsten ores of appreciable size is still too early to emphasize; vein-filling remains probably the most important mode of formation of wolframite-quartz veins. However, it is clear that replacement may be a promising factor in giving rise to tungsten mineralization.

3. Vertical Zoning and Stages of Mineralization. The problem of vertical zoning of wolframite deposits in southern Kiangsi has been the subject of discussion for many years. The present authors hold the opinion that both the puls-

Table 1

Average Content of Metals in Granites of S. Kiangsi, as Compared with Average Content in Acid Rocks

Granite bodies	W		Sn		Mo		Bi		Cu	
	wt%	equivalents to Vinogradov's average	wt%	equivalents to Vinogradov's average	wt%	equivalents to Vinogradov's average	wt%	equivalents to Vinogradov's average	wt%	equivalents to Vinogradov's average
1	0.011	73			0.001	10	0.007	1170	0.003	1.5
2	0.007	46	0.003	10			0.008	1330	0.012	6
3	0.011	73			0.001	10	0.005	830	0.005	2.5
4	0.008	53					0.012	2000	0.010	5
5	0.005	33			0.008	80	0.005	830	0.020	10
6							0.008	1330		
7	0.008	53	0.01	33			0.0017	280		

Table 2

Wall-Rock and Related Alteration

	Wall-rock	Granite	Shaly and sandy sediments
Principal types of alteration	Upper parts of deposits	Greisenization	Silicification Sericitization Tourmalinization Chloritization (In order of abundance in distribution)
	Lower parts of deposits	Alkali feldspathization Greisenization	

ation zoning and the zoning caused by deposition (the first and the second types of zoning of V. I. Smirnov 1960) probably co-exist in most wolframite deposits, but the roles played by the two processes are different. Zoning caused by deposition seems to be the main factor in affecting the vertical distribution of most of the metallic minerals, whereas the pulsational zoning is significant as far as the whole mineralization history, including both metallic and barren mineralizations, is concerned.

Zoning effect is closely related to stages of mineralization. Observations in southern Kiangsi show that Sn, W, Be, Mo, Bi and other metals precipitated from the ore solutions essentially in one stage. However, if barren veins are taken into

consideration, the whole process of mineralization usually took place in 3—4 separate stages.

As barren veins and veinlets of later stages, cutting off veins of main metallic stage, usually occur in lower horizons, one is apt to encounter the reversed pulsational zoning.

Reasons why the products of later stages of mineralization should occur in the lower part of a deposit probably lie in the fact that the deposit in question suffered constant uplift during the whole process of mineralization.

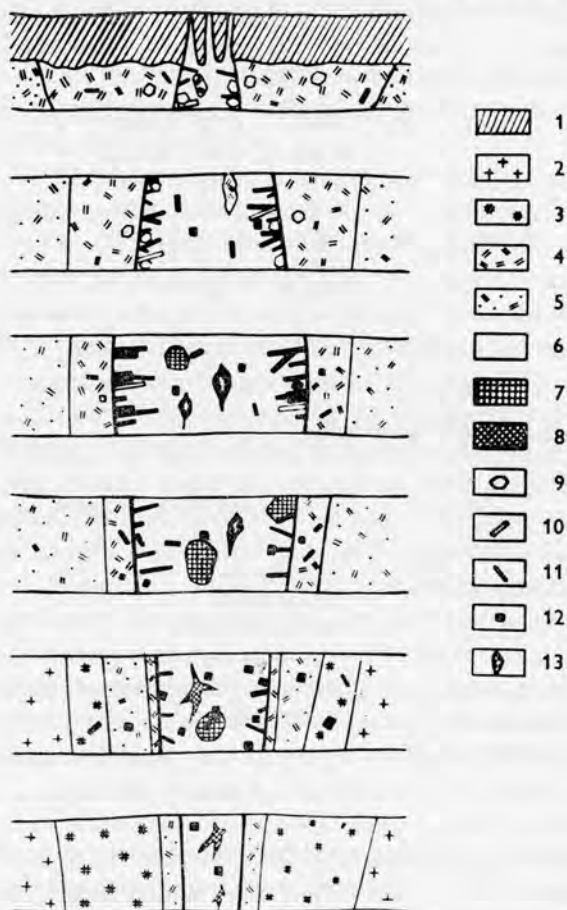


Fig. 1. Schematic vertical zoning of the wolframite-cassiterite deposit which occurs in granite (S. Kiangsi, China)

1 — metamorphosed Lower Paleozoic, 2 — biotite granite, 3 — alkali-feldspathized granite, 4 — mica-enriched greisen, 5 — quartz-enriched greisen, 6 — quartz, 7 — potassium feldspar, 8 — carbonates, 9 — cassiterite, 10 — beryl, 11 — wolframite, 12 — sulfides, 13 — vugs

Most of the metallic minerals appeared in the main stage of mineralization. Their distribution in space gives rise to the reversed vertical zoning of deposition (fig. 1). The factor of oxidation and reduction and the factor of enrichment of sulphur ions (Betekhtin 1953), in the lower part of the deposit would account partly for the appearance of sulphides below and oxysalts above.

The role of oxygen-sulphur concentration in giving rise to zoning effect can be seen from the distribution of different minerals of the same elements. For example, in certain deposits one may observe that beryl, which is concentrated in the upper part of a vein, gives place to helvite in the middle portion of the vein where other sulfides also increase in amounts.

The factor of relative concentration of mineralizers toward the upper part

of a large, steeply-dipping vein is also responsible for the vertical zoning by deposition. In many deposits one notices relative abundance of micas, topaz, more frequent appearance of vugs and quartz with comb structure in upper horizons. These facts, together with the existence of intensive greisenization and the occurrence of mineralizer-loving minerals (cassiterite, beryl, molybdenite etc.) in the upper part of the deposit, leave little doubt that mineralizers played an important role in causing vertical zoning.

*Institute of Geology
Academia Sinica
People's Republic of China*

References

- Betekhtin, A. G. (1953): Hydrothermal solutions, their nature and processes of ore-formation. — In: *Principal Problems in the Studies of Magmatogenic Ore Deposits*, Moscow.
- Hsu, K. C. - Sun, N. - Wang, T. T. - Hu, S. C. (1963): Investigation on the polycyclic granite intrusion of Southern China with special notice on their ages of intrusion, distribution, characteristics and their genetic relationship to mineral deposits. — *Acta geol. sin.* 43, 1—26, 117—153.
- Hu, S. C. - Ji, S. Y. (1962): Studies on the alteration of granitic wall rocks of wolframite-quartz veins of a tungsten deposit of Nanling. — *Acta geol. sin.* 42, 236—254.
- Lee, P. - Tai, T. M. - Chiu, C. Y. - Wang, L. K. - Wang, C. W. (1963): Absolute age of the pegmatites and granites of southern inner Mongolia and Nanling region by K—Ar determinations. — *Scientia geol. sin.* 1, 1—9.
- Smirnov, V. I. (1960): Types of hypogene zonation of hydrothermal ore bodies. — *Int. geol. Congr.*, XXI Session 16, 181—191.
- Vinogradov, A. P. [Виноградов, А. П.] (1962): Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — *Геохимия*, 7, 555—571. (Average contents of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust. — *Geokhimiya*).

МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ И ПРОБЛЕМА КЛАССИФИКАЦИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Г. А. ТВАЛЧРЕЛИДZE, СССР¹

METALLOGENIC ZONING AND THE PROBLEM OF CLASSIFICATION OF ORE DEPOSITS

G. A. TVALCHRELIDZE, U.S.S.R.

В прочитанных на Конференции докладах и материалах, опубликованных оргкомитетом перед Конференцией, не малое внимание уделено проблеме региональной металлогенической зональности рудных месторождений. В настоящем кратком выступлении мы ставим себе целью наметить возможные пути дальнейшей разработки этой проблемы, освещенной в докладах В. И. Смирнова и отчасти Бернарда.

Особый интерес в данном случае вызывают следующие два вопроса. Во-первых, мы считаем целесообразным подчеркнуть отсутствие прямой связи между металлогенической зональностью и другими типами зональности, выделяемыми В. И. Смирновым (1963) под названием промежуточной и локальной зональностей и включающими зональности рудных районов, узлов, полей, месторождений и рудных тел. Данное обстоятельство не нашло отражения в основательной сводке по теории зональности рудных месторождений, составленной в свое время Парком (1958). Металлогеническая зональность обусловлена первичным исходным строением составных частей геосинклинальных областей, тогда как все остальные названные типы зональности в той или иной степени связаны со структурными, фациальными, физико-химическими и другими условиями процесса рудоотложения. Поэтому можно думать, что зональность в размещении месторождений Спишско-Гемерского Рудогорья, выявленная Бернардом (Bernard 1963), относится к категории не региональной зональности, а зональности рудных районов. Таким образом металлогеническая зональность представляет предмет самостоятельного изучения в общей проблеме зональности рудных месторождений.

Во-вторых, проблема металлогенической зональности тесно связана с более обширной и существенной проблемой классификации рудных месторождений. Успехи металлогенических исследований в различных регионах с одной стороны и исследований в области процесса рудообразования — с другой, позволяют в настоящее время в первом приближении разработать классифи-

¹ Зачитано на заседании.

кацию рудных месторождений по главным тектоно-магматическим комплексам, как это неоднократно рекомендовалось С. С. Смирновым (1947 и др.).

В качестве одного из вариантов такой будущей классификации рекомендуется в геосинклинальных областях выделять следующие главные типы структур, обладающие специфичной рудной минерализацией:

1. Вулканогенные геосинклинали с месторождениями хромита, платины, железа, кобальта, меди, свинца, цинка, золота, ртути.

2. Терригенные геосинклинали с месторождениями редких металлов (Sn, W, Mo, Bi), золота, ртути, сурьмы, мышьяка, редких и радиоактивных элементов.

3. Геоантиклинали с месторождениями меди, молибдена, вольфрама, мышьяка, свинца, цинка.

4. Наложенные эпиплатформенные структуры с месторождениями ртути, сурьмы, свинца, цинка и меди.

Каждая из отмеченных главных структур может быть дополнительно подразделена на типы и категории, а месторождения сгруппированы в рудные формации, среди которых целесообразно различать отдельные минеральные типы.

Классификация рудных месторождений, разработанная на металлогенической основе, будет иметь не только общее, но и непосредственное прикладное значение.

Можно полагать, что проблема классификации месторождений полезных ископаемых заслуживает обсуждения на столь-же авторитетной конференции, как настоящая.

*Кавказский институт минерального сырья
Тбилиси*

Литература

- Парк, Ч. Ф. (1958): Теория зональности рудных месторождений. — Сб. „Проблемы рудных месторождений“. Изд. иностр. лит., Москва.
- Смирнов, В. И. (1963): Порядок эндогенной рудной зональности. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 62—68.
- Смирнов, С. С. (1947): Рецензия на статью П. Ниггли „Систематика магматогенных рудных месторождений“. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 1.
- Bernard, J. H. (1963): Polyascendent regional zoning in the metallogenic region of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 149—153.

АНГАРО-ИЛИМСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД И ИХ ЗОНАЛЬНОСТЬ

С. А. ВАХРОМЕЕВ, СССР

ANGARA-ILIM IRON ORE DEPOSITS AND THEIR ZONING

S. A. VAKHROMEYEV, U.S.S.R.

Железорудные месторождения Ангаро-Илима, находящиеся в южной части Сибирской платформы, известны еще с прошлого столетия. Интенсивной разведке и углубленному изучению они подверглись в период 1931—1935 г. г. и 1953—1956 г. г. Месторождения находятся в пределах Братского и Нижне-Илимского районов Иркутской области и размещаются на громадной площади около 40 000 кв. км. Известно более 20-ти месторождений и рудопроявлений, из которых особенно выделяются по размерам и качеству руд — Коршуновское и Рудногорское.

В районе месторождений развиты песчано-глинистые и мергелистые осадочные породы нижнего палеозоя (главным образом верхний кембрий и ордовик), залегающие почти горизонтально.

Месторождения пространственно и генетически связаны с основными породами диабазового состава — с так называемыми сибирскими траппами. Кроме того, характерной особенностью месторождений является приуроченность их к вулканическим аппаратам (воронкам и трубкам), которые заполнены туфами, туффитами и туфобрекчиями. В большинстве случаев породы эти подверглись скарнированию, а местами целиком перешли в пироксеногранатовые скарны.

Отметим некоторые структурно-морфологические и минералого-петрографические особенности Рудногорского месторождения, обстоятельно изученного Росляковым (1960). Структура месторождения определяется наличием вулканических трубок, прогибом вмещающих эти трубки осадочных толщ и возникновением мощной крутопадающей зоны разлома широтного направления. Различают два основных морфологических типа рудных тел: рудные жилы и метасоматические залежи.

Главное тело в виде сплошной жилы или нескольких параллельных жил имеет среднюю мощность 40 м и прослежено по простиранию в широтном направлении почти на 3 км. Рудное тело, имеющее крутое южное падение, окружено зоной скарнов, ширина которой составляет 300—500 м.

Текстуры жильных руд довольно разнообразны: полосчатые, массивные, кристификационные, колломорфные и оригинальные оолитовые (сфероолитовые).

Главным рудным минералом является магно-магнетит, содержащий от 5 до 8% окиси магния в виде изоморфной примеси. В небольшом количестве в рудах содержится гематит. Сопровождающие минералы руд представлены пироксеном, гранатом, апатитом, серпентином, хлоритом, кальцитом и др.

В строении рудных тел можно подметить явление первичной зональности, обусловленное пульсирующим поступлением рудоносных растворов и наложением нескольких стадий минерализации.

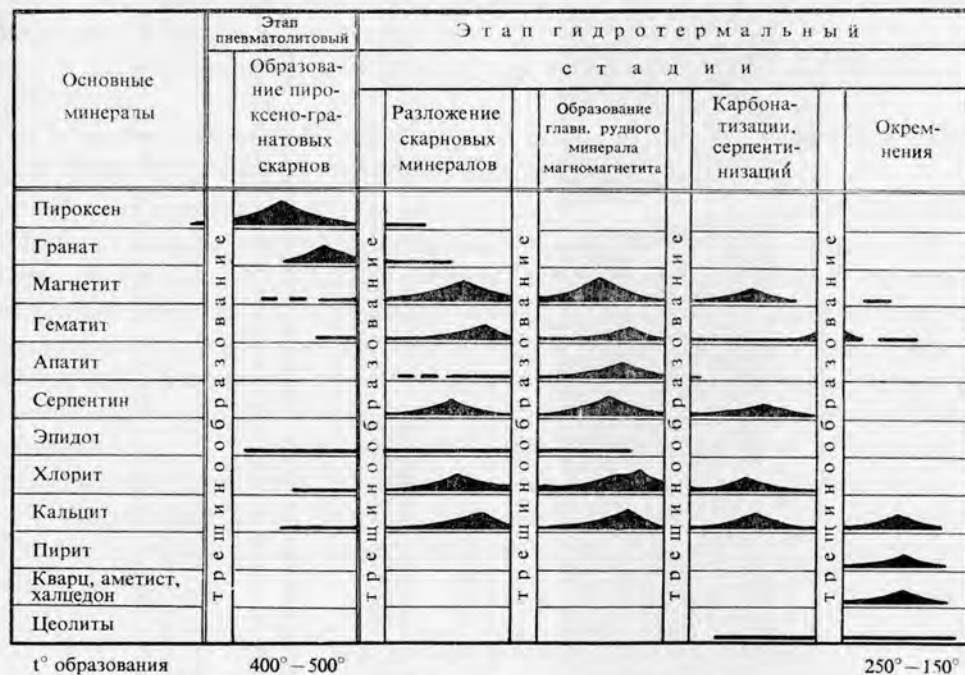


Рис. 1. Схема формирования месторождения и последовательность минералообразования в скарнах и рудах Рудногорского месторождения (по Рослякову)

Росляков выделяет два основных этапа рудообразования. Первый этап — пневматолитовый, в который образовались высокотемпературные скарны (пироксен, гранат с незначительной примесью других силикатов и рудных минералов).

Второй этап — гидротермальный, разделяющийся на следующие стадии минерализации:

(а) разложение скарновых минералов, карбонатизация и гидратизация (магно-магнетит, гематит, серпентин, хлорит, кальцит);

(б) образование главной массы магно-магнетита вместе с апатитом; возникновение кальцит-магнетитовых жилков; формирование оолитовых (сферолитовых) руд;

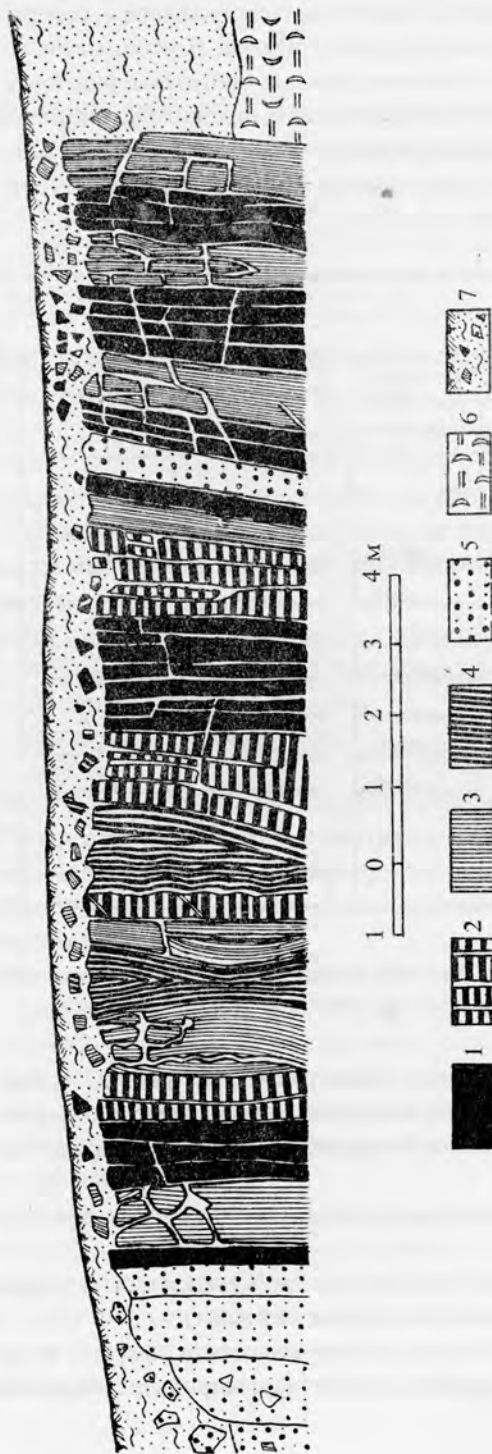


Рис. 2. Строение магнетитовых жил и характер контактовых переходов между различными типами руд и вмещающими породами. (Зарисовка рудной жилы в восточном борту канавы № 101). (По Рослякову)

1 — жильные магнетитовые руды зернистой текстуры, 2 — жильные руды с апатитом полосчатой текстуры, 3 — тонкополосчатые руды, 4 — грубополосчатые руды, 5 — оолитовые (сферолитовые) руды, 6 — скарированные туфы, 7 — растительный слой и деловий

(в) карбонатизация, серпентинизация, хлоритизация;
(г) окремнение (кварц, амethyst, халцедон) и отложение позднего кварца и кальцита (рис. 1).

Образование основного рудного минерала — магно-магнетита — происходило пульсационно, в несколько стадий минерализации, при многократном трещинообразовании.

В пользу этого указывают следующие главные факты:

1. полосчатое строение рудных залежей с резкой обособленностью руд по составу и характеру зернистости (рис. 2);

2. наличие кальцит-магнетитовых жил и прожилков, секущих основное рудное тело;

3. формирование оолитовых (сферолитовых) руд, локализовавшихся в приоткрывающихся полостях внутри основных жильных тел.

Кроме пульсационной зональности следует еще отметить закономерное изменение состава руд Рудногорского месторождения от поверхности до глубины 700 метров. На каждые 100 метров углубки содержание валового железа снижается почти на 2%, а окисного — на 3%. Содержание закисного железа с глубиной постепенно повышается с 11,75% у поверхности до 16,54% на глубине 700 метров. Это явление, очевидно, можно связать с закономерным уменьшением содержания окиси магния в магно-магнетите по мере увеличения глубины залегания руд, что Бетехтин объяснял колебаниями кислородного потенциала. Закономерные изменения состава руд с глубиной зависят, в основном, от физико-химических условий (температуры, давления, глубины, состава растворов) и поэтому означенные изменения приближаются к явлению моноасцендентной зональности.

*Иркутский политехнический институт
Кафедра минералогии, петрографии и полезных ископаемых
Иркутск*

Литература

Антипов, Г. И. - Иващенко, М. А. - Корабельникова, В. В. - Косыгин, М. К. - Кузнецов, Г. А. - Пекарин, П. М. - Росляков, Г. В. - Страхов, Л. Г. (1960): Ангаро-Илимские железорудные месторождения трапповой формации южной части Сибирской платформы. Госгеолтехиздат.

К ВОПРОСУ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ РУДНЫХ ПРОВИНЦИЙ

Ф. И. ВОЛЬФСОН¹ - Л. И. ЛУКИН, СССР¹

THE PROBLEM OF GENESIS OF REGIONAL ZONING OF ORE PROVINCES

F. I. VOL'FSON - L. I. LUKIN, U.S.S.R.

Мы кратко остановимся на вопросе региональной зональности рудоносных провинций, характеризующихся поясовым распределением гидротермальных месторождений отдельных металлов. Этот вопрос был проанализирован в докладе В. И. Смирнова (1965). Мы попытаемся развить высказанные представления, рассмотрев некоторые дополнительные данные, касающиеся глубин нахождения источника оруденения.

С. С. Смирнов в 1944—47 годах один из первых детально описал ряд рудных провинций — Восточное Забайкалье, Верхоянье и весь Тихоокеанский пояс в целом. Он показал, что рудные пояса, несущие оруденение определенных металлов, характеризуются особыми чертами истории геологического развития и магматизмом. Однако он отметил, что „перевести мост“ между рудными поясами не впадая в спекуляцию пока невозможно. В настоящее время выяснилось, что данные С. С. Смирнова по геологии рудных поясов Восточного Забайкалья представляют собой достаточно надежные опоры для построения этого связующего моста. Среди них особое значение имеет выявленная С. С. Смирновым близость во времени образования высокотемпературных и низкотемпературных месторождений. В разрешении проблемы региональной зональности оруденения важное значение имеют также соображения, высказанные Королевым, который не только рассмотрел структурные условия формирования отдельных рудных поясов, но и в своей работе „Эндогенное рудообразование в развитии земли“ (1959) поставил вопрос о необходимости сопоставления глубин отделения рудоносных флюидов от магматических масс (считая от поверхности, существовавшей в процессе минерализации) с глубиной уровня выпадения руд из растворов.

Данные, полученные за последние годы геологами СССР и других стран по различным рудоносным провинциям показывают, что оловянные и вольфрамовые месторождения, сопровождающиеся грейзенизацией вмещающих пород, формируются в момент замыкания геосинклиналей на относительно небольшом расстоянии от места отделения рудоносных растворов и, как правило, простран-

¹ Зачитано на заседании.

ственно и, очевидно, генетически связаны с материнскими массивами кислых изверженных пород. Верхние части рудных жил этих месторождений формируются на глубине от первых сотен метров до полутора, реже более километра относительно бывшей земной поверхности.

Низкотемпературные же флюоритовые, урановые и некоторые сурьмяно-рутутные месторождения, развитые в тех же провинциях, но в других рудных поясах, непосредственной генетической связи с массивами изверженных пород не имеют и их образование приходится связывать с действием растворов, поступавших из значительных глубин. Оруденение этих месторождений локализуется на весьма значительном удалении от породившего их магматического очага, а верхние их части залегают на относительно небольшой глубине от земной поверхности, существовавшей в процессе минерализации.

Такие месторождения возникают преимущественно в связи с проявлением глубокопроникающих разломов, в жестких блоках, в условиях перехода территории к платформенному развитию, либо при активизации древних щитов и ранее возникших платформ.

Месторождения других металлов (молибден, золото, медь, свинец, цинк) формируются в рудных поясах, развившихся в условиях переходных между рудными поясами указанных типов. Они размещаются в тектонических блоках более жестких по отношению к месторождениям, связанным с грейзенами, и образуются позже этих месторождений, но обычно предшествуют низкотемпературному оруденению.

Закономерность пространственного положения эндогенных месторождений относительно положения возможного источника рудоносных растворов, при мало отличающейся глубине формирования верхних частей рудоносных жил от бывшей земной поверхности, очевидно, можно объяснить последовательным удалением рудоносного магматического очага относительно земной поверхности.

Примером может служить группа флюоритовых месторождений Восточного Забайкалья. Они образуют самостоятельный пояс, протягивающийся несколько южнее свинцово-цинкового пояса и развитый в более жестком тектоническом блоке. Сходная же закономерность выявляется на площадях флюоритовых месторождений в Чаткальском хребте (Средняя Азия) и в ряде других районов.

Не следует думать, что вся проблема возникновения рудных поясов гидротермальных месторождений в целом может быть объяснена только относительной глубиной уровня отделения флюидов от магматического очага и расстоянием этого уровня от места локализации оруденения. Важную роль играют и другие факторы, в частности специализация магмы, а также продолжительность периода рассеяния данного металла в породообразующих и аксессуарных минералах остывающих магматических масс до момента отделения соединений этого металла в виде флюида. Немаловажное значение имеет и стойкость

комплексных соединений, в виде которых металлы переносятся рудоносными растворами.

Однако прежде всего геологические исследования дают возможность выяснить геотектонические особенности различных рудных поясов и позволяют высказать суждения об относительной глубине уровня отделения флюидов от магматических очагов в различных тектонических блоках. Это позволяет существенно уточнить геологические критерии поисков различных металлов. Так, оловянные и вольфрамовые месторождения, связанные с грейзенами, целесообразно искать в бывших интрагеосинклинальных областях, а низкотемпературные флюоритовые, урановые и некоторые другие месторождения — в областях интрагеоантиклинальных поднятий, а также в пределах внутренних массивов, либо на активизированных щитах и платформах. При этом следует учитывать, что иногда в отдельных тектонических блоках на одном уровне могут находиться рудопроявления, сформированные при различных температурных условиях.

Изложенное в некоторой степени перекликается с представлениями Радкевич о различных глубинах залегания активного магматического очага, породившего оловорудные месторождения различных генетических типов, высказанными ею в докладе, опубликованном в материалах настоящего симпозиума. Детальное изучение геологического строения отдельных рудоносных блоков позволяет уточнить представление об относительной глубине залегания магматического очага, образующего месторождения различных типов, и сделать новый шаг для строительства моста, связующего между собой отдельные рудные пояса в каждой рудоносной провинции.

*Институт геологии рудных месторождений
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР
Москва*

Литература

- Королев, А. В. (1959): Эндогенное рудообразование в развитии Земли. — Тр. Ср.-Азиатск. политехн. инст., нов. сер., вып. 6.
- Смирнов, В. И. (1965): Региональная и локальная эндогенная рудная зональность. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 2.

THERMODYNAMIC CONSIDERATION ON THE ORIGIN OF THE ZONAL ARRANGEMENT OF ORE DEPOSITS

HIRAKU YAMAZAKI, JAPAN

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАССУЖДЕНИЯ О ВОЗНИКНОВЕНИИ
ЗОНАЛЬНОГО РАЗМЕЩЕНИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

ГИРАКУ ЯМАЗАКИ, ЯПОНИЯ

Introduction

What are mineral solutions? This, as well as some questions regarding the magma which is considered to be molten silicates, is the most difficult question to which a clear-cut answer can be given and it is not yet clear under what conditions the mineral solutions were made from magma. By most authors it is presumed to be alkaline from the nature of minerals dissolved, chemical effects, field strength of ions, ionic mobilities, etc. Especially, the problems concerning the solubility of metallic minerals are considered to be very important in geochemical discussions on mineral solutions. However, such geochemical evidence alone obtained mainly from field observations is not sufficient to explain the origin of igneous ore deposits. The way the deposit is formed cannot be explained by geochemical discussions alone, because otherwise the zonal arrangement of ore elements found in most of igneous ore deposits, the sequence of crystallization, the mineral paragenesis and other phenomena would have been cleared theoretically.

In this paper some theoretical data are presented on these problems by making a few unavoidable assumptions.

Assumptions

The writer makes the following three assumptions which are considered to be statistically the most fundamental. Subsequent discussions will be made on the basis of these assumptions.

1. So-called conceptual mineral solutions in the state which begins just before mineralization and ends upon its completions are distinguished clearly from the surrounding rocks, regardless of their thermodynamic state. In addition, it is assumed that each part is always heterogeneous in its thermodynamic property, and that the mineral solution is a heterogeneous system of multi-components which are capable of exchanging energy and elements with the external system through the surface.

2. Thus, quantitative relations concerning the reciprocal transformation of energy in various forms in the "mineralizing system" are considered to be explained by the first law of thermodynamics.

3. A change of state in the mineralizing system, namely mineralization, is regarded as a complicated thermochemical change in the interior, and the direction of this change can be explained by the second law of thermodynamics.

Consideration based on the first law of thermodynamics

Energy required for a change of state in the mineralizing system, which is a kind of geo-physico-chemical working substances, is considered to have come from rocks or from the residual solution of magma.

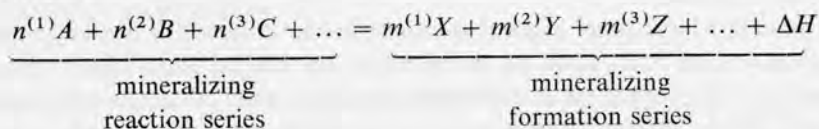
However, since the mineralizing system generally has a higher potential than external system, such as its surrounding rocks, it cannot be decided easily whether it is an independent system or a semi-independent system of a changing system. The heat origin of the mineralizing system, such as that of rocks and residual solution of magma, is excluded from our consideration, in view of the fact that this problem should develop into a discussion of mineral deposit which has many origins such as metamorphic deposit. We consider that it is most reasonable to assume it a semi-independent system whose energy is furnished from the external systems. Thus, the so-called "mineralizing heat origin" of rocks and residual solution of magma is interpreted as a substance which exists under the thermodynamic concept when we consider it representing all heat origins related to the origin of the mineral deposit.

When the quantitative reciprocal transformation of various forms of energy accompanied by a given change of state in the mineralizing system is examined, it is clear that the following relationship holds

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

between the absolute value of heat quantity ΔQ on one hand which is given from the mineralizing system within time differential Δt for mineralization, and the amount of work ΔW that the mineralizing system has spent for the external system, and change of internal energy ΔU which results from the change of state on the other.

If a given change of state in the mineralizing system is expressed thermochemically, we have



where A, B, C, \dots are components in the mineralizing reaction series, X, Y, Z, \dots components in the formation series, $n^{(1)}, n^{(2)}, n^{(3)}, \dots$ are numbers of moles of each component in the mineralizing reaction series, $m^{(1)}, m^{(2)}, m^{(3)}, \dots$ numbers of moles

of each component in the formation series and ΔH is formation enthalpy of the mineralizing formation series.

Thus the mineralizing reaction series are considered to be a primary state I, while the mineralizing system or, similarly, the mineralizing formation series are considered to be state II after time differential Δt .

Initial energies U_I and U_{II} of the mineralizing system in each state will be given by

$$U_I = U_I^{(1)} + U_I^{(2)} + U_I^{(3)} + \dots = \sum n^{(1)}u_I^{(1)} + \sum n^{(2)}u_I^{(2)} + \sum n^{(3)}u_I^{(3)} + \dots \\ = \sum nu_I$$

where $U_I^{(1)}, U_I^{(2)}, U_I^{(3)}, \dots$ are internal energy of each phase in the mineralizing reaction series, $u_I^{(1)}, u_I^{(2)}, u_I^{(3)}, \dots$ internal energy per mole of each component in the U_I phase,

$$U_{II} = U_{II}^{(1)} + U_{II}^{(2)} + U_{II}^{(3)} + \dots = \sum m^{(1)}u_{II}^{(1)} + \sum m^{(2)}u_{II}^{(2)} + \sum m^{(3)}u_{II}^{(3)} + \dots \\ = \sum mu_{II}$$

where $U_{II}^{(1)}, U_{II}^{(2)}, U_{II}^{(3)}, \dots$ are internal energy of each phase in the mineralizing formation series, $u_{II}^{(1)}, u_{II}^{(2)}, u_{II}^{(3)}, \dots$ internal energy per mole of each component in the U_{II} phase.

Thus ΔU for a change of state in the mineralizing system, which is equal to the sum of the internal energy of each phase of the system, is given by

$$\Delta U = U_I - U_{II} = \sum nu_I - \sum mu_{II}$$

This equation shows the thermodynamic details of internal energy with respect to the number of each component in the mineralizing system. Kinds of work by which the mineralizing system influences the external system and vice versa are innumerable. The amount of change ΔW accompanied by the change of state is given by

$$\Delta W = W_I - W_{II}$$

where W_I is the quantity of work which the mineralizing system possesses at the primary state and W_{II} the quantity of work which the system possesses at the state after time differential Δt . It is impossible, however, to actually observe ΔW . For example, the quantity of work required to ascend from a certain depth of the underground, and the volume work done by a friction of the external system on the way required for an exchange of various elements are both of thermodynamic concept and are actually immeasurable. Besides, the mineralizing system is an open system depending on spontaneous changes of nature. Therefore, it is a system which is unable to develop without having close relationship with all physical fields of the earth. Among these fields, especially, chemical potential, electric potential and gravity potential are considered to be the most influential on a change of state in the mineralizing system. Accordingly, the quantity of change, which is essential in understanding the complicated work done at the time of mineralization, is a so-called

capacity factor, and the quantity which is regarded as a cause of the change of state is understood as an intensity factor ψ in this respect.

Thus, when various kinds of work in the mineralizing system are rewritten under thermodynamic concepts, the later equation becomes

$$\Delta W = W_I - W_{II} = \psi_I \Delta \varphi_I - \psi_{II} \Delta \varphi_{II}$$

And the first equation can be rewritten as follows by the use of these equations:

$$\Delta Q = \{ \sum n u_I - \sum m u_{II} \} + \{ \psi_I \Delta \varphi_I - \psi_{II} \Delta \varphi_{II} \}$$

Consideration based on the second law of thermodynamics

Heat quantity ΔQ in the latest equation has the following relation with temperature T in the mineralizing system within time differential Δt ,

$$\Delta S = \sum \frac{\Delta Q}{T}$$

where ΔS is an entropy change caused by a change of state in the mineralizing system and its variation determines the direction of the change of state in the system. When entropy at the primary state I in the system is given by S_I and at a state after Δt by S_{II} , then we have

$$\begin{aligned} S_I &= S_I^{(1)} + S_I^{(2)} + S_I^{(3)} + \dots = \sum n^{(1)} s_I^{(1)} + \sum n^{(2)} s_I^{(2)} + \sum n^{(3)} s_I^{(3)} + \dots \\ &= \sum n s_I \end{aligned}$$

where $S_I^{(1)}, S_I^{(2)}, S_I^{(3)}, \dots$ are entropy of each phase of the mineralizing reaction series, $s_I^{(1)}, s_I^{(2)}, s_I^{(3)}, \dots$ entropy per mole of each component in the S_I phase

$$\begin{aligned} S_{II} &= S_{II}^{(1)} + S_{II}^{(2)} + S_{II}^{(3)} + \dots = \sum m^{(1)} s_{II}^{(1)} + \sum m^{(2)} s_{II}^{(2)} + \sum m^{(3)} s_{II}^{(3)} + \dots \\ &= \sum m s_{II} \end{aligned}$$

and where $S_{II}^{(1)}, S_{II}^{(2)}, S_{II}^{(3)}, \dots$ are entropy of each phase of the mineralizing formation series, $s_{II}^{(1)}, s_{II}^{(2)}, s_{II}^{(3)}, \dots$ entropy per mole of each component in the S_{II} phase.

According to the second law, however, the direction of actual spontaneous changes of state is in the following relation with temperature within the period and with the differential change of energy.

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

It is understood that this is an inequality which shows some possibility in explaining the direction of mineralization in terms of entropy. But as mentioned earlier, the entropy does not necessarily increase when the mineralizing system, which is considered to be a semi-independent system, makes a spontaneous irreversible change. This discussion requires an introduction of the concept of free energy as its foundation

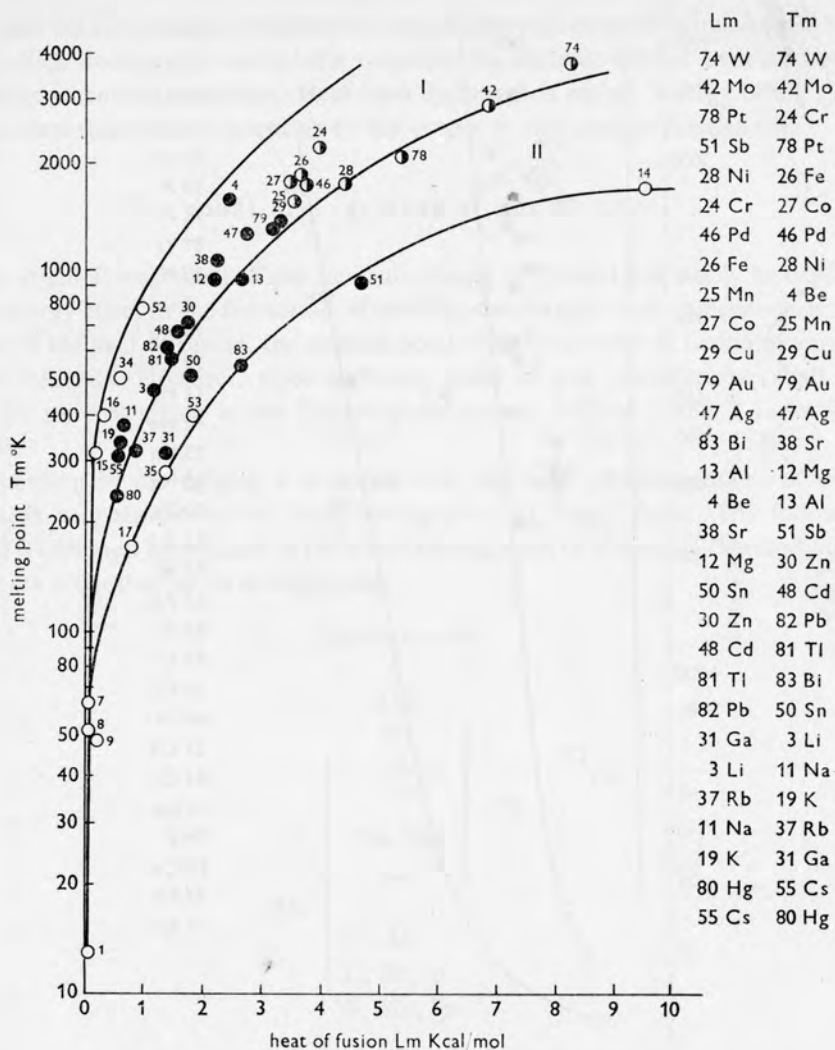


Fig. 1. Relationship between melting point and heat of fusion of element
 ● — metallic element, ■ — transition element, ○ — non-metallic element

of explanation. However, if a thermodynamic change of state in the controlled natural kingdom is to become settled in the direction of increase of entropy, we can write

$$\Delta S > \sum \frac{\Delta Q}{T}$$

Therefore, it does not make any difference even if the direction of a change of state

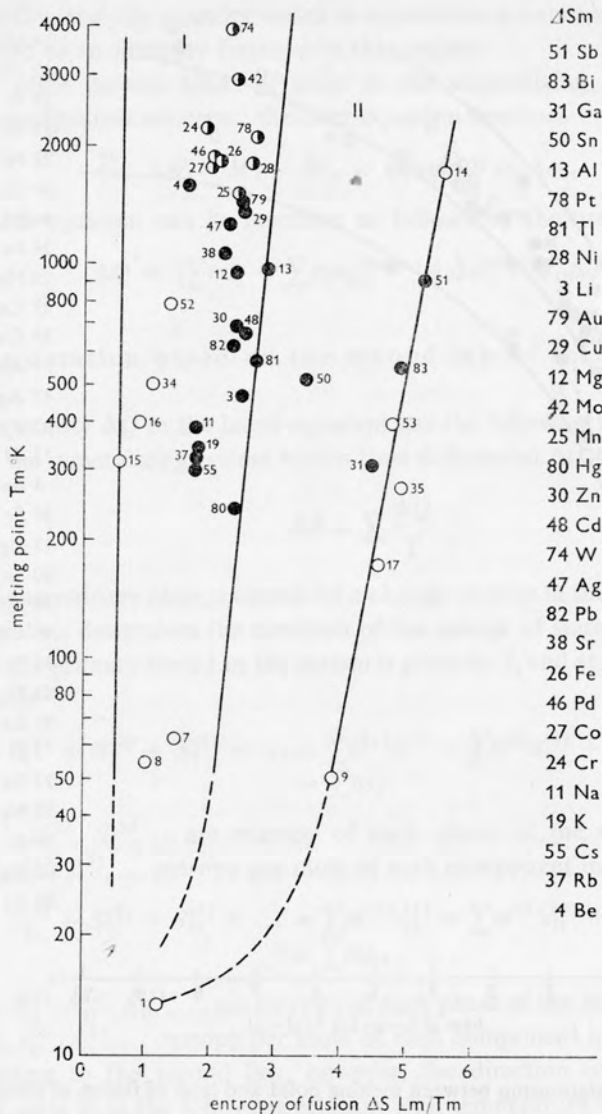


Fig. 2. Relationship between melting point and entropy of fusion of element
 ● — metallic element, ■ — transition element, ○ — non-metallic element

in the mineralizing system agrees with that of the increase of entropy. Thus, the above equation is expressed by

$$\Delta Q > \{\sum nu_1 - \sum mu_{II}\} + \{\psi_I \Delta \phi_I - \psi_{II} \Delta \phi_{II}\}$$

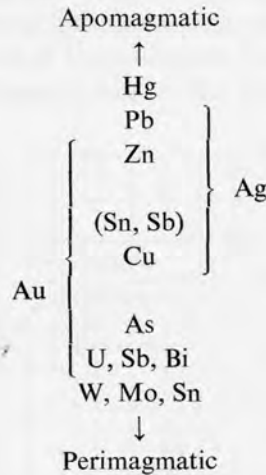
$$T \Delta S > \{\sum nu_1 - \sum mu_{II}\} + \{\psi_I \Delta \phi_I - \psi_{II} \Delta \phi_{II}\}$$

In this respect, energy, temperature and entropy of mineral solutions are vital factors which dominantly control the origin of the mineral deposit over any other geo-physico-chemical quantities. Here their influence is called "energy effect", and it is the most important concept as to the origin of the igneous ore deposit.

The zonal arrangement of ore elements

The zonal arrangement of ore elements should be studied preferably by expressing the energy effect in the formation of ore deposits derived in the preceding section in terms of the heat of fusion, the melting point and the entropy of fusion of various metallic minerals. However, since sufficient data are not available, we shall use values for pure elements in the following discussion. Figures 1 and 2 show their relations.

According to the figures, it is found that the order of arrangement of those elements is very similar to the zonal arrangement of Berg's figure. The following diagram is obtained by organizing the zonal arrangement of statistical thermodynamic elements according to his arrangement.



Summary

1. Mineral solutions are considered to have originated at the time of evolution of the earth and as a partial system which was brought out by a change of state in the geo-physico-chemical system. It also is likely that they consist of multi-components and multi-phases which constitute a gas phase, a liquid phase, liquid crystal and a solid phase.

2. Mineralization is a change of state which is caused analogously by the molten state of metallic ores without having any relation to how mineral solutions are formed

geochemically. It is considered analogous to the change of state of the previously mentioned molten system.

3. The energy effect of mineral solutions controls the zoning of ore elements, crystallization of minerals and their paragenetic relations.

Thus, the zonal arrangement of ore elements should be thoroughly discussed from the theoretical field of thermodynamics, and the fundamental concepts have been described and some suggestions have been made for future study in this field.

*Department of Mining Engineering
Faculty of Engineering
Tohoku University, Sendai*

POSSIBLE INFLUENCE OF GRAIN SIZE AND TEXTURE ON TRACE-ELEMENTS CONTENT IN GALENA

PIETRO ZUFFARDI, ITALY¹

ВОЗМОЖНОЕ ВЛИЯНИЕ КРУПНОСТИ ЗЕРНА И СТРУКТУРЫ
НА СОДЕРЖАНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГАЛЕНИТЕ

ПИЕТРО ЗУФФАРДИ, ИТАЛИЯ

My co-workers and I have studied trace-elements distribution in some galena from Sardinia.

I wish to call attention to one of the conclusions we think we have reached. In veins intruded along fault-systems cutting across inert rocks (sandstones, quartzites, slates and so on) trace-elements content in galenas is very often connected with grain-size and texture of galena ores. That is to say: in a given vein, galenas occurring in big-crystallized masses, well-differentiated from other ores and gangue minerals, usually contain lesser amounts of trace-elements than fine-grained galenas of contemporaneous deposition, intimately mixed with other ores and gangue minerals.

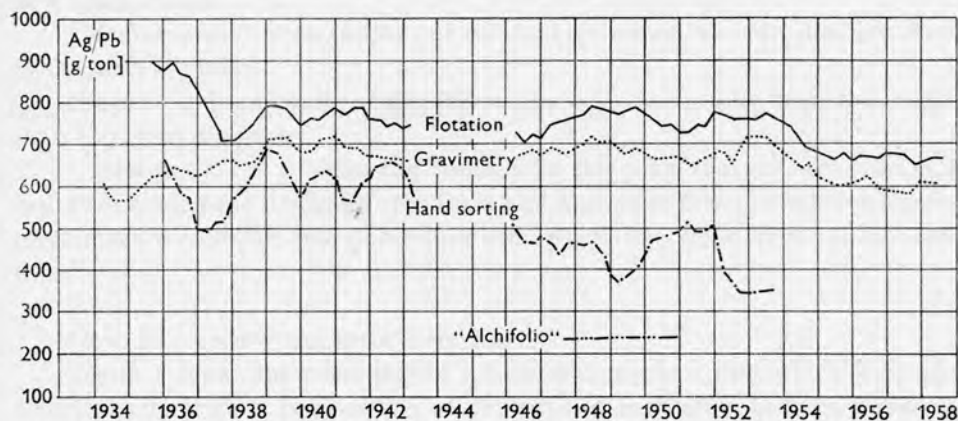


Fig. 1.

I shall give you a typical example of such a case: Silver distribution in mercantiles that were produced by the Montevecchio Eastern plant, between 1934 and 1958. Mercantiles containing about 300 000 tons of lead were produced and systematically analyzed during that time.

¹ Delivered at the session.

In the diagram (fig. 1) you can see that the ratio Ag/Pb increases from hand-sorted mercantiles to hydro-gravimetric ones, and to flotation mercantiles. "Alchifolio" is a special hand-sorted mercantile made of highest purity blocks.

There is an obvious correlation between the type of mercantiles and grain-size and texture of ores. It is evident that hand-sorting is only possible from ores, which contain pure, large masses of galena (say, not less than 10—15 cm in diameter); hydrogravimetric mercantiles were produced in those mills by ores in which grain-size of galena was not less than 4—8 mm in diameter. Flotation mercantiles came from all types of ores including the ones, in which galena was finely dispersed into the matrix, and it required intense grinding to free it from other constituents.

Thus one can conclude that trace-element content in galenas increases with the decrease in its grain-size.

University of Cagliari
Cagliari



TRACE ELEMENTS AND ZONING

PIETRO ZUFFARDI, ITALY¹

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЗОНАЛЬНОСТЬ

ПИЕТРО ЗУФФАРДИ, ИТАЛИЯ

Hereinafter I will present some conclusions on trace-elements distribution in Sardinian galena ores on the basis of recent studies by my co-workers and me.

They are:

1. Dispersion is rather high: it is, therefore, necessary to apply statistical methods and to analyze a large number of homogeneous samples; "homogeneity" should be intended also in regard to grain-size and texture, as I pointed out in my preceding short communication.

2. So doing, trace-elements distribution may be very useful in establishing large-scale and medium-scale zoning, even when macro-elements distribution can hardly help or cannot help at all.

"Large-scale distribution" is intended to mean regional scale and/or the zoning of a whole district.

"Medium-scale" means about one hundred metres and/or individual ore shoots in the same ore-body.

Irregular and not clearly intellegible results were obtained by us on the smallest scale (say: tens of metres).

3. Mercantile ore analyses can be used for this purpose if and when the exact history of mining and dressing methods are well known, so that a correlation between mercantiles production and stopes locations, which they came from, can be established.

Now, let me show you some examples:

Figure 1 shows the possibility of distinguishing galena ores which have quite similar macro-element composition on the basis of correlation between Bi and Ag contained in mercantile ores. You can see that the cloud of dots representing a certain district is fairly well-differentiated from the clouds of small crosses and squares representating two different districts.

Figure 2 shows the diminishing of the ratio Ag/Pb in Montevecchio mercantiles during approximately one century of its history (1849—1958), i.e. about 800 000 tons of produced lead.

¹ Delivered at the session.

On account of the exploitation system in that mine, the diagram may be interpreted as the diminishing of Ag/Pb ratio in galenas with increasing depth.

The temporary increase after 1934 is connected with the starting of a flotation plant which made possible the exploitation of fine-grained ores and the re-opening of

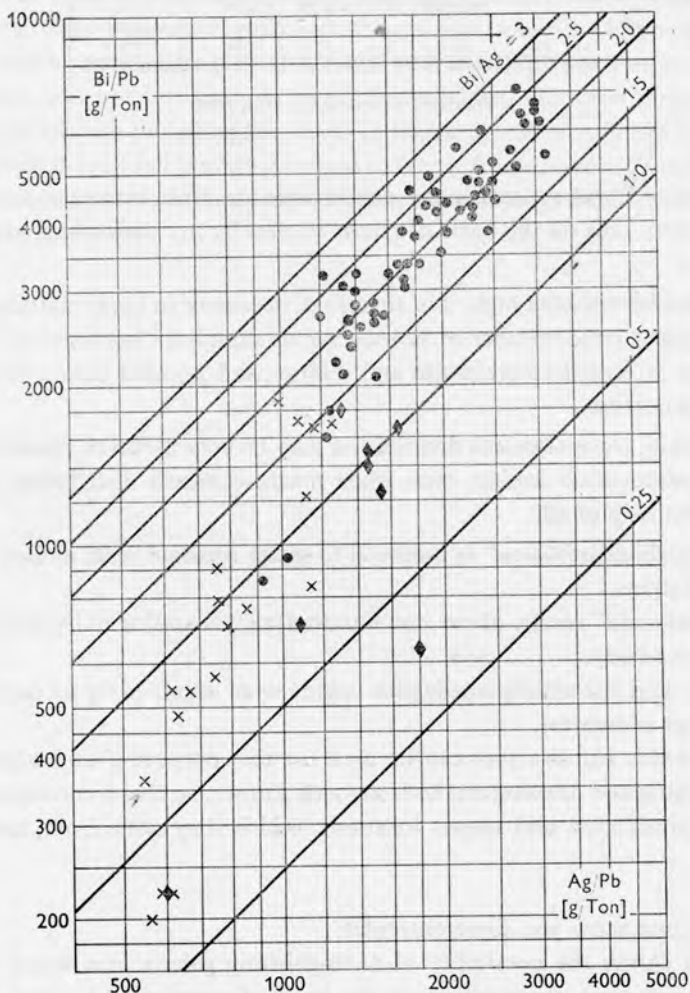


Fig. 1. ● — Fluminese, × — Sulcis, ◆ — Sarcidano

stopes in the upper part of the mine where similar ores had been abandoned during the preceding period when only hydro-gravimetric mills were operating.

Figure 3 shows the index of variation of the ratios Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb, As/Pb in the five major veins of Montevecchio, in which samples of massive galena have been collected and analyzed. Evident differences are visible and may be taken

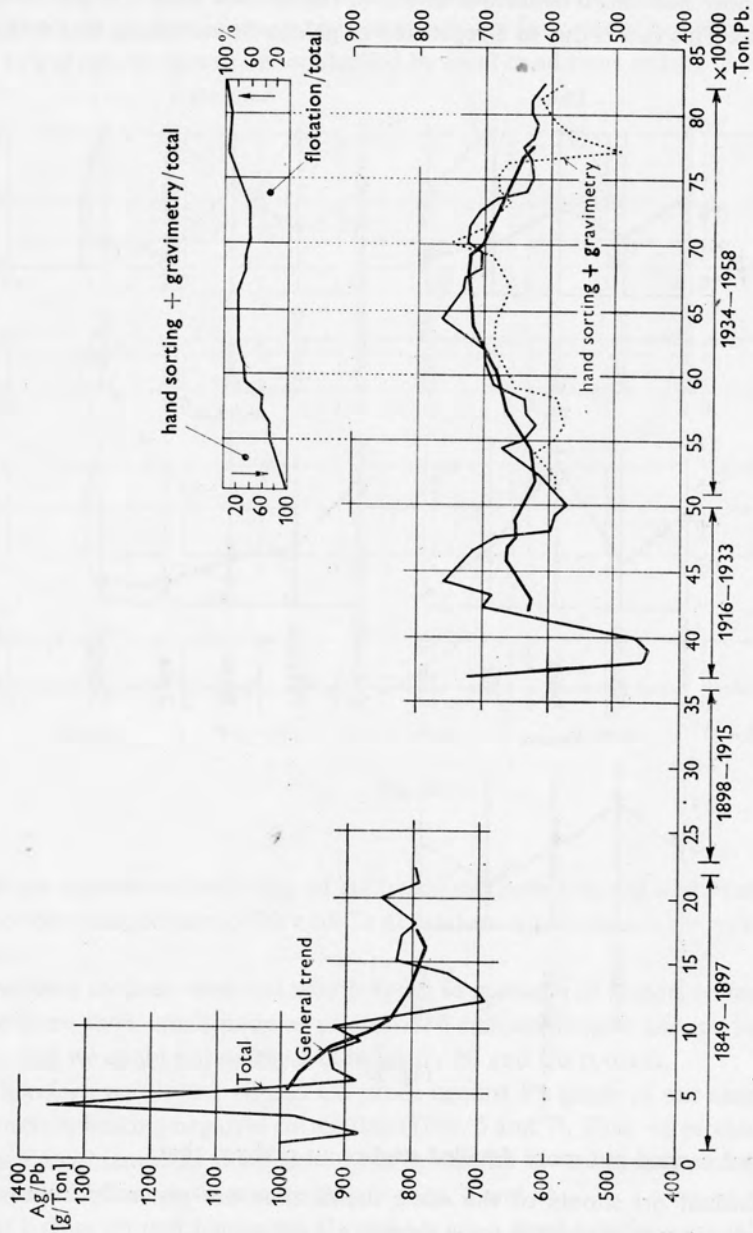


Fig. 2.

as a basis for suggesting different compositions of ore-bearing solution which were responsible for the vein formation.

In figure 4 depth zoning is visible for Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb, As/Pb.

Please, note that Bi/Pb behaviour in one of the veins is quite different from that in other veins. This fact is due to a repetition of galena deposition in that vein.

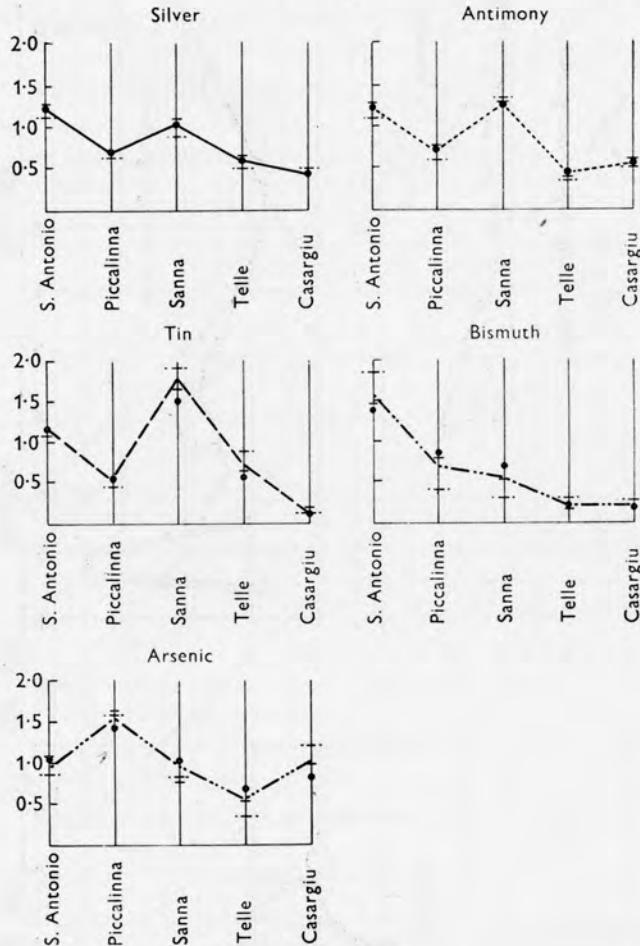


Fig. 3.

When we carried out more detailed studies we realized that:

1. individual ore shoots of the same depth zone are generally homogeneous as far as their average content in trace elements is concerned.
2. Irregular and not easily explicable variations are noticeable along strike and depth into each ore shoot.

As a consequence we thought it possible to conclude that in Montevecchio the ore-body major structures (say average characters of veins and/or ore shoots; broad depth zones) are controlled by major geological conditions that have been encountered by ore-bearing solutions during the vein formation (namely isogeotherms, geo-isobars and so on). Quite the contrary, minor structures (say: variations along strike and depth in a given ore shoot) are controlled by local conditions during deposition.

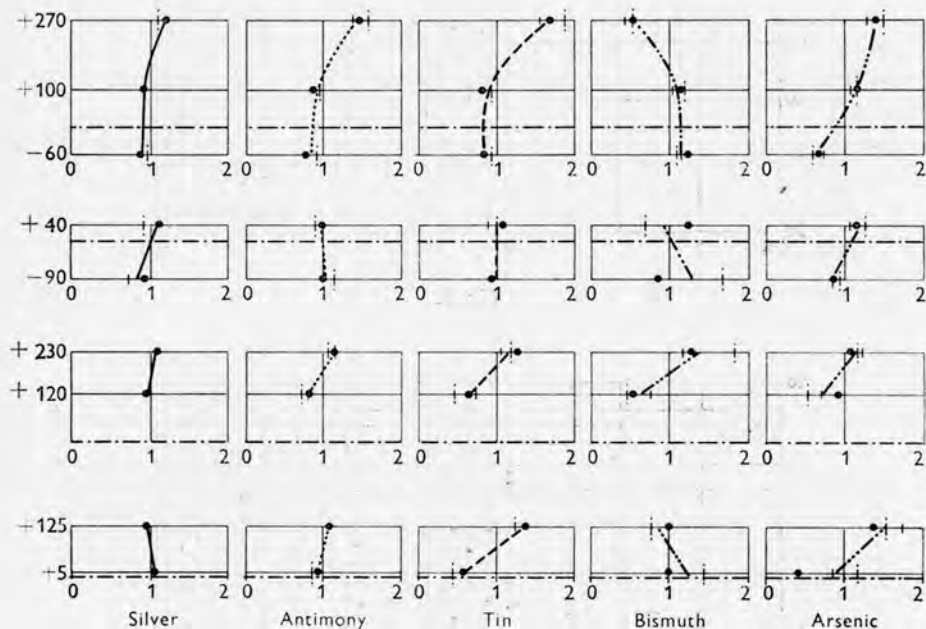


Fig. 4.

As an example of reliability of statistical methods I would like to show how we tried to solve the problem of Ni and Co at random contained in galenas from Montevecchio.

Polished sections were not very helpful; in a couple of hundred examined by us two or three show small nodules of corroded rammelsbergite and, perhaps, of pentlandite, but we could not on these data justify Ni and Co content.

Therefore we plotted Ni and Co grade against Pb grade of our samples and we got clouds indicating negative correlations (figs. 5 and 7). Then we plotted Ni and Co against Zn contained as small amount of sphalerite in the same samples and we got clouds indicative of positive correlations (figs. 6 and 8).

At last we plotted Ni against Co and we got a good positive correlation (fig. 9).

We tested the above-mentioned results by means of Matheron formula and of Spearman non-parametric rank correlation index and they were confirmed at 95%

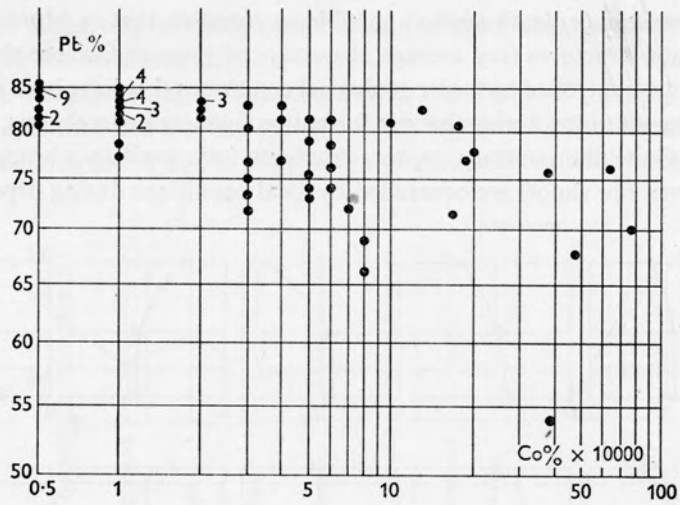


Fig. 5.

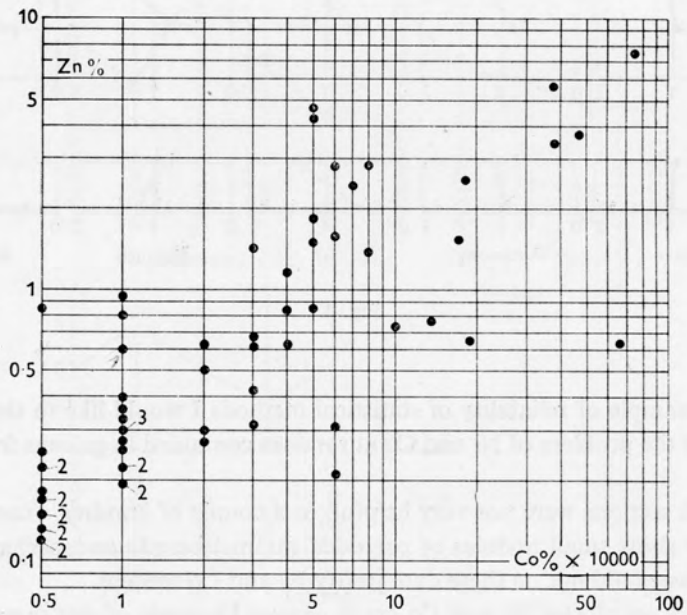


Fig. 6.

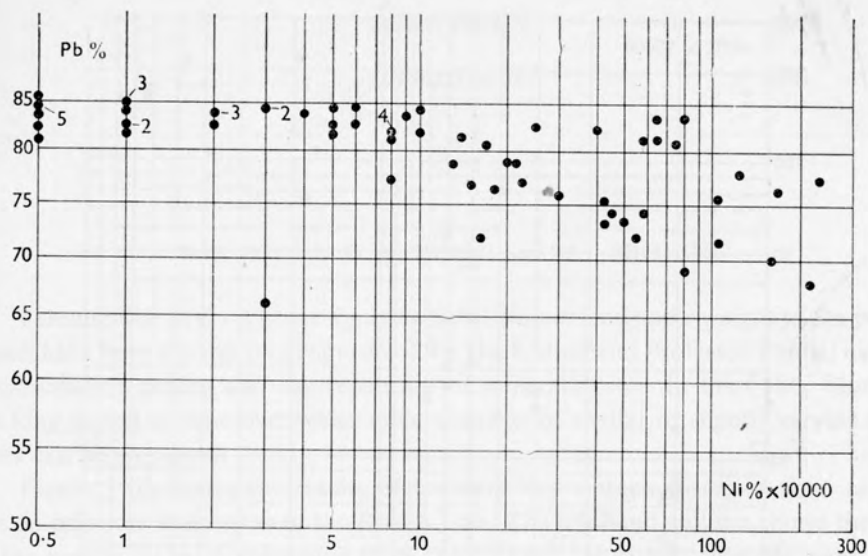


Fig. 7.

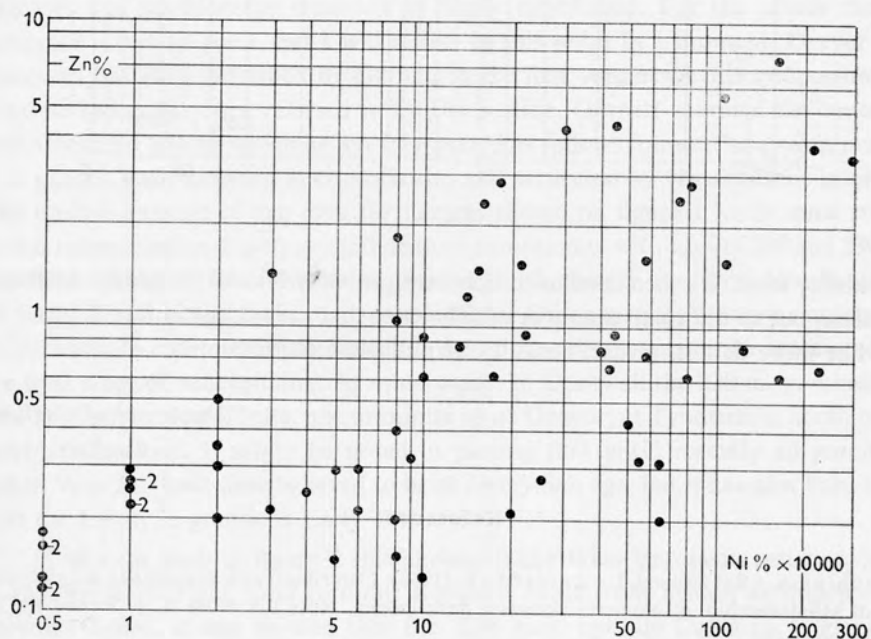


Fig. 8.

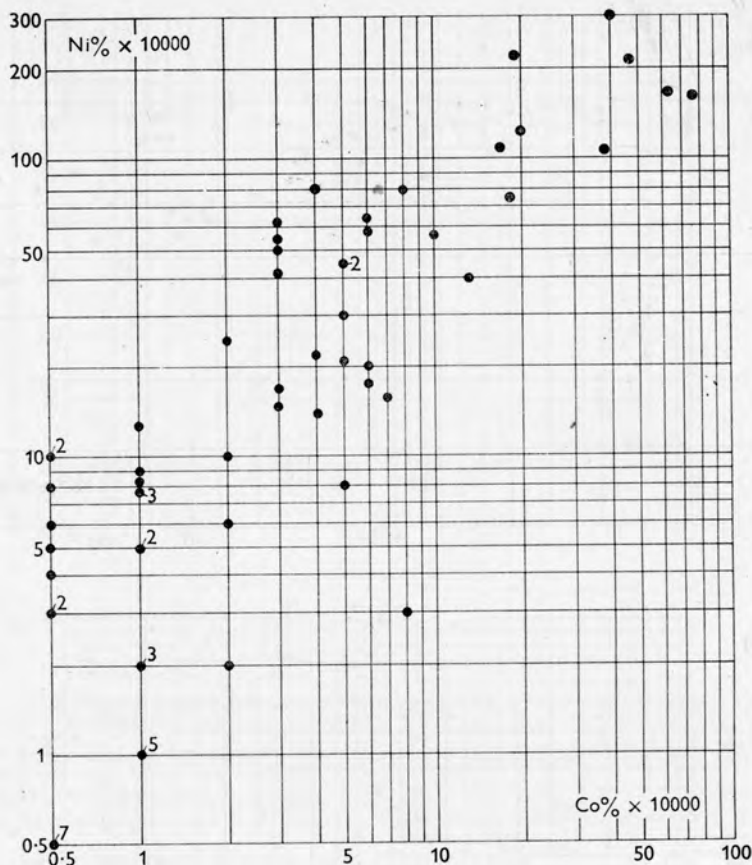


Fig. 9.

probability level. We then concluded that very probably Ni and Co are not connected to galena but to the small amounts of sphalerite that may occur in it.

For more details, please, consult our published papers.

*University of Cagliari
Cagliari*

References

- Bianchini, A. - Salvadori, I. - Zuffardi, P. (1960): Contributo alla conoscenza del giacimento di Montevecchio: gli elementi accessori della galena. Nota I & Nota II. — Rendiconti Soc. mineral. ital. XVI.
- (1961): Contributo alla conoscenza del giacimento di Montevecchio: gli elementi accessori della galena. Nota III. — Rendiconti Assoc. Mineraria Sarda LXV.
- (1961): Primi tentativi di indagine sulla distribuzione di alcuni elementi accessori nei giacimenti piombiferi sardi. — Rendiconti Soc. mineral. ital. XVII.

Дискуссия Discussion

DARNLEY A. G. (LONDON, GREAT BRITAIN)

I should like to show some figures which I believe lend some weight to the points which have been discussed in some detail by Dr. Kutina and Professor Pouba, namely polyascendent zoning and the repetition of mineralization. In brief they illustrate the long period of time over which mineralization of similar or slightly varying character can be emplaced.

Figure 1 illustrates the results of uranium-lead isotope determinations carried out on minerals from veins in the British Isles. The left-hand column shows the age, to the nearest 10 m. y. calculated from the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio, whilst the right hand column shows the age calculated from the $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ratio. Each square represents a single analysis. For the results grouped about 290 m. y., 230 m. y., and 60 m. y. you will notice that the concordance of the ratios is satisfactory and these mineralization episodes can therefore be regarded as firmly established. For the others the concordance is not so good, but I will return to this point in a moment. Geevor Mine Cornwall has been described by Garnett in the first volume of this symposium, and his description has been referred to by Dr. Kutina. Garnett accepted the concept of polyascendent zoning which he has interpreted as follows (quote) "several mineralisation phases, each differing in composition and separated by variable time intervals". The limited amount of age data for Geevor shown on figure 1 lends some support to this interpretation. Finely crystalline thorian-uraninite with ages of 290 and 230 m. y. has been obtained from this mine together with thorian-free pitchblende-coffinite of Early Tertiary age (indicated by the Wheal Owles result). Wherever occurrences of pitchblende-coffinite can be found in the mine they are seen to be associated with the final stage of vein infilling. At other places in Cornwall the 230 m. y. mineralization is pitchblende-coffinite, not uraninite as at Geevor; at Tyndrum in Scotland it is pitchblende alone. It might be noted in passing that until recently all granites in South West England were believed to be of Hercynian age, but it has now been shown that the Lundy Is granite is Early Tertiary.

If we now look at figure 2 this shows all the West European results available in the literature (right hand column) alongside those from Britain as shown on the previous figure. It can be seen that the 230 m.y. episode found in England and Scotland seems quite well established in France and Saxony (which includes Jáchymov results). Mesozoic mineralization, about the acceptance of which there is some hesitation as far as the British results alone are concerned, appears to be better

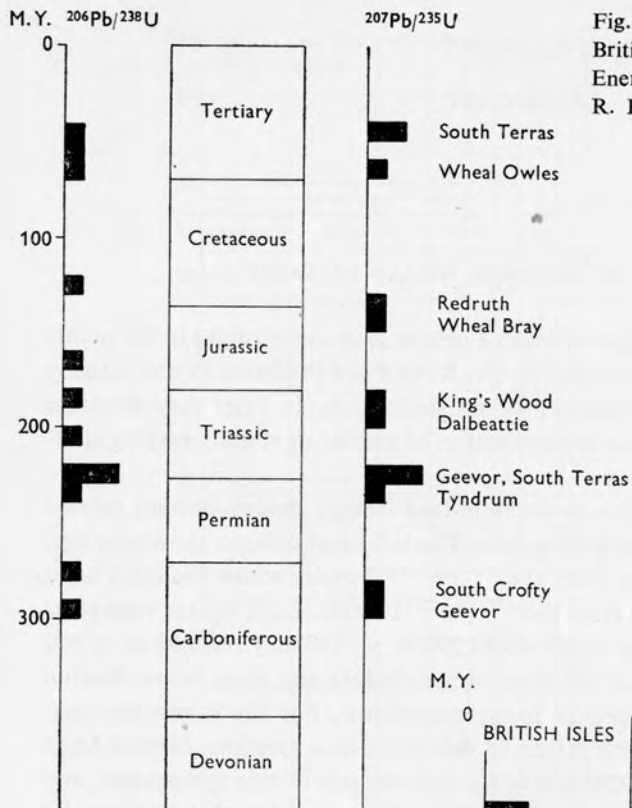


Fig. 1. Uranium mineralization in the British Isles. From work by Atomic Energy Division, Geological Survey, and R. P. C. Pockley University of Oxford

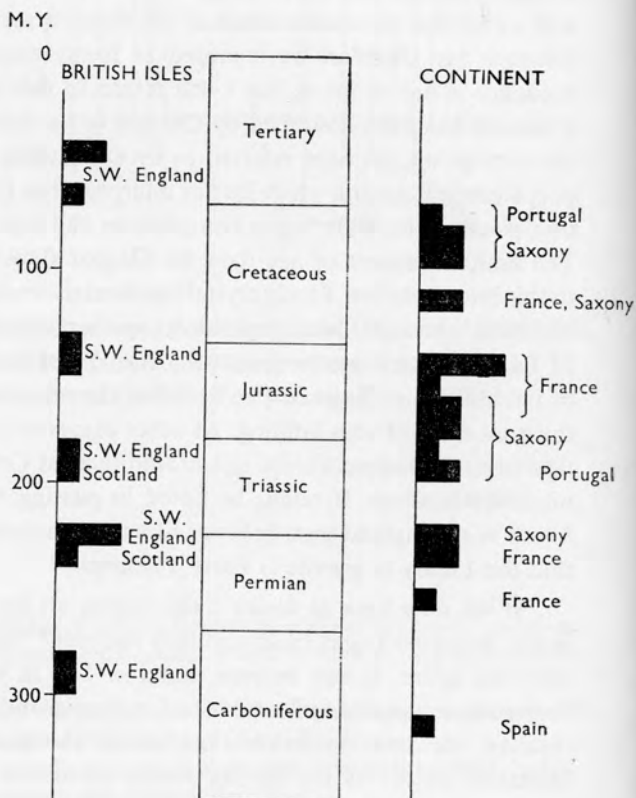


Fig. 2. Uranium mineralization in Western Europe ($^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$). From published sources, plus two analyses by Atomic Energy Division, Geological Survey

established on the continent of Europe, and serves to confirm the authenticity of similar ages in Britain. However the main point I wish to make is that whatever the uncertainty in individual results, there is little reason to doubt that in Britain, Portugal, France and the Krušné hory Mts. (Erzgebirge) there were episodes of uranium

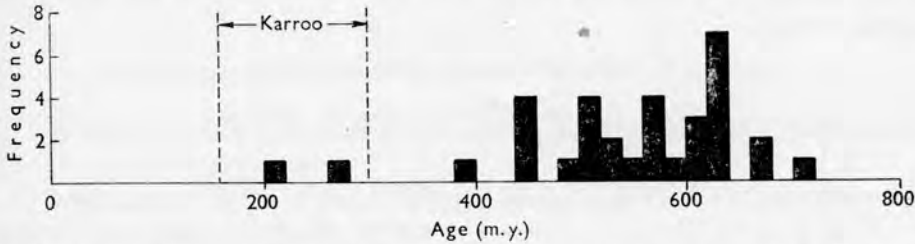


Fig. 3. Rhodesia-Katanga Copperbelt. Age of uranium mineralization, from $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio. Based on work of Atomic Energy Division, Geological Survey, and results published by Cahen et al. (1961)

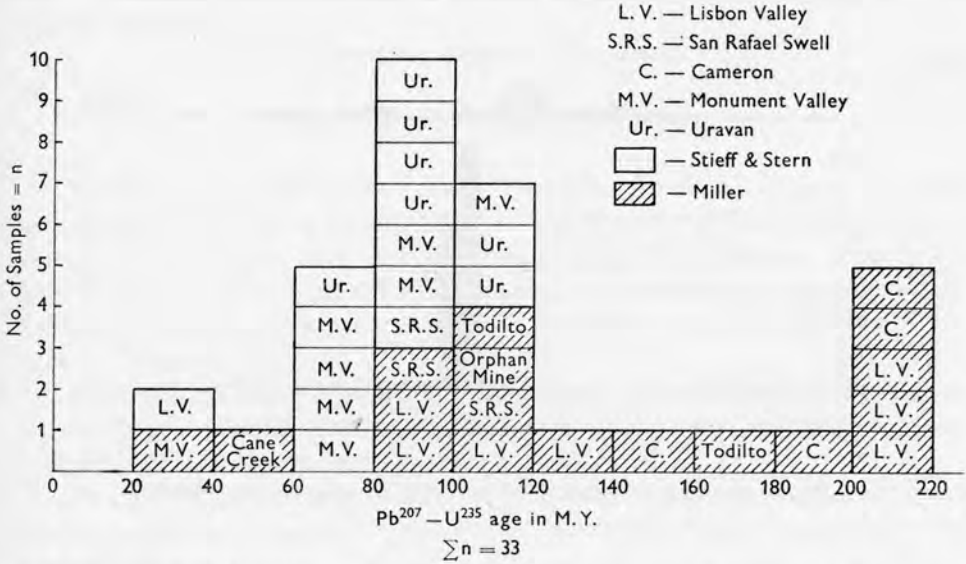


Fig. 4. Histogram of $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ages obtained from primary-uranium minerals of the Colorado Plateau

mineralization spread over up to 250 m.y. within fairly small areas, and within the same fracture systems.

Figure 3. If we now take a look at a rather different type of mineral deposit, the bedded sulphide deposits of the Rhodesia-Katanga Copperbelt we again see that a very considerable period of time was involved the main period spreading over about 200 m.y. with a minor episode some 200 m.y. later. I might point out that at least

three of these peaks, as far as specimens from Nkana, Northern Rhodesia are concerned, appear to be characterized by ore minerals of distinctive character.

Figure 4. Finally we might look at the spread of ages obtained from the ores of another bedded deposit, the Colorado Plateau. This figure is taken from a paper recently published by Kulp and Miller. You will observe that the period involved is about 200 m.y.

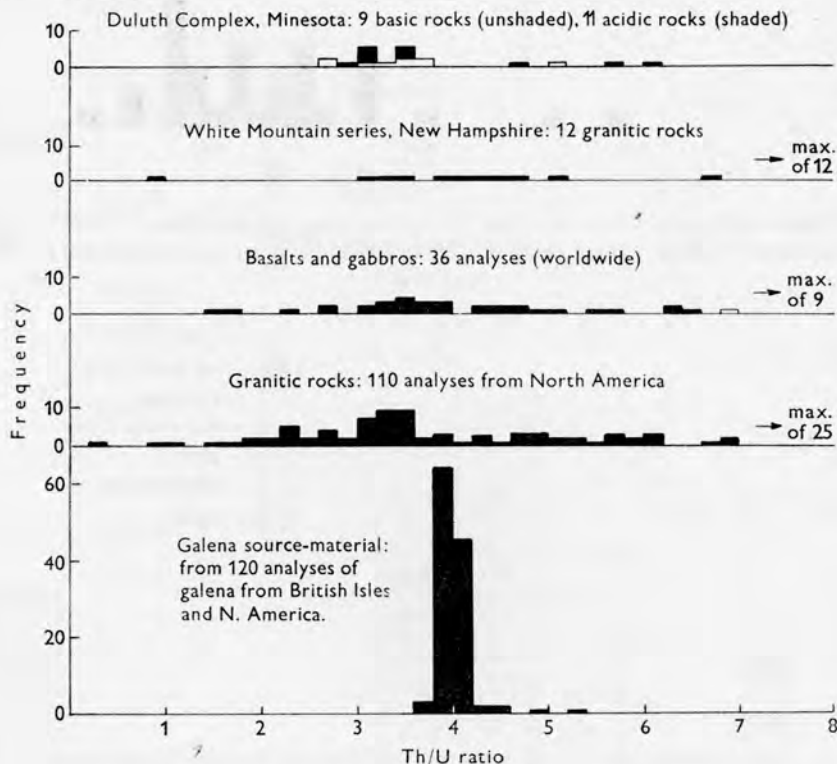


Fig. 5. Variation in thorium-uranium ratio. Based on published results

Unfortunately I do not have time to say anything about galena-lead ages except to remind you that in so far as they date the derivation of lead from its source, rather than the crystallization of the mineral, galena ages are complementary to uranium-lead ages which, I repeat, merely date the formation of the mineral. Thus the alternatives of repeated primary mineralizations, or reworking cannot be satisfactorily distinguished without galena ages. I would emphasize that problems of zoning and ore-genesis cannot be properly pursued or rendered convincing unless steps are taken to make full use of isotope techniques.

Figure 5 shows the variation of Th/U ratios measured in various groups of crustal rocks, as compared with the variation of this ratio in the source of galena-lead.

Attention is drawn to the fact that the variation of this ratio in the galena source is many times less than the variation shown by crustal rocks; this might be an indication that most galena-lead was not derived from any upper-crustal melt of these rocks. This evidence tends to favour a deep source for ore-solutions.

ZUFFARDI P. (CAGLIARI, ITALY)

Supergene zoning and recirculation may be superimposed on hypogene zoning and may cause some confusion.

It is necessary to be careful in studying zoning in order to distinguish supergene effects from hypogene effects.

In my experience, I have observed supergene regeneration of galena, sphalerite, pyrite, marcasite, and even of barite. Let me quote an ancient sentence by Lindgren:

"We know very little of gently down-trikling solutions" and let me conclude that they do exist and it is necessary to consider their possible effects in changing mineral assemblages.

АТАНАСОВ А. Н. (СОФИЯ, БОЛГАРИЯ)

В докладах Конференции вопрос о влиянии глубины на формирование первичной вертикальной зональности рудных областей не был освещен в соответствующей степени. Как мне кажется, в некоторых районах, в частности Фрейберг, Спишско-Гемерское Рудогорье и др., глубина формирования месторождений от земной поверхности сыграла известную роль в проявлении вертикальной зональности.

Влияние глубины в этом отношении хорошо выражено в Родопской полиметаллической рудной области. Здесь была восстановлена поверхность земли к моменту рудообразования (нижний миоцен).

На глубине зоны минеральных парагенезисов отдельных стадий минерализации рудных жил сменяются явлениями наложения процессов в следующей последовательности:

- I Верхняя зона барита.
- II Зона пропицитов и вторичных кварцитов с Cu и Mo.
- III Зона полиметаллического парагенезиса.
- IV Зона карбонатов.
- V Зона скарнов.

Каждая зона занимает определенное положение по отношению к древней земной поверхности и связана с происходящими из этого положения термодинамическими и физико-химическими условиями образования руд.

Мы не согласны с предположением Петрашека о существовании скрытого

гранитоидного плутона на глубине, который влиял бы на размещение зон минеральных парагенезисов.

Эрозия в последующее время обусловила выявление ложной горизонтальной зональности полиметаллической формации руд. Она распространяется на территории всех Родоп (Болгария, Греция и Югославия). По существу это — горизонтальное выражение вертикальной зональности.

На основании изложенного вытекает, что при изучении вертикальной зональности рудных областей необходимо уделять особое внимание восстановлению поверхности земли в момент рудообразования и отсюда — влиянию глубины на формирование зональности. Это позволяет правильнее прогнозировать нахождение новых промышленных участков руд, а также определить вертикальный диапазон возможного распространения рудного комплекса.

ЯНЧКИ, Б. (БУДАПЕШТ, ВЕНГРИЯ)

Мне бы хотелось что-то добавить к докладу Бернарда о зональности Спишско-Гемерского Рудогорья. Прежде чем говорить здесь о зональности рудных тел, рудных полей и областей, надо сказать о рудоносном поясе, который тянется от Гемерид через Венгрию до Загребачка Гора.

Этот рудоносный пояс характеризуется тем, что состоит только из эпиметаморфных пород, представленных филлитами с диабазовыми и кварцево-порфиоровыми излияниями. Серия этих пород ограничивается с юго-востока большой тектонической линией „Дарно“ длиной около 400 км, за которой следует полоса катазональных кристаллических сланцев, а с севера ограничивается большой серией Татрид-Вепорид, характеризующейся высокотемпературными кристаллическими породами.

Филлитовый пояс Гемериды — Веленце — Загребачка Гора является прежде всего тектонической единицей. Во-вторых, он представляет собой геохимическую единицу, характеризующуюся очень сильным боровым пневматолитом — сильно развитой турмалинизацией, а, в-третьих, является поясом металлогеническим, который, однако распадается на несколько единиц, общая характеристика которых следующая: сидерит, анкерит-барит с одной стороны, а галенит, сфалерит, халькопирит, барит и флюорит с другой. В горах Веленце и на северо-восток от Балатона возраст оруденения геохронологически доказан как варисский, с повторением оруденения в эоценовых андезитах. В Прибалатонской области имеются слабые следы оруденения в среднем триасе; в известняках и доломитах среднего триаса также известно метасоматическое месторождение Рудабанья.

Когда мы говорим об областной зональности, в первую очередь должны учесть тектонические условия больших территорий, положение подводящих каналов и возможности повторного раскрывания их в ходе геологического

развития этих областей. Пример влияния возобновляющейся тектоники имеется в горах Магра. Большой сброс „Дарно“ пересекает эти горы диагонально. Возобновляющиеся движения после тортона способствовали очень сильному оруденению, расположенному к северо-западу от этой линии, тогда как к югу от нее не имеется никаких его следов.

Мне кажется, что зональность обусловлена прежде всего тектоникой, а также влиянием вмещающих пород, через которые просачивались потоки флюидов.

Критерии, позволяющие решать вопросы переноса металлов рудоносными растворами, и замечания по существующим взглядам



Criteria Solving the Manner of the Transport of Metals in Ore-Bearing Solutions and Comments on the Existing Views

**ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

Д. С. КОРЖИНСКИЙ, СССР

GENERAL REGULARITIES OF POSTMAGMATIC PROCESSES

D. S. KORZHINSKII, U.S.S.R.

Главнейшей особенностью постмагматических процессов, наиболее очевидно проявляющейся в более кремнекислых гранитоидных формациях, является закономерное изменение кислотности-основности магматогенных растворов. Растворы ранней постмагматической стадии обнаруживают возрастающую кислотность, что приводит к кислотному выщелачиванию пород. Затем следует понижение кислотности растворов, с осаждением из них оснований и в частности рудных минералов.

На эту общую закономерность давно уже было обращено внимание геологов, изучавших рудные месторождения. Широко известна гипотеза Боузна-Феннера, согласно которой магма выделяет при кристаллизации кислотные газы, которые реагируют с боковыми породами и при этом нейтрализуются и становятся наконец щелочными, способными отлагать руды. Однако эта гипотеза не может объяснить весьма обычных случаев, когда осаждение руд происходит не на фронте нейтрализации растворов боковыми породами, а среди выщелоченных, окварцованных пород. Недостаточна также гипотеза Линдгрена-Эммонса, согласно которой главным фактором эволюции растворов является падение их температуры по мере удаления от магматического очага. Дело в том, что „инверсия кислотности“, т.е. переход от стадии возрастающей кислотности к стадии падающей кислотности не связан с какой-либо определенной для данной формации температурой, а проявляется на любых расстояниях от активных магматических тел, так что с удалением от последних инверсия кислотности приходится на все более низкие температуры. Недостаточна также „пульсационная“ гипотеза С. С. Смирнова, придающая главное значение эволюции магматического очага, отщепляющего специализированные растворы последовательно изменяющегося исходного состава, тогда как эволюции растворов после отделения от магмы не придается существенного значения. Но кислотность или щелочность растворов проявляется не в месте

их выделения, а на значительном расстоянии от магматического очага, что указывает на эволюцию растворов после их выделения из магмы.

Обратимся теперь к развиваемой мною гипотезе „опережающей волны кислотности“ в постмагматических растворах (Коржинский 1957, Korzhinsky 1959).

Широко распространенные явления магматического замещения боковых пород (гранитизации, сиенитизации, диоритизации и проч.) и их метасоматического метаморфизма в магматическую стадию процесса указывают на существование восходящих потоков трансмагматических растворов глубинного происхождения. При затухании этих потоков происходит кристаллизация магмы, с обогащением остаточных растворов кислотными компонентами магмы (CO_2 , HCl , HF , H_2S и проч.), не входящими в состав породообразующих минералов. Так в потоке магмотогенных растворов возникает „волна кислотных компонентов“, наибольшая концентрация которых связана с кристаллизацией главной массы магмы данного очага.

Отчетливое повышение кислотности проявляется уже в образовании остаточных аплитовых магм, которые следует рассматривать как „подкисленные апоэвтектические магмы“ (Korzhinsky 1960) и в ряде автосоматических реакций. Однако наибольшей интенсивности кислотное выщелачивание достигает в более охлажденных, обычно приконтактных зонах массивов. Повышение кислотности в начальные стадии охлаждения постмагматических растворов можно объяснить их конденсацией и уплотнением. Поскольку кислотные компоненты более летучи, чем основные, газовая фаза будет обогащена ими сравнительно с находящимся с газом в равновесии сложным жидким раствором. Другими словами, коэффициенты активности кислотных компонентов в жидкой фазе будут выше, чем в газовой, обратно для основных компонентов. Отсюда видно, что при конденсации газовой фазы в жидкость активность кислотных компонентов должна возрасти, а оснований понижаться, т.е. кислотность сложного раствора при конденсации должна возрасти. Некоторое повышение кислотности должно происходить и при дальнейшем охлаждении раствора в связи с его уплотнением. Жидкость, близкая к кипению, обнаруживает микрогетерогенное строение, с участками газоподобного строения, число которых при охлаждении и уплотнении раствора уменьшается, что аналогично конденсации (Smith 1953). И так, *в связи с конденсацией и уплотнением, кислотность постмагматических растворов первоначально возрастает.*

При геохимических процессах крупнейшее значение имеет „*принцип кислотно-основного взаимодействия*“, на который в химической литературе странным образом не было обращено достаточного внимания. Коэффициент активности f_i^s компонента i , отнесенный к суммарной концентрации i в растворе (или расплаве) как в ионизированной, так и неионизированной форме, назовем „валовым коэффициентом активности“. Тогда принцип кислотно-основного взаимодействия может быть сформулирован следующим образом: „повышение общей

кислотности раствора (или расплава) вызывает понижение валовых коэффициентов активности всех основных компонентов и повышение их для всех кислотных компонентов, причем тем более значительное, чем сильнее (т.е. более диссоциировано) данное основание или кислота“ (Коржинский 1956, 1957). Для водных растворов имеем:

$$\frac{d \ln f_i^s}{d \ln [H^+]} = - n\alpha_n, \quad (1)$$

где α — степень диссоциации основания, а n — суммарная валентность образующихся катионов.

Поскольку повышение кислотности растворов изменяет активности разных компонентов (при постоянстве их концентрации) в разной степени, оно может вызывать серию реакций между раствором и горной породой, первоначально находившимися в равновесии. Повышение кислотности раствора будет благоприятствовать реакциям с замещением более сильных оснований породы более слабыми, с общим понижением ее основности. Наоборот, понижение кислотности раствора, насыщенного в отношении породы, может вызвать серию реакций с замещением более слабых оснований более сильными, а также осаждение компонентов раствора в порядке возрастающей основности, т.е. базификацию боковых пород.

Проблема относительной основности минералов в настоящее время еще не разработана. Известно, что более основными свойствами обладают соединения более электроположительных металлов, т.е. металлов, легче отдающих электроны с образованием катионов. В каждой группе таблицы Менделеева электроположительность металлов и следовательно основность их соединений возрастает вместе с атомным номером и падает с увеличением валентности и с переходом к группам более высокой валентности. Общий ряд электроположительности-электроотрицательности элементов был дан Полингом (1948), а в геохимической литературе он был дополнен Поваренных (1956) и Грином (Green 1959). Теория электроотрицательности Полинга в достаточной степени сложна. Мне кажется интересным более простое представление о средней энергии ионизации U (металлических) атомов, на валентный электрон, вычисляемое по формуле

$$U = \frac{I_1 + \dots + I_n}{n}, \quad (2)$$

где I_1 — потенциал ионизации атома с отрывом первого электрона, I_2 — второго и т. д., а n — валентность катиона, т. е. число оторванных от атома электронов. Основываясь на известных потенциалах ионизации (Справочник химика 1, 1962) мною была составлена следующая таблица элементов, расположенных по возрастающей энергии ионизации, т. е. по понижающейся электроположительности (табл. 1).

Таблица 1

Энергия ионизации $U = \frac{I_1 + \dots + I_n}{n}$ в eV на валентный электрон

Cs ⁺	3,89	Ce ³⁺	12,9	Co ³⁺	19,47
Rb ⁺	4,18	Cd ²⁺	12,94	Zr ⁴⁺	19,6
K ⁺	4,34	Y ³⁺	13,04	Ti ⁴⁺	22,9
Na ⁺	5,14	Lu ³⁺	13,3	B ³⁺	23,79
Li ⁺	5,39	H ⁺	13,59	Te ⁴⁺	24,2
Tl ⁺	6,11	Zn ²⁺	13,67	Mn ⁴⁺	24,5
Ag ⁺	7,57	Be ²⁺	13,76	Mo ⁴⁺	24,7
Ra ²⁺	7,71	Cu ²⁺	14,00	Sn ⁴⁺	24,8
Cu ⁺	7,72	Hg ²⁺	14,59	Ta ⁵⁺	24,8
Ba ²⁺	7,90	Sc ³⁺	14,8	Si ⁴⁺	25,7
Sr ²⁺	8,36	Mn ³⁺	15,07	Ge ⁴⁺	25,9
Ca ²⁺	8,99	Sb ³⁺	16,7	Se ⁴⁺	26,5
Hg ⁺	10,43	Th ⁴⁺	(17)	Nb ⁵⁺	27,4
Pb ²⁺	11,22	Bi ³⁺	17,4	S ⁴⁺	29
Mg ²⁺	11,33	In ³⁺	17,5	W ⁶⁺	32,3
Mn ²⁺	11,53	Al ³⁺	17,7	V ⁵⁺	32,7
Fe ²⁺	12,04	Cr ³⁺	18,08	P ⁵⁺	35,3
La ³⁺	12,07	Hf ⁴⁺	18,1	C ⁴⁺	37,0
Co ²⁺	12,45	Fe ³⁺	18,24	Mo ⁶⁺	38
Ni ²⁺	12,89	Tl ³⁺	18,8	Cr ⁶⁺	45
		As ³⁺	18,9	S ⁶⁺	46,1
		Ga ³⁺	19,07		

По сравнению с рядом электроотрицательности Полинга, а также Поваренных и Грина, в ряду энергии ионизации (табл. 1) влияние валентности выражено в большей степени. Так, в ряду электроотрицательности Полинга и Поваренных барий оказывается более электроположительным, чем натрий, что кажется сомнительным. Во всяком случае в смысле степени диссоциации соли натрия, как одновалентного металла, являются более основными, чем соли бария.

В основе гипотезы опережающей волны кислотности лежит представление о дифференциальном течении компонентов растворов, с более быстрым просачиванием кислотных компонентов сравнительно с основаниями, что представляет проявление „кисотно-основного фильтрационного эффекта“. При фильтрации сложных растворов через тонкие фильтры происходит частичный гидролиз солей, с обогащением головной части фильтрационного потока кислотными компонентами, а тыловой — основными. Действительно, предварительные результаты экспериментальных исследований Жарикова с сотрудниками над фильтрацией водных растворов сульфатов и хлоридов меди, железа и других металлов показали, что средняя скорость фильтрации кислотных

компонентов солей может на десятки процентов превышать скорость фильтрации оснований этих солей (Жариков 1963).

В силу кислотно-основного фильтрационного эффекта волна кислотности продвигается в потоке постмагматических растворов быстрее основных компонентов. Вследствии этого в каждом сечении потока постмагматических растворов, т.е. на различных расстояниях от их источника, создаются закономерные переломы в ходе постмагматического процесса, с проявлением следующих стадий процесса.

1. Ранняя щелочная стадия. Она начинается еще под воздействием трансмагматических растворов магматического этапа и продолжается до начала заметного повышения кислотности растворов.

2. Кислотная стадия, в течении которой происходит возрастание кислотности растворов, вплоть до достижения максимальной кислотности. В эту стадию происходит кислотное выщелачивание пород, через которые растворы просачиваются, с постепенным замещением более сильных оснований более слабыми, вплоть до полного окварцевания пород.

3. Поздняя щелочная стадия. Это стадия понижающейся кислотности растворов, вызванной уходом волны кислотности. Основания, выщелоченные из боковых пород в кислотную стадию, отстают от волны кислотности и пересыщают растворы. Поэтому с уходом волны кислотности растворы не только достигают нейтральности, но и значительной основности. Это вызывает серию реакций растворов с боковыми породами, с постепенным вытеснением более слабых оснований более сильными и наконец осаждение рудных и других основных минералов. Такое повышение основности растворов и является главной причиной осаждения руд в гидротермальных жилах.

4. Заключительная нейтральная стадия. После осаждения из растворов пересыщающих их оснований растворы становятся более или менее нейтральными. Такая заключительная нейтральная стадия характерна для многих жильных гидротермальных месторождений.

Прохождение волны кислотности вызывает своеобразную „ гидротермальную кислотно-основную дифференциацию“ в породах, через которые просачиваются растворы. Основные компоненты, выщелоченные в кислотную стадию из значительных объемов пород, после ухода волны кислотности осаждаются преимущественно в трещинах пород, так как при преобладании осаждения поры пород легко закупориваются. Это приводит к концентрированному отложению в виде жил, от микроскопических до промышленных, тех компонентов, которые были выщелочены перед тем из больших объемов пород. Это напоминает представление об „латераль-секреционном“ образовании жил, но явлению дается совершенно другое толкование.

Отмеченная сопряженность выщелачивания и последующего осаждения является характернейшей чертой гидротермальных процессов. Так, среди грейзенизированных и окварцованных гранитоидов постоянно встречаются

мономинеральные прожилки слюды, полевого шпата, топаза, рудных минералов. Среди гидротермальных кварцитов вулканогеновых формаций встречаются мономинеральные прожилки и крупные жилы андалузита, корунда, алунита, пиррофиллита и т. д. Среди осветленных эффузивов, превращенных в серицито-кварцевые породы, отлагаются затем прожилки и промышленные залежи колчеданов.

Вероятно существенная часть металлов гидротермальных месторождений заимствована растворами при кислотном выщелачивании пород. Но вместе с тем пересыщение растворов основаниями после прохождения волны кислотности должно было вызывать осаждение из них также и магматогенных металлов, сконцентрированных в остаточных растворах при кристаллизации магмы. В свою очередь эти магматогенные металлы частично могли происходить из осадочных толщ, подвергнувшихся магматическому замещению, а частично могли быть привнесены трансмагматическими растворами.

Постмагматические образования обнаруживают общую вертикальную зональность. От магматического очага кверху по постмагматической колонне происходит сначала нарастание интенсивности кислотного выщелачивания, а после достижения максимума кверху стадия кислотного выщелачивания проявляется все менее заметно (за исключением приповерхностных условий), вероятно вследствие рассеяния кислотных компонентов. Вследствие течения растворов осаждение оснований должно происходить выше того уровня, где они растворялись, а потому осаждение оснований кверху усиливается. Таким образом в нижних зонах кислотное выщелачивание резко преобладает над последующим осаждением оснований, так что породы в целом дебазифицированы, как это типично для грейзенов, гидротермальных кварцитов и вообще для зон различного аутометасоматического изменения. Выше, за пределами контактовых зон гранитоидных массивов, обычны кварцевые жилы с существенным кислотным выщелачиванием околожилных пород, но вместе с тем с существенным отложением в кварцевых жилах оснований в виде руд, хлорита, карбонатов и проч. Наконец в телетермальных жилах кислотное выщелачивание боковых пород почти или вовсе не проявляется, а вместо кварца жилы в основном сложены карбонатами, баритом, флюоритом, рудными минералами.

Возможность самостоятельного продвижения волны кислотных компонентов особенно наглядно проявляется в вулканогеновых формациях, где пластовые и артезианские воды становятся агрессивными при вступлении в них волны вулканических кислотных компонентов. Такие воды приобретают все свойства ювенильных гидротермальных растворов. Между тем если бы происходило простое смешение ювенильных вод с вадозовыми, то кислотность и агрессивность таких вод были бы пониженными.

Вместе с изменением кислотности растворов закономерно изменяется и парциальное давление кислорода (Коржинский 1963). Рассмотрим равно-

весие диссоциации воды:



с константой равновесия K_T :

$$[\text{H}^+]^4 [\text{O}_2] \cdot [\text{e}^-]^4 = K_T[\text{H}_2\text{O}], \quad (4)$$

где скобки обозначают активности заключенных в них компонентов.

В приповерхностных условиях реакции минералообразования могут совершаться при доступе атмосферного кислорода, так что активность кислорода может поддерживаться на более или менее постоянном уровне. В этих условиях кислотность, т. е. активность протона $[\text{H}^+]$, будет находиться в обратном отношении с активностью электрона $[\text{e}^-]$, а следовательно и с восстановительным потенциалом системы. Это означает, что повышение кислотности раствора способствует окислению его компонентов притекающим кислородом. Действительно, в вулканических областях наиболее кислотные фумаролы характеризуются также наибольшей окисленностью, с выделением самородной серы, тогда как в менее выщелоченных породах вместо серы могут отлагаться сульфиды железа.

В отличие от этого для глубинных условий типична обратная зависимость между кислотностью и парциальным давлением кислорода. Кислород в глубинных условиях весьма мало подвижен, в связи с ничтожной его концентрацией, и активность его при реакциях минералообразования зависит от местных реакций. Для объяснения наблюдаемой обратной зависимости мною выдвигается гипотеза, что при воздействии потока гидротермальных растворов, благодаря буферным окислительно-восстановительным реакциям в этих растворах, восстановительный потенциал, т. е. и активность электрона, поддерживается на устойчивом уровне. Как видно из формулы (4), при постоянстве $[\text{e}^-]$, активности протона и кислорода должны находиться в обратной зависимости, т. е. повышение кислотности раствора способствует реакциям восстановления минералов, с обеднением их кислородом, а обратное повышение основности раствора способствует реакциям окисления, с обогащением минералов кислородом. Действительно, в стадию возрастающей кислотности постмагматических растворов, например в стадию оруденения скарнов, происходит восстановление гематита в магнетит (мушкетовитизация), а затем замещение кислородных соединений железа сульфидными. В более позднюю стадию возрастающей основности растворов имеет место частичное обратное замещение сульфидов железа магнетитом или гематитом.

Процессы стадии возрастающей кислотности наиболее ярко проявляются в связи с наиболее кремнекислыми магматическими породами. В гранитах автометасоматические замещения начинаются мирмекитизацией и затем альбитизацией калиевых полевых шпатов, с замещением калия менее электроположительным натрием. Выщелачивание кальция и магния приводит к раз-

ложению цветных минералов и плагиоклаза. Дальнейший вынос щелочных металлов приводит к грейзенизации породы, с полным замещением щелочных полевых шпатов мусковитом с кварцем. Грейзены и гидротермальные кварциты содержат лишь наиболее слабые основания — глинозем, окись титана, кремнезем. Последующее повышение основности растворов приводит к частичному осаждению в прожилках среди них соединений менее электроположительных металлов — глинозема, титана, молибдена (Mo^{4+}), вольфрама, олова (слюды, полевые шпаты, рутил, молибденит, вольфрамит, касситерит).

В менее высокотемпературных кварцево-жильных месторождениях кислотное выщелачивание боковых пород, с березитизацией их, менее интенсивно. Оно сопровождается переходом кислородных соединений железа в сульфидные. Однако в последующую позднюю щелочную стадию растворы достигают здесь значительной основности. Отложение сульфидов в обычной последовательности металлов медь-цинк-свинец-серебро со сменой кварца карбонатами и затем баритом соответствует возрастающей электроположительности металлов (табл. I).

Но конечно изменение кислотности растворов является лишь одним из факторов минералообразования, вследствие чего последовательность отложения минералов и ряд электроположительности согласуются лишь в самых общих чертах. В частности большое значение имеет средний состав пород, подвергавшихся кислотному выщелачиванию. В среде менее основных пород кислотное выщелачивание заходит гораздо дальше, чем в среде более основных, а в последних резко выражена стадия отложения оснований.

Изменение кислотности растворов должно отражаться на содержании изоморфных примесей в минералах. Повышение кислотности благоприятствует изоморфному замещению более электроположительных металлов менее электроположительными, например алюминия галлием, калия таллием, кальция редкими землями. Наоборот, последующее повышение основности благоприятствует обратному замещению менее электроположительных более электроположительными металлами. Эти вопросы требуют специального изучения.

Изменение кислотности растворов, которое несомненно является главной причиной эндогенного рудоотложения, может быть вызвано не только прохождением волны кислотных компонентов, но и вступлением растворов в среду более основных пород. Эти два случая в их крайнем проявлении легко отличить друг от друга. Если понижение кислотности растворов и рудоотложение вызвано только уходом волны кислотности, независимо от влияния боковых пород, то осаждение минералов происходит в порядке возрастающей основности, с незначительным проявлением заключительной нейтральной стадии. Если же осаждение руд вызвано реакцией раствора с боковой породой, то вслед за осаждением руды должны подвергаться частичному замещению зонами менее основных минералов, т. е. замещение идет в порядке понижающейся основности. Так например среди пород основного состава (скарны, диабазы)

встречаются кварц-колчеданные жилы, в которых сплошные колчеданы, осадившиеся под влиянием основного состава боковых пород, иногда явно замещаются кварцем, что может быть вызвано воздействием одного потока кислых растворов, в порядке разрастания зон метасоматического замещения основной породы.

С переходом от наиболее кремнекислых гранитоидных формаций к более основным гранодиоритовым и диоритовым волна кислотности в постмагматических растворах выражена все менее резко. В габбровых массивах постмагматические процессы выражены очень своеобразно, они менее интенсивны и почти не выходят за пределы самих габбровых массивов. Магматический процесс в габбровых массивах заканчивается образованием габбро-пегматитов и плагиоаплитов, т. е. пород менее основных, чем габбро. Отсюда видно, что кристаллизация габброидов, как и гранитоидов, приводит к повышению кислотности остаточных расплавов, а следовательно и постмагматических растворов. Амфиболитизация габбро и ассоциирующихся с ними пироксенитов, местами метасоматическая плагиоклазизация их, постмагматическое титаномагнетитовое и пирротинное (с халькопиритом и пентландитом) оруденение могут рассматриваться как проявления стадии возрастающей кислотности постмагматических растворов, так как эти процессы приводят к понижению основности замещаемых пород. Меньшая основность магнетитовой или пирротинной руды сравнительно с габброидом видна из следующего сопоставления. В скарновых месторождениях вслед за образованием за счет карбонатных пород скарновых зон происходит ряд процессов их изменения под воздействием постмагматических растворов гранитоидов. Одной из первых стадий является магнетитовое, затем колчеданное оруденение, за которым следует выщелачивание и частичное окварцевание скарнов.

Последовательность этих процессов указывает на постепенно возрастающую кислотность постмагматических растворов. Магнетитовые и колчеданные руды при этом осаждаются как правило только на месте скарнов и карбонатных пород и не осаждаются в менее основных породах. Это дает основание рассматривать осаждение руд в скарновых месторождениях как результат нейтрализации кислых растворов породами основного состава, откуда следует меньшая основность магнетитовых и колчеданных руд по сравнению со скарнами и сопоставимыми с ними по основности габброидными породами.

В формациях нефелиновых сиенитов кислотная стадия проявляется например в альбитизации (мариуполитизации) пород, а последующее повышение основности растворов приводит к осаждению по трещинам цветных и редкоземельных минералов, иногда и карбонатных пород. В формациях щелочных гипербазитов кислотная стадия проявляется в диопсидизации и флогопитизации оливинитов и перидотитов, а поздняя щелочная стадия — в образовании метасоматических карбонатитов и сопровождающих их апатит-форстеритовых и скарновых пород.

Волна кислотных компонентов возникает вследствие раскristаллизации магматических очагов. Поскольку некоторые интрузивные массивы образуются в несколько фаз внедрения, не исключена возможность повторения нескольких постмагматических процессов, с волной кислотности в каждом из них. Однако гораздо более типичен случай, когда затухание магматического процесса, с поздними более кислыми дифференциатами, с образованием жильных аплитовых, пегматитовых и наконец лапрофировых жил протекает параллельно с общим для всего массива постмагматическим процессом, с одной волной кислотности, связанной с кристаллизацией главной массы магматического очага.

Поэтому грейзены и другие кислотно-выщелоченные породы могут пересекаться аплитовыми и лампрофировыми породами, которые в свою очередь подвергаются воздействию лишь более поздних стадий постмагматического процесса.

Таким образом мы предполагаем, что для минеральных месторождений типичен случай, когда разнообразные явления кислотного выщелачивания пород и последующего рудоотложения вызываются воздействием непрерывного потока постмагматических растворов с проходящей в нем волной кислотности. Такая гипотеза занимает промежуточное положение между моноасцендентными и полиасцендентными гипотезами Кутины (Kutina 1963), так как в ней при наличии непрерывного потока растворов допускается изменение состава исходного раствора по мере кристаллизации магмы. Ближе все же она стоит к моноасцендентным представлениям, так как гипотезой волны кислотности отрицается существование специализированных порций растворов („окварцовывающих“, „серицитизирующих“ „сульфидных“ и так далее). С точки зрения нашей гипотезы к полиасцендентным следует относить лишь такие месторождения, где проявляется более одной волны кислотности в постмагматических растворах, хотя бы и связанных с одной формацией магматических пород.

*Институт геологии рудных месторождений
минералогии, петрографии и геохимии АН СССР
Москва*

Литература

- Жариков, В. А. (1963): Экспериментальное исследование кислотно-основного эффекта. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 466—471.
- Коржинский, Д. С. (1940): Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды Инст. геол. наук АН СССР, вып. 12.
- (1956): Зависимость активности компонентов от кислотности растворов и последовательность реакций при послемагматических процессах. — Геохимия, № 7.

- Коржинский, Д. С. (1957): Режим кислотности послемагматических растворов. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 12.
- (1960): Особенности послемагматических явлений в вулканических формациях в зависимости от глубинности. — Докл. Акад. наук СССР, т. 133, № 5.
- (1963): Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол., № 3.
- Поваренных, А. С. (1956): О количественной оценке состояния химической связи в минералах. — Докл. Акад. наук СССР, т. 109, № 5.
- Справочник химика, (1962): т. 1. Гл. редактор Б. П. Никольский, ГХИ.
- Green, J. (1959): Geochemical table of elements for 1959. — Bull. Geol. Soc. Am. 70, nb. 9.
- Korzhinskii, D. S. (1959): The advancing wave of acidic components in ascending solutions and hydrothermal acid-base differentiation. — Geoch. Cosmoch. Acta 17, 17—20.
- (1960): Acidity-alkalinity in magmatic processes. — Int. Geol. Congress, Report of the 21 session, Norden.
- Kutina, J. (1963): The distinguishing of the monoascendent and polyascendent origin of the associated minerals in the study of the zoning of the Pířbram ore veins. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 200—206.
- Smith, F. G. (1953): Review of physico-chemical data on the state of super critical fluids. — Econ. Geol. 48, 1.

ENVIRONMENTAL LIMITATIONS TO MECHANISMS OF ORE TRANSPORT¹

H. L. BARNES, U.S.A.

ВНЕШНЕЕ ОГРАНИЧЕНИЕ СРЕДЫ ПРИ МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА РУД

Г. Л. БАРНС, США

The objective of this paper is the delineation of general limits to the chemical environment during ore formation based upon pertinent mineralogic associations of specific ores. I shall consider only those epigenetic base-metal deposits which can be included under Lindgren's classification as epithermal or mesothermal.

An underlying assumption, common to this and other similar discussions, is that the fundamental chemical mechanism of transport of any one metal is essentially the same regardless of the deposit, — for Mississippi Valley type, for contact metasomatic type, for vein type, or for porphyry copper type deposits. Although this assumption cannot be fully justified, there are several arguments supporting it. For example, the mineralogic occurrence of base metals almost exclusively as sulfides suggests a common transport mechanism related to the presence of sulfur. The insolubility of sulfides further supports this assumption. Methods whereby sulfides can be reversibly precipitated and dissolved under geologically reasonable conditions, such as in replacement, are sufficiently rare to suggest that only one mechanism can be predominant for the transport of each metal.

Let us first examine four relations limiting the acidity possible in the ore-transporting fluid. Where the host rock of a base-metal deposit is both silica- and alumina-rich, a well-defined alteration pattern is normally developed, as described, for example at Butte, Montana by Meyer and Hemley (1959). The distribution of the alteration products of K-feldspar may follow the ideal sequence from the ore into the wall rock of (1) K-feldspar, (2) muscovite or sericite, (3) kaolin or pyrophyllite-boehmite or pyrophyllite-andalusite (depending on temperature), and (4) fresh host rock. Either K-feldspar or mica may, in fact, appear in the selvage to the alteration pattern adjacent to the ore. For this reason, it appears that K-mica and/or K-feldspar may be in equilibrium with the ore-transporting fluid depending on local conditions.

From the results of Hemley (1959), Garrels (1957), Barnes and Ernst (1963), and in co-operation with G. M. Anderson, it has been possible to calculate the acidity (within an estimated uncertainty of 0.4 pH units) of solutions in equilibrium with these phases to 500°C at 1.0 kilobar pressure. On figure 1 are shown these

¹ Contribution No. 62—127, The College of Mineral Industries.

univariant curves for aqueous solutions in equilibrium with potassium chloride plus potassium ion at a total concentration of 1.0 molal. In addition, contours of pH are shown at neutral conditions as well as 1.0 and 2.0 pH units below neutral; note that values for neutral pH are given numerically and vary appreciably as a function of temperature. Because kaolin or its higher temperature reaction products generally

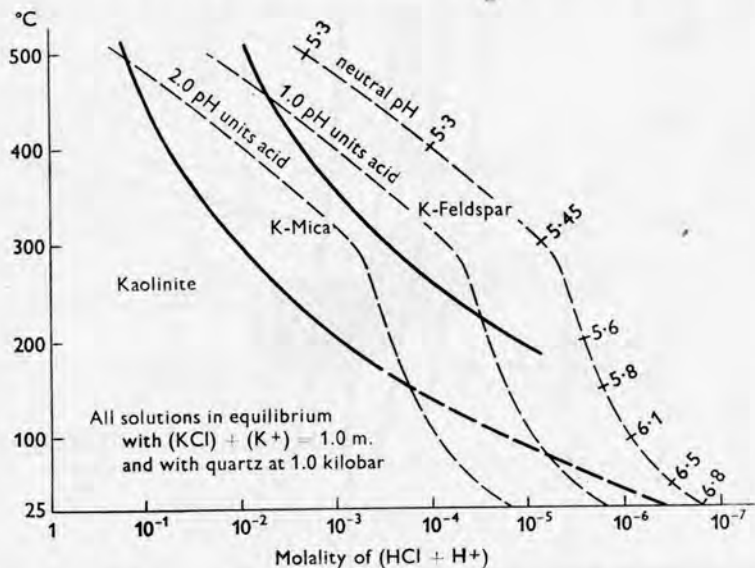


Fig. 1. Stabilities of K-feldspar, muscovite or sericite, and kaolinite or pyrophyllite-boehmite or pyrophyllite-andalusite at 1.0 kilobar pressure in halide solutions. Numerical values are of the pH along the neutral acidity contour. $(\text{HCl} + \text{H}^+)$ is the total molal concentration of molecular HCl and of ionic H^+

are not found adjacent to the ore except under retrograde or supergene conditions, we may conclude that the pH may vary from about 2.5 units below neutral (weakly acidic) to well above neutral (strongly alkaline) in equilibrium with mica or K-feldspar. Because the pH relations do not change markedly with either activity of $(\text{K}^+ + \text{KCl})$ or with pressure, it is apparent that the ore-forming solution is only limited between weakly acidic and strongly alkaline by this typical alteration mineralogy.

In carbonate host rocks, a lower limit to possible acidities can be determined from similar considerations. Ore deposits which are localized in sedimentary rocks (such as the contact metasomatic deposits of Hanover, New Mexico or the Mississippi Valley deposits of Southeast Missouri) are commonly found not at the base of the lowest carbonate-rich sedimentary horizon, but often emplaced well above it. In fact, except for the formation of minor pyrite crystals, generally there is evidence for neither dissolving, nor staining of the carbonate rock *underlying* the deposit during the passage of the ore transporting solution. On the other hand, in close

proximity to the ore, slumping and other evidences of solution of carbonate rock are present; these are especially evident in the Wisconsin District as described by Heyl and co-workers (1959). From this evidence, it is apparent that ore solutions are often in equilibrium with carbonate rocks during transport but not during deposition.

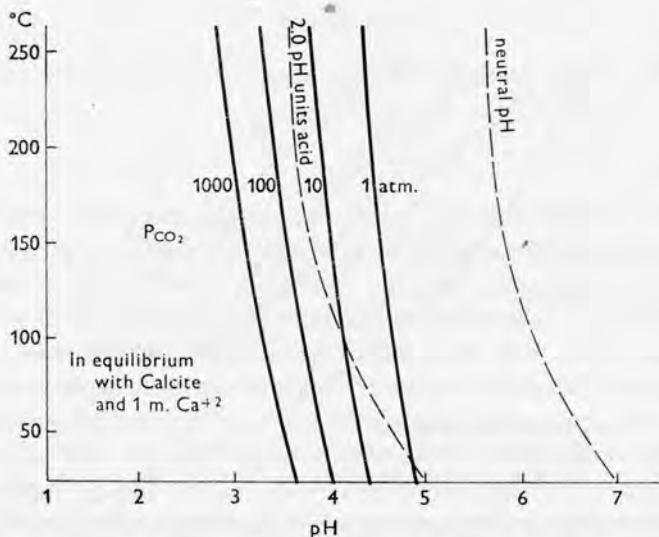


Fig. 2. Relations between partial pressure of carbon dioxide, P_{CO_2} , and pH in a calcite-saturated solution 1.0 molal in calcium ion

Figure 2 presents the calculated relations between acidity and partial pressure of carbon dioxide in equilibrium with calcite as a function of temperature. In order to arrive at minimum values of pH, a rough estimate is needed of the possible ranges of partial pressure of carbon dioxide present at equilibrium during ore transport through the carbonate rocks. Considering probable depths of 1/4 to 4 kilometers (1650 feet to 2.5 miles) during ore formation, lithostatic pressures may be between 125 and 1,000 bars. If the partial pressure of carbon dioxide is near half the lithostatic pressure, the most acid pH possible is between 2 and 2.5 units below neutrality. Within wide variations in the assumed partial pressure, the resulting small changes in the equilibrium pH do not affect the conclusion that during transport, carbonate saturation limits the ore solution between weakly acidic and strongly alkaline. During and after deposition, however, a significant increase in acidity must take place in the fluid to account for the apparent dissolving of carbonate host rocks.

Although pH measurements have been made on the fluids of inclusions, their reliability is questionable particularly in respect to probable leaking but also due to reactions during cooling of the deposit. These values lie near neutral for inclusions in ore minerals.

Further evidence on acidity after ore deposition arises from the absence of native sulfur close to the site of ore deposition. The equilibrium relations governing the formation of sulfur form the basis of this interpretation in the following manner. Figure 3 presents the thermodynamic stabilities at 250°C of aqueous sulfur-containing molecular and ionic species, — hydrogen sulfide, bisulfide ion, sulfide ion,

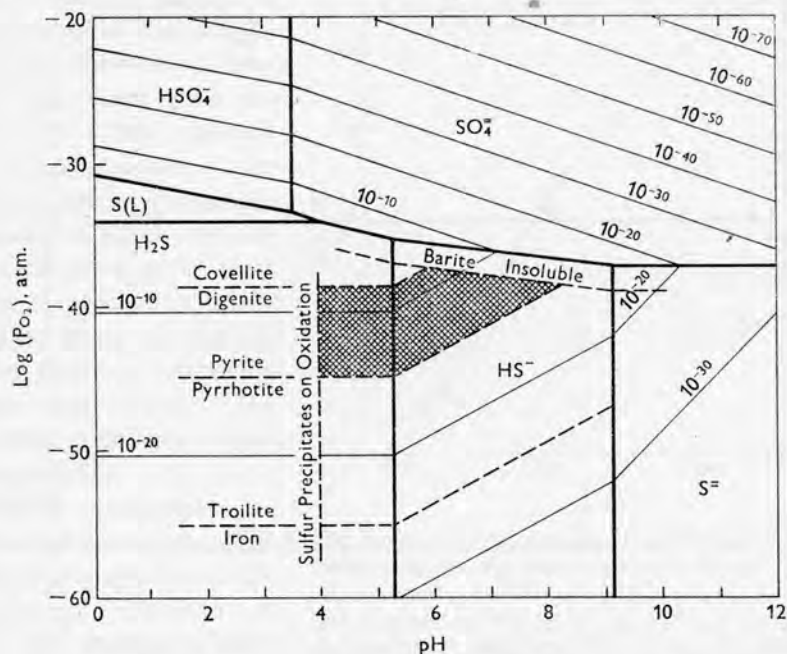


Fig. 3. Stability fields of sulfur-containing aqueous species at a total concentration (activity) of 0.1 molal at 250°C as a function of partial pressure of oxygen, P_{O_2} , and pH. Numbered contours are of partial pressure of diatomic sulfur, P_{S_2} . Dashed lines indicate stability limits of the minerals named

sulfur, bisulfate ion, and sulfate ion as functions of pH and of the log of partial pressure of oxygen. Minor aqueous species such as thiosulfate or polysulfide are of no consequence here although high concentrations of these species can be formed metastably near room temperature. (Some of the limitations and implications of this diagram have been discussed in my short paper on Question 2 of this Symposium.) It is sufficient for the moment simply to note that the oxidation of an acidic solution (pH below 4.0) must follow a path through the sulfur stability field where sulfur would be precipitated. Ore solutions on rising towards the earth's surface must oxidize, but sulfur is not found commonly near ore deposits although native sulfur is known to persist metastably in oxidizing environments. Here again the evidence suggests that the ore solution could not be very acid; the pH must be above 4 relative to neutrality at 5.6 under these conditions.

Figure 3 offers evidence on both acidity and oxidation state of the ore solution during deposition. The equilibrium partial pressure of diatomic sulfur in equilibrium with pairs of sulfide minerals fixes the stabilities of these minerals in terms of partial pressure of oxygen and of pH. Here, at 250°C the stability boundary is given above

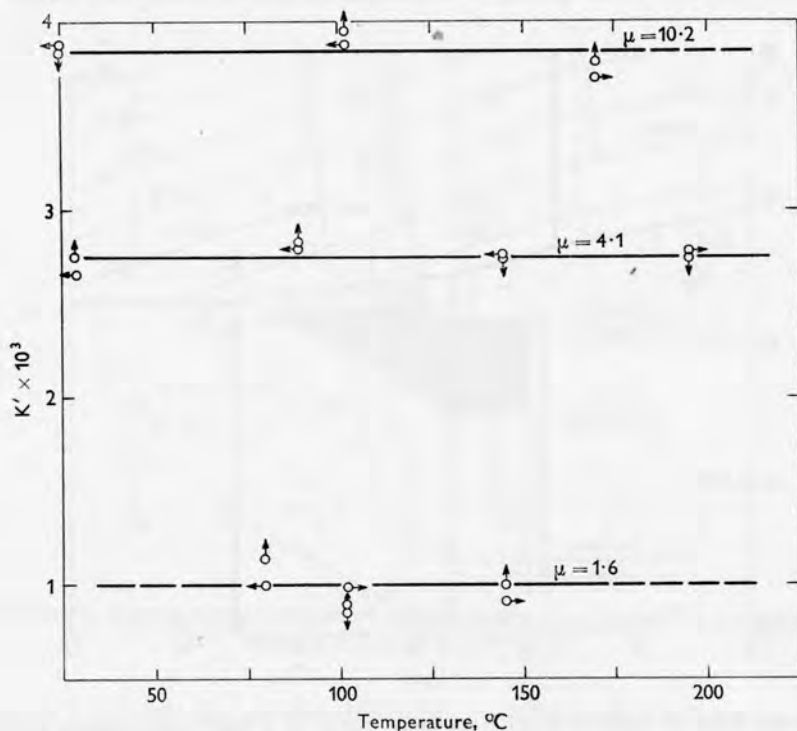


Fig. 4. Molar equilibrium ratio, K' , of sphalerite to bisulfide ion in aqueous bisulfide solutions at fixed ionic strength, μ . The arrows indicate the direction of approach, experimentally, to the points shown

which pyrite is stable and below which pyrrotite is stable. A second boundary is given below which digenite is stable and above which covellite is stable. Between these boundaries in at least part of the shaded area, many other common sulfides such as galena, sphalerite, chalcopyrite, and bornite are stable. The stability limits of these common sulfides indicate that the ore depositing solution cannot be strongly alkaline but it may be moderately alkaline; furthermore, these limits fix conditions at strongly reducing during transport and deposition. Nevertheless, epigenetic sulfate minerals, barite and alunite, occur contemporaneously not below, but near and above the ores suggesting that the process of deposition may involve oxidation. The high sulfate content of fluid inclusions in ore minerals also supports this contention.

In recapitulation, lines of evidence have been presented based on alteration mineralogy, carbonate stability, fluid inclusions, and sulfur and sulfide stabilities that consistently indicate that up until deposition the ore transporting fluid is between weakly acid and moderately alkaline in pH. Fluid inclusions indicate that it is a brine, and ore mineral stabilities indicate highly reducing conditions during transport and deposition. The evidences of solution of carbonates and of deposition of sulfate minerals indicate the processes of ore deposition often involve both an increase in acidity and oxidation. On the basis of these findings, I propose to briefly review the chemical possibilities for reactions controlling transport and deposition and to examine them for geological compatibility.

Neither paragenetic sequences nor zoning are explainable in terms of simple ionic or molecular solubilities as shown by Barnes (1962). Therefore, the transport mechanism must involve complex ions or molecules stable in a strongly reducing sulfide environment at weakly acidic to moderately alkaline conditions. Figure 3 indicates that the predominant sulfur-containing species stable in solutions at the appropriate partial pressures and acidities are either molecular hydrogen sulfide or bisulfide ion. In addition to these two potential complexing agents, chloride ion and ammonia are the other two common, strong complexing agents which are found in fluid inclusions or hot springs and are expected in the ore-forming environment. At present, of the ore sulfides only sphalerite has been studied experimentally under conditions which allow evaluation of complexing, and resulting solubilities, of these four potential complexing agents.

The solubility of sphalerite in weakly acidic solutions saturated in hydrogen sulfide has been shown to be 1.0 p. p. m. or less to 150°C at 36 bars pressure by Barnes (1959) and this has been confirmed recently by Hinners (1963). Apparently, the solubility of sphalerite is inadequate in weakly acidic sulfide solutions to account for ore transport.

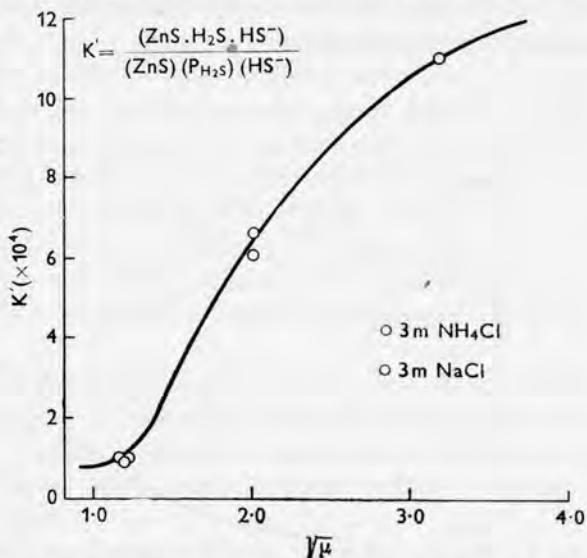


Fig. 5. Equilibrium constant for formation of a zinc bisulfide complex as a function of ionic strength, μ , at 25°C. Experimental points falling on the curve are for pure bisulfide solutions the two points located well below the curve at $\sqrt{\mu} = 2.65$ differ only in that the solutions contained the added salt concentrations noted

In contrast, however, measurements of sphalerite solubilities in bisulfide solutions extend to a few *grams* per liter. Figure 4 illustrates the mole ratio, K' , of sphalerite to bisulfide in solution at three fixed values of ionic strength (μ) up to 200°C. Note that the ratio is essentially independent of temperature in a closed system, — the experimental reaction vessel. The arrows indicate the direction of approach to each experimental point.

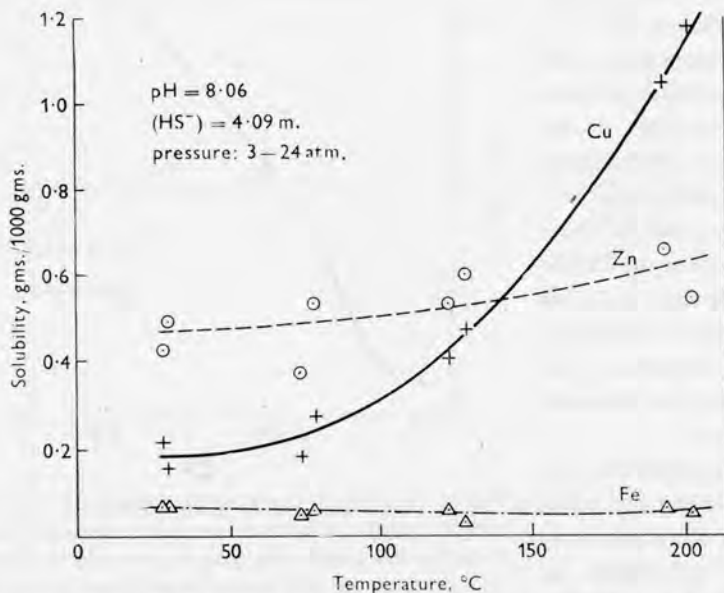


Fig. 6. Concentrations of copper, zinc, and iron in equilibrium with covellite, sphalerite, and pyrite in an aqueous bisulfide solution under the conditions noted. The pH given applies only to the solution at 25°C as it changes slightly with temperature

At fixed ionic strength, and temperature, however, the solubility of sphalerite was found to be linearly dependent both on concentration of the bisulfide ion and on pressure of hydrogen sulfide. On figure 5 are shown the stoichiometry of the resulting complex and the equilibrium constant describing the solubility data in neutral to alkaline solutions at 25°C as a function of square root of ionic strength. Note that the data for pure bisulfide solutions form a smooth curve but the points with the added salts noted fall well below this curve. The effects of both ammonium and sodium chlorides at high concentrations are simply to reduce sphalerite solubility both as shown here at 25°C and over the experimentally investigated range to 200°C.

These data demonstrate that at least to 200°C sphalerite is soluble not in weakly acid but only in neutral to alkaline bisulfide solutions and that neither ammonia nor chloride ion contribute significantly to sphalerite solubility in the ore solution.

Studies of the solubility of galena by Hemley (1953), and more recently by Anderson (1962), offer evidence for a very weak complex, and resulting solubilities

below 0.1 p.p.m. PbS, in weakly acidic hydrogen sulfide solutions; however, their data again show that galena forms a stable bisulfide complex in neutral to alkaline solutions.

In figure 6, solubilities of the metals in equilibrium with sphalerite, covellite, and pyrite are shown for a series of determinations in bisulfide solutions of fixed composition. The data indicate that a stable but more temperature-dependent bisulfide complex is formed by divalent copper reaching solubilities here above 1.8 grams CuS per liter. Evidence for the existence of a similar bisulfide complex of univalent copper in equilibrium with chalcocite has also been presented by Ol'shanskii (1957). Vukotic (1961) demonstrated that covellite is not significantly soluble in weakly acidic hydrogen sulfide solutions to 200 atmospheres at 200°C.

The studies of cinnabar solubilities, most recently by Dickson and Tunnell (1958), prove that mercury forms a very soluble sulfide complex, and recent measurements in my laboratory confirm the existence of a stable bisulfide complex of mercury as well.

Argentite solubility data has been compiled by Garrels and Dreyer (1952) and, together with the experiments of Ol'shanskii and co-workers (1959), these show that a stable and soluble bisulfide complex of silver is also formed up to at least 160°C. Solubilities of silver in weakly acidic hydrogen sulfide solutions, in contrast, are near 0.1 p.p.m. as Ag₂S.

In recapitulation, we have experimental evidence that zinc, copper (in both oxidation states), lead, mercury, and silver are soluble in neutral to alkaline bisulfide solutions in amounts that can account for ore transport. The widely known solubility of tin in sulfide solutions suggests that this metal may also be transported in a similar manner. In weakly acidic hydrogen sulfide solutions, neither zinc, lead, copper, nor silver are sufficiently soluble for ore transport, and data for mercury are lacking here. For temperatures at least to 200°C, acidities below neutral appear highly unlikely for transport of base metals in an ore solution to form epithermal or mesothermal deposits.

Returning to figure 6, the solubility of iron in equilibrium with pyrite is shown to be small relative to either zinc or copper. These and other preliminary results suggest that bisulfide complexes of iron, and possibly nickel, may not be sufficiently soluble to account for the transport of ferrous metals in ore solutions. Holser and Schner (1961) have shown that chloride complexes of iron are not strong at 390°C; however, there is a distinct possibility that complexing by ammonium ion in either hydrogen sulfide or bisulfide solutions may greatly enhance pyrite solubility.

Returning to base-metal transport, and assuming that the feasibility of transport by bisulfide solutions has been demonstrated, the chemically possible methods of sulfide deposition may now be evaluated in terms of geological requirements. Any reaction which would cause reduction in pH or oxidation could ultimately remove the ore solution from the bisulfide stability field of figure 3 to form either sulfate ion or hydrogen sulfide, respectively, and would cause sulfide deposition.

A simple decrease in pH is unlikely because dilution of the ore solution is required and we have seen that both carbonate and alteration minerals forbid the existence of strong acid.

The inevitable process of oxidation of the ore solution on rising towards the earth's surface is not independent of pH because the formation of a sulfate ion from a bisulfide ion frees a hydrogen ion and consequently lowers the pH. Our geological considerations have indicated that sulfate ion and increased acidity were generated in situ during ore deposition based on the solution of carbonate host rocks, on the deposition of barite and alunite, and finally on the sulfate content of fluid inclusions. The chemical process of oxidation together with simultaneous generation of increased acidity is pleasingly compatible with these geological requirements.

Decrease in pressure can cause deposition of base metal sulfides from bisulfide solutions both by decreasing the concentration of molecular hydrogen sulfide, which is stoichiometrically part of the zinc complex, but also by decreasing the bisulfide concentration. Decreasing temperature would also cause precipitation but only of copper, not zinc, from bisulfide solutions (fig. 6). Finally, dilution may also effectively deposit sulfides from a concentrated bisulfide solution of the base metals, but this process is relatively ineffective if the ore solution is a strong brine. The solubility given by the point at 3 molal sodium chloride on figure 5 changes relatively little on simply decreasing the ionic strength towards the curve for a pure bisulfide solution. For this reason, dilution, by itself, would not be expected to be geologically important.

In Mississippi Valley type deposits, contact of an ore solution with meteoric water could cause precipitation simultaneously by oxidation (with resulting decrease in pH), by decrease in temperature, and, to a minor extent, by loss in pressure and by dilution. The oxidation process may be the result of reactions with oxygen and oxidized species in the meteoric water. An alternative may be the extraction of hydrogen from water of the solution by reaction with carbonaceous or graphitic sediments producing methane and oxygen. Because these precipitation processes taken together are normally complete reactions, ores would be expected to be localized consistently close to the ore solution — meteoric water interface in Mississippi Valley deposits.

In vein deposits, simultaneous decrease in temperature and pressure may be the dominant cause of deposition. Because these changes bring about gradual changes in solubility, the deposition process might well be complete only over a relatively large vertical distance. Other types of epigenetic base-metal deposits — porphyry copper and contact metasomatic — may be intermediate between vein and Mississippi Valley type deposits in their primary mechanisms of deposition.

Conclusion. From stabilities of minerals associated with epigenetic base-metal deposits, the acidity of the ore-transporting solution is restricted between weakly acidic and moderately alkaline. Because sulfides are not significantly soluble in weakly acidic hydrogen sulfide solutions, we may conclude that the ore-transporting fluid is neutral to moderately alkaline during transport. This fluid is also a sulfide-rich, strongly-reducing brine.

Within these conditions to at least 200°C, sphalerite, galena, covellite, chalcocite, cinnabar, argentite, and, probably, stannite are soluble in bisulfide complexes. These complexes appear compatible as a means of transport with geologic requirements for paragenetic sequences, zoning, and mechanisms of deposition including the development of increased acidity and increased sulfate concentration. Perhaps we now have a chemical framework upon which we can base quantitative considerations of extraction, transport, and deposition of base-metal sulfide ores. The most striking deficiency in our present conception of ore formation appears to be reliable data of any sort on the concentrations of either the metals or sulfide species in the ore fluid.

I should like to acknowledge the support of the National Science Foundation for the experimental studies summarized here and also to thank the Organizing Committee of this Symposium for the opportunity to present this paper. Dr. G. M. Anderson and Professor C. W. Burnham have effectively and beneficially criticized the text of this paper.

*Department of Geochemistry and Mineralogy
The Pennsylvania State University
University Park, Pennsylvania*

References

- Anderson, G. M. (1962): The solubility of PbS in H₂S-water solutions. — *Econ. Geol.* 57, 809–828.
- Barnes, H. L. (1959): Ore solutions: the system ZnS–H₂S–H₂O. — *Carnegie Inst. of Wash., Year Book* 58, 163–167.
- Barnes, H. L. (1962): Mechanisms of mineral zoning. — *Econ. Geol.* 57, 30–37.
- Barnes, H. L. - Ernst, W. G. (1963): Ideality and ionization in hydrothermal fluids: The system MgO–H₂O–NaOH. — *Amer. Jour. Sci.* 261, 129–150.
- Dickson, F. W. - Tunell, G. (1958): Equilibria of red HgS (cinnabar) and black HgS (Metacinnabar) and their saturated solutions in the systems HgS–Na₂S–H₂O and HgS–Na₂S–Na₂O–H₂O from 25°C to 75°C at 1 atmosphere pressure. — *Amer. Jour. Sci.* 256, 654–679.
- Garrels, R. M. (1957): Some free energy values from geologic relations. — *Amer. Mineral* 42, 780–791.
- Garrels, R. M. - Dreyer, R. M. (1952): Mechanisms of limestone replacement at low temperatures and pressures. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 63, 325–379.
- Hemley, J. J. (1953): A study of lead sulfide solubility and its relation to ore deposition. — *Econ. Geol.* 48, 113–138.
- Hemley, J. J. (1959): Some mineralogical equilibria in the system K₂O–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. — *Amer. Jour. Sci.* 257, 241–270.
- Heyl, A. V. - Agnew, A. F. - Lyons, E. J. - Behre, C. H., Jr. (1959): The geology of the Upper Mississippi Valley Zinc-Lead District. — *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 309.
- Hinners, N. W. (1963): The solubility of sphalerite in aqueous solutions. — *Princeton University PhD. Dissertation, Dept. of Geology.*
- Holser, W. T. - Schneer, C. J. (1961): Hydrothermal magnetite. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 72, 369–386.

- Meyer, C. - Hemley, J. J. (1959): Alteration in some granodiorites. — Sixth Natl. Clay Conf. Proc. London, 89—100.
- Oľshanskii, Ya. I. [Ольшанский, Я. И.] (1957): Растворение, перенос и отложение халькозина в лабораторном опыте. — Изв. Акад. Наук СССР (Сер. геол.) № 5, 101—104. (Solution, transfer, and deposition of chalcocite in a laboratory experiment. — *Izv. Akad. Nauk U.S.S.R., Ser. geol.*)
- Oľshanskii, Ya. I. - Ivanenko, V. V. - Khromov, A. V. [Ольшанский, Я. И. - Иваненко, В. В. - Хромов, А. В.] (1959): О растворимости сернистого серебра в водных растворах, насыщенных сероводородом. — Докл. Акад. Наук СССР 124, 410—413. (The solubility of silver sulfide in aqueous solutions saturated with hydrogen sulfide. — *Dokl. Akad. Nauk U.S.S.R.*)
- Vukotic, S. (1961): Contribution to the study of the solubility of galena, of sphalerite, and of chalcopyrite in water in the presence of hydrogen sulfide between 50 and 200°C. — *Bull. Bur. Rech. Géol. Min.* No. 3, 11—27.

SULFIDE-SILICATE REACTIONS AND THEIR BEARING ON ORE FORMATION UNDER MAGMATIC, POSTMAGMATIC, AND METAMORPHIC CONDITIONS

G. KULLERUD - H. S. YODER, JR., U.S.A.

СУЛЬФИДНО-СИЛИКАТНЫЕ РЕАКЦИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РУДООБРАЗОВАНИЕ В МАГМАТИЧЕСКИХ, ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФНЫХ УСЛОВИЯХ

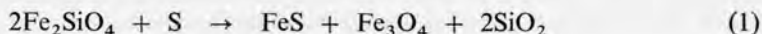
Г. КУЛЛЕРУД - Г. С. ЙОДЕР, МЛ.

A pronounced correlation exists between many ores and the rocks in which they occur. As typical examples, nickel-cobalt sulfide ores are almost exclusively located in basic rocks such as norites whereas vein-type lead-zinc sulfide deposits and molybdenum sulfide deposits are confined to acidic rocks such as granites and monzonites. Such correlations, which are too common to be coincidental, have definite bearing on the origin and emplacement of ores.

An understanding of the reactions leading to the formation of sulfide ores in magmatic and metamorphic rocks can be obtained through systematic studies of pertinent silicate-sulfide systems. Detailed information on the phase relations of important silicate and sulfide systems has been obtained at this laboratory through a large number of independent studies conducted over wide pressure-temperature ranges.

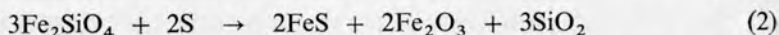
These known systems serve as boundaries of the sulfide-silicate systems that are now being explored. Basic information on some of the pertinent reactions can be obtained through a study of the phase relations in a system such as Fe-S-O-SiO₂. A series of experiments was conducted by heating synthetic Fe₂SiO₄ (fayalite) with various amounts of sulfur in collapsible gold tubes at 800°C and 2000 bars. Under these conditions Fe_{1-x}S (pyrrhotite) is the only stable sulfide; FeO, Fe₃O₄, and Fe₂O₃ are the stable iron oxides; and Fe₂SiO₄ (fayalite) is the stable silicate.

Fe₂SiO₄ reacts rapidly with S under the outlined conditions; sulfur combines with Fe to give pyrrhotite. If the mole fraction of S present is less than one-third, the univariant assemblage Fe₂SiO₄ + FeS + Fe₃O₄ + SiO₂ occurs; and if the mole fraction of S in the Fe₂SiO₄ + S starting materials equals one-third, the following reaction takes place:



Considering the molecular weights involved, it is noted that only small amounts of sulfur are required to produce large amounts of pyrrhotite, magnetite, and quartz from fayalite.

The amount of magnetite decreases when S is added beyond the 33—1/3 mole per cent indicated by reaction 1. At the same time hematite (Fe_2O_3) appears as a phase and increases rapidly in amount with an increase in S up to 40 mole per cent. A univariant assemblage containing pyrrhotite + magnetite + hematite + quartz therefore is produced when $33\frac{1}{3} < S < 40$ mole per cent. When the amount of sulfur added to fayalite equals 40 mole per cent the following reaction takes place:



When more than 40 mole per cent sulfur is added to fayalite the amount of hematite decreases and SO_2 appears in increasing amounts. When the amount of sulfur reaches 75 mole per cent hematite can no longer exist as a phase and the following reaction takes place:



The phase relations in the Fe—S—O— SiO_2 system at 800°C and 2000 bars as derived from experiments with fayalite and various amounts of sulfur are shown in the dia-

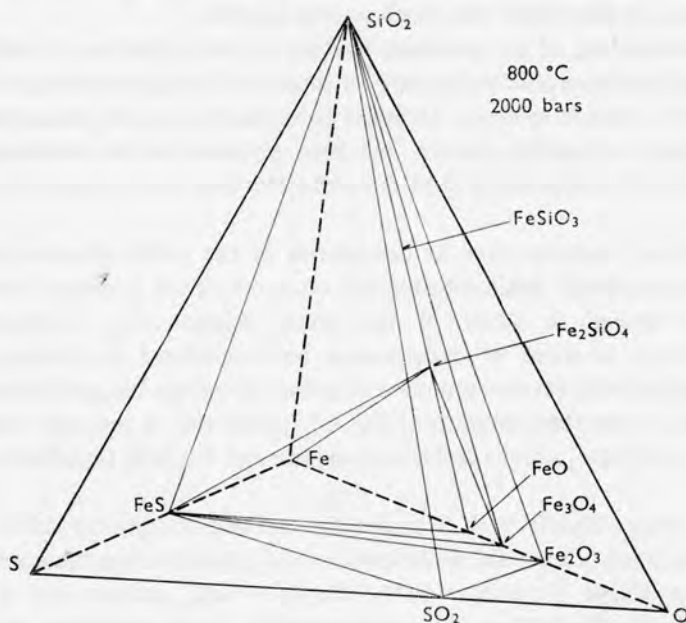


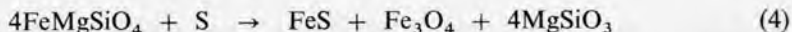
Fig. 1. Phase relations in the Fe-S-O- SiO_2 quaternary system at 800 °C and 2000 bars. For simplicity in presentation, the limited solid solutions displayed among some of the phases, such as Fe_{1-x}S , are not shown in this diagram

gram of figure 1. (The univariant assemblages are: Fe-FeO-FeS-Fe₂SiO₄, Fe-Fe₂SiO₄-FeS-SiO₂, FeO-Fe₃O₄-FeS-Fe₂SiO₄, Fe₃O₄-FeS-Fe₂SiO₄-SiO₂, Fe₃O₄-Fe₂O₃-FeS-SiO₂, Fe₂O₃-FeS-SO₂-SiO₂, Fe₂O₃-SiO₂-O-SO₂ and FeS-SiO₂-S-SO₂.)

In one experiment fayalite containing a small amount of nickel was heated with 33 mole per cent S at 800°C under 2000 bars. Polished sections of the products showed in addition to pyrrhotite, magnetite, and quartz also very small amounts of pentlandite. This pentlandite was formed through reaction between pyrrhotite and (Ni, Fe)_{3±x}S₂ during the quenching period at the termination of the experiment. This pentlandite is intimately associated with pyrrhotite and the two display textures very similar to those commonly observed in pentlandite-pyrrhotite ores.

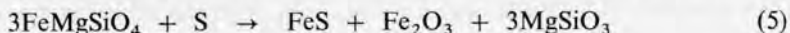
Systematic experimentation has as yet not been performed on mixtures of Fe, Mg olivines and sulfur. However, some experiments, which are described below, indicate that Mg in silicates does not react to form sulfides.

Olivines containing equal amounts of iron and magnesium would react with sulfur as follows:

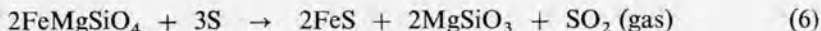


The effect of sulfur may be illustrated if one considers a troctolite consisting of 50 per cent olivine with Fe/Mg ratio = 1 and 50 per cent plagioclase. The latter does not react measurably with sulfur. Addition of 2.3 weight per cent S is sufficient to break down all olivine in this rock. The rock aside from the unchanged plagioclase would contain after reaction about 6.5 per cent FeS, 16.5 per cent Fe₃O₄, and 29 per cent MgSiO₃.

If more than 20 mole per cent but less than 25 mole per cent S is reacted with this olivine, hematite appears as a phase together with pyrrhotite, magnetite, and enstatite. The amount of magnetite decreases with increasing amounts of sulfur and is absent when S = 25 mole per cent. The reaction may be expressed as follows:



If more than 25 mole per cent sulfur reacts with FeMgSiO₄, the amount of hematite decreases and SO₂ (gas) is produced. When the amount of S reaches 60 mole per cent, hematite can no longer exist as a phase and the following reaction takes place:

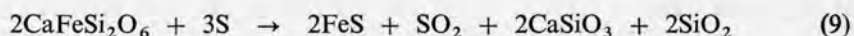
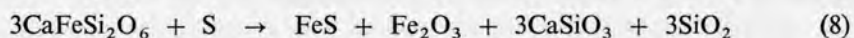
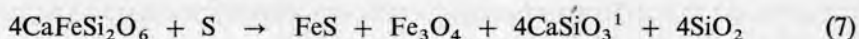


The above discussion emphasizes that sulfur may play an important role in ultrabasic and basic rocks. Small amounts of sulfur can react with certain silicates such as olivines and produce sulfide ores of the pyrrhotite-pentlandite type. In addition, magnetite, hematite, or mixtures of the two, form by reactions with oxygen made available through the breakdown of olivine as demonstrated in the above equations. Sulfur combines to form sulfides with some of the ferrous metals which

previously occurred in the silicates. The remaining ferrous metals react with oxygen made available through breakdown of the silicates to form oxides. The state of oxidation of these metals increases with increase in sulfur. Thus sulfur has an oxidizing effect on the ferrous metals, which do not enter the sulfide phase, and in effect the amount of sulfur determines which oxide or oxide assemblage is stable at any given temperature. Oxidation in a rock, therefore, can be accomplished by addition of sulfur; addition of oxygen to the system is not necessary.

The role of sulfur in certain metamorphic processes was indicated by the results of exploratory experiments with hedenbergite ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), almandite ($\text{Fe}_3\text{Al}_2 \cdot (\text{SiO}_4)_3$), and Fe cordierite ($\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$).

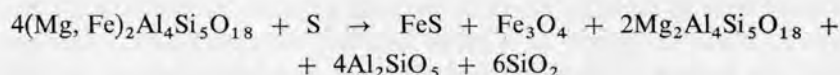
The experiments conducted at 800°C and 2000 bars indicate the following reactions between hedenbergite and sulfur:



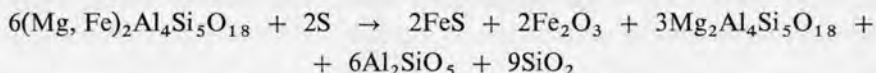
Almandite reacts with sulfur at 750°C and 2 kb to form pyrrhotite + quartz + cordierite + (pyroxene).

Cordierite containing equal amounts of Mg and Fe would probably react with small amounts of sulfur to form pyrrhotite, magnetite, Mg cordierite, Al_2SiO_5 , and quartz.

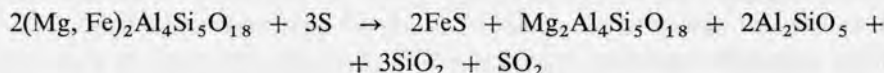
All Fe, Mg cordierite reacts when 20 mole per cent S is present according to the reaction:



Further addition of S leads to formation of hematite in addition to the above phases. The amount of hematite increases and the amount of magnetite decreases with increasing S. When the amount of S reaches 25 mole per cent magnetite can no longer exist and the following reaction takes place:



Increase in S beyond 25 mole per cent leads to formation of SO_2 (gas) and corresponding decrease in hematite. When 60 mole per cent S or more occurs hematite is no longer stable. For 60 mole per cent S the following reaction takes place:



¹ This wollastonite may contain some iron in solid solution.

These reactions point up the very significant role played by sulfur in determining the stable assemblage of silicate minerals in both igneous and metamorphic rocks. It would appear that the recognition of such reactions in nature would be important clues in the discovery of ore bodies. The effect of sulfur in determining the apparent oxidation state of a rock without the addition or subtraction of oxygen is of significance. Sulfurization may indeed be a more important process in some rocks than oxidation.

*Geophysical Laboratory
Carnegie Institution of Washington
Washington, D. C.*

THE USE OF THERMOCHEMICAL DATA IN DEFINING CONDITIONS OF HIGH-TEMPERATURE ORE FORMATION

K. B. KRAUSKOPF, U.S.A.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

К. Б. КРАУСКОПФ, США

Abstract. Compilation of free energies of formation for the compounds found in ore deposits makes it possible to relate stabilities of ore minerals to the oxidation state and partial pressures of various gases during ore formation. At high temperatures, where complications due to slow reactions and to ionic processes in solution are minimized, calculated stabilities agree well with mineral associations observed in ore deposits. Assemblages stable at various combinations of oxygen and total-sulphur partial pressures can be distinguished, and the absence of some compounds can be explained on the basis of volatilities, particularly of the metal chlorides. The calculations offer plausible explanations for the difference in high-temperature behavior of nickel and cobalt, for the formation of native copper deposits in mafic rocks, for the unique character of tin deposits, and for the frequent separation of deposits of lead, zinc, antimony and mercury from those of other metals.

Introduction

Thermochemical data on the compounds found in ore deposits can be handled in many ways to give an insight into the processes of ore formation. For low-temperature processes the application of thermochemistry has been thoroughly explored by Garrels (1960), Barton (1957), and several others. Specific reactions at higher temperatures have been considered by many investigators, for example Ellis (1959), Barnes and Kullerud (1961), and Schröcke (1963). Holland (1959) has made a comprehensive study of the stabilities of ore and gangue minerals over a wide temperature range, using three-dimensional diagrams with temperature and the fugacities of CO_2 , S_2 , and O_2 as principal variables. As these investigations show, thermochemical data can seldom pinpoint precisely the reactions responsible for a particular deposit, but nevertheless serve a useful function by drastically limiting the number of possible processes about which speculation is profitable.

The present study is like the one by Holland, but its scope is more limited in an effort to make the results more directly applicable to ore deposits. Only three temperatures are considered, 427°, 627°, and 827°C; these relatively high values were chosen

in the hope of avoiding, or at least minimizing, the complications at lower temperatures due to slow reactions and ionic processes in solution. The two higher temperatures bracket most of the melting range of granite, and the lower figure is in the range of upper mesothermal or hypothermal ore deposition. As in Holland's paper, mineral stabilities are related to the fugacities of oxygen and sulfur, but CO_2 is omitted on the grounds that most carbonate minerals form in large amounts only at lower temperatures. The range of oxygen fugacities is limited to that most probable for ore deposition. Sulfur is handled differently than in Holland's paper, in that the total fugacity of sulfur gases (effectively the sum of partial pressures of H_2S , SO_2 , and S_2) is used instead of the fugacity of S_2 alone. This is done because S_2 itself varies so enormously with minor changes in temperature, pressure, and oxidation state. Furthermore, Holland was concerned only with changes in the gases used as principal variables, while the present study attempts to simulate geologic conditions by assuming an over-all fugacity of water, as the principal gas present, equal to 1000 atmospheres. This corresponds to pressures on the order of 1200 atm at 827° , 1700 atm at 627° , and perhaps 4000 atm at 427° (Holser 1953). These pressures would be found at depths in the range 5 to 15 kilometers, depending on whether the effective pressure is dominantly lithostatic or dominantly hydrostatic. Effects of changes in total pressure are considered for a few of the mineral systems, and can be readily calculated for others. Finally, calculations are included regarding the effect of HCl on the ore-mineral assemblages, in an effort to explore the often-postulated ability of volatile chlorides to serve as agents of ore-metal transportation.

Chemical literature gives measurements, in general, only for the simpler compounds of the ore metals. Figures for the oxides, sulfides, chlorides, and native elements are fairly complete, altho accuracy is not always beyond question. Only a few silicates have been studied, and practically none of the sulfosalts. Fortunately for this kind of inquiry, free-energy changes involved in the formation of silicates from oxides, and of sulfosalts from sulfides, are small in comparison with the formation energies of oxides and sulfides from their elements. Thus the stability field of an oxide should be only slightly smaller than that of the corresponding silicate, and the field of a sulfide only slightly smaller than that of a sulfosalt containing it. Because of this inadequacy in the basic data, these calculations are not suitable for making subtle distinctions among the numerous possible minerals of a given metal, but only for specifying the gross kinds of chemical combination (oxides versus sulfides, sulfides versus native elements, oxides of one valence versus another) permissible under given conditions.

In addition to the incompleteness and occasional inaccuracy of the basic data, a thermochemical argument is handicapped by the necessary assumption of equilibrium. The present study is deliberately limited to high temperatures, where attainment of equilibrium is most likely. But the assumption even here is by no means beyond question, and certainly in some possible ore-forming processes — the outrush of hot gases from a volcanic fumarole, for example — is completely unjustified. Despite

this severe limitation, equilibrium reasoning is useful in setting qualitative limits to postulated processes, provided the possibility of occasional non-equilibrium reactions is kept in mind.

Methods

The principal labor involved in outlining stability fields is the calculation of free energies at the three specified temperatures for as many pertinent compounds as can be found in the literature. The data come from a variety of sources and are given in many forms. To reconcile all the discrepancies among the sources and to evaluate the accuracy of each figure would be a lifetime's undertaking. For the present purpose extreme accuracy is fortunately not essential; most of the numbers on which the calculations depend were taken without question from standard compilations, the original literature being consulted only in a few cases to resolve the most glaring and most stubborn discrepancies. The most frequently used references were Kubaschewski and Evans (1958) and Kelley (1960). Free-energy calculations already carried out for a number of oxides and silicates by Coughlin (1954), Robie (1959), and Kelley (1962) saved a great deal of labor. Older compilations by Latimer (1952), Kelley (1937), Rossini et al. (1952), and Glassner (1953) were used when more recent figures were lacking. Entropies given by Kubaschewski and Evans were checked against Kelley and King's (1961) recent list, and changed where necessary.

For ease in calculation each free energy was divided by $-2.303 RT$. This gives a series of numbers which can be added and subtracted directly to obtain logarithms of equilibrium constants. Thus a great number of possible reactions can be checked quickly, and the significant ones chosen. For these latter the values of $\log K$ tell what gas fugacities, or ratios of fugacities, must exist if all the solids are present at equilibrium. In this manner stability fields can be outlined readily in terms of any desired combination of gases.

In the present study logarithms of total sulfur fugacity are plotted as ordinates against logarithms of oxygen fugacity as abscissae, all fugacities being expressed in atmospheres. Each diagram is divided into fields labeled with heavy-typed formulas of the stable solid compounds. Dashed "contour lines" crossing the fields indicate, again by logarithms of fugacities, the chief volatile compounds of the ore metals. Fugacities of the chlorides, which for most metals are the most volatile compounds, are shown for two values of total HCl: the first number on a chloride contour gives the fugacity of the metal chloride at a total HCl fugacity of 10 atm, and the second number, enclosed in parentheses, gives the fugacity for total HCl equal to 0.1 atm. In all the diagrams water is assumed to have a constant fugacity of 1000 atm, except in two where a total pressure of 1 atm is specified. For water vapor under such high pressures, as noted above, the fugacity is considerably different from the pressure, especially at the two lower temperatures; for the volatile metal compounds, and

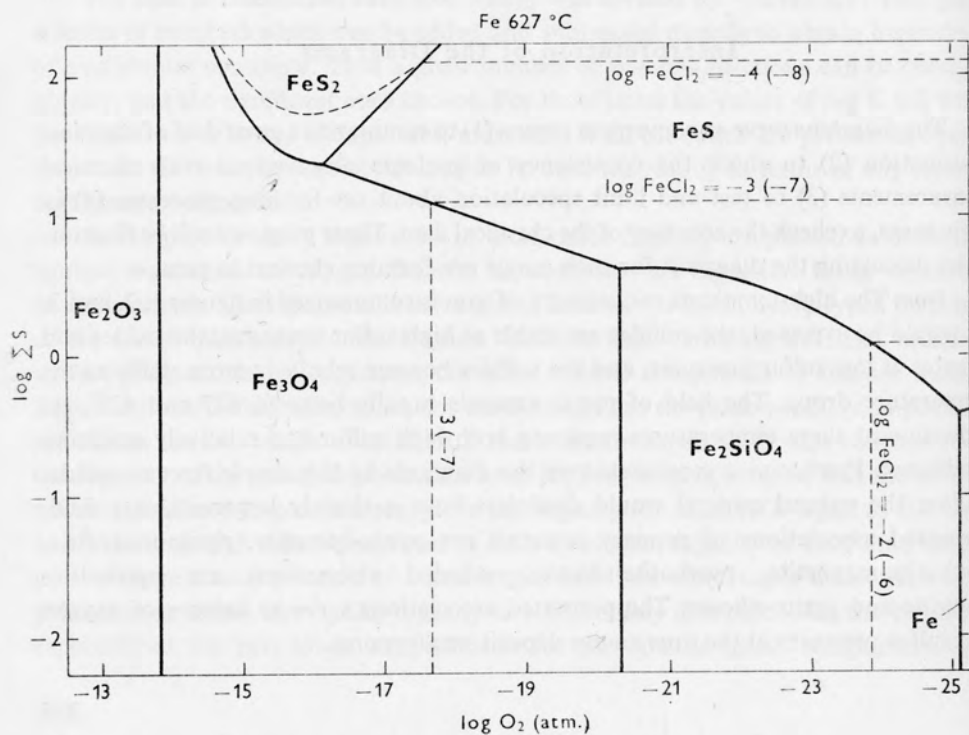
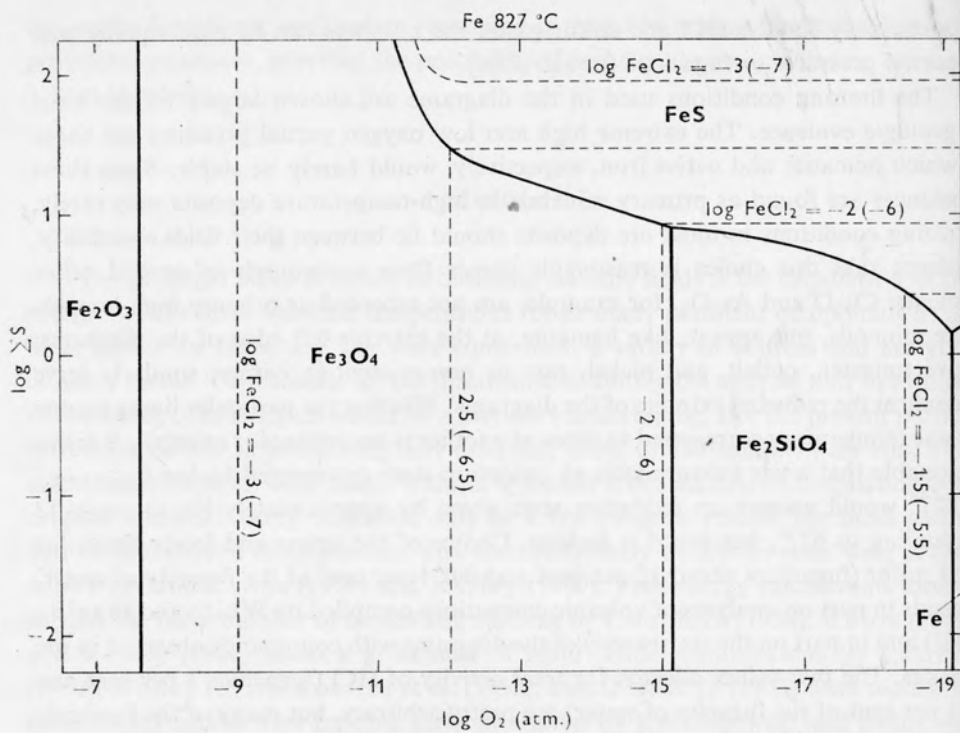
approximately for the HCl and sulfur gases, the numbers can be read equally well as partial pressures or fugacities (or activities).

The limiting conditions used in the diagrams are chosen largely on the basis of geologic evidence. The extreme high and low oxygen partial pressures are those at which hematite and native iron, respectively, would barely be stable. Since these substances are found as primary minerals in high-temperature deposits only rarely, oxidizing conditions in most ore deposits should lie between their fields of stability. Evidence that this choice is reasonable comes from compounds of several other elements; Cu_2O and As_2O_3 , for example, are not recorded as primary high-temperature minerals, but appear, like hematite, at the extreme left edge of the diagrams; native tungsten, cobalt, and nickel, rare or non-existent in nature, similarly serve to confirm the reducing extreme of the diagrams. Whether the particular limits chosen for one temperature correspond to those at another is uncertain; for example, it seems reasonable that a gas mixture with an oxidation state represented by $\log O_2 = -7$ at 827° would assume an oxidation state given by approximately $\log O_2 = -13$ on cooling to 627° , but proof is lacking. Choice of the upper and lower limits for total sulfur (fugacities about 10 per cent and 0.001 per cent of the fugacity of water) depends in part on analyses of volcanic emanations compiled by White and Waring (1963) and in part on the consistency of the diagrams with compounds observed in ore deposits. The two values selected for total activity of HCl (fugacities 1 per cent and 0.01 per cent of the fugacity of water) are pretty arbitrary, but many of the fumarole analyses reported by White and Waring fall between these limits.

Interpretation of the Diagrams

The diagrams serve as convenient means (1) to summarize a great deal of chemical information (2) to check the consistency of geologic observations with chemical measurements (3) to test and limit speculation about ore-forming processes (4) in a few cases, to check the accuracy of the chemical data. These purposes will be illustrated by discussing the diagrams for each major ore-forming element in turn.

Iron. The high-temperature chemistry of iron is summarized in figures 1, 2, and 3. As would be expected, the sulfides are stable at high sulfur pressures, the oxides and silicates at low sulfur pressures, and the sulfides become relatively more stable as the temperature drops. The field of pyrite expands rapidly between 627 and 427° , its formation at these temperatures requiring both high sulfur and relatively oxidizing conditions. Pyrrhotite is represented on the diagrams by the simple ferrous sulfide, troilite; the natural mineral would doubtless have a slightly larger stability field. Permitted associations of primary minerals are pyrite-hematite, pyrite-magnetite, pyrrhotite-magnetite, pyrrhotite-silicate; excluded associations are pyrrhotite-hematite and pyrite-silicate. The permitted associations serve as indexes of oxygen and sulfur pressures at the time an ore deposit was forming.



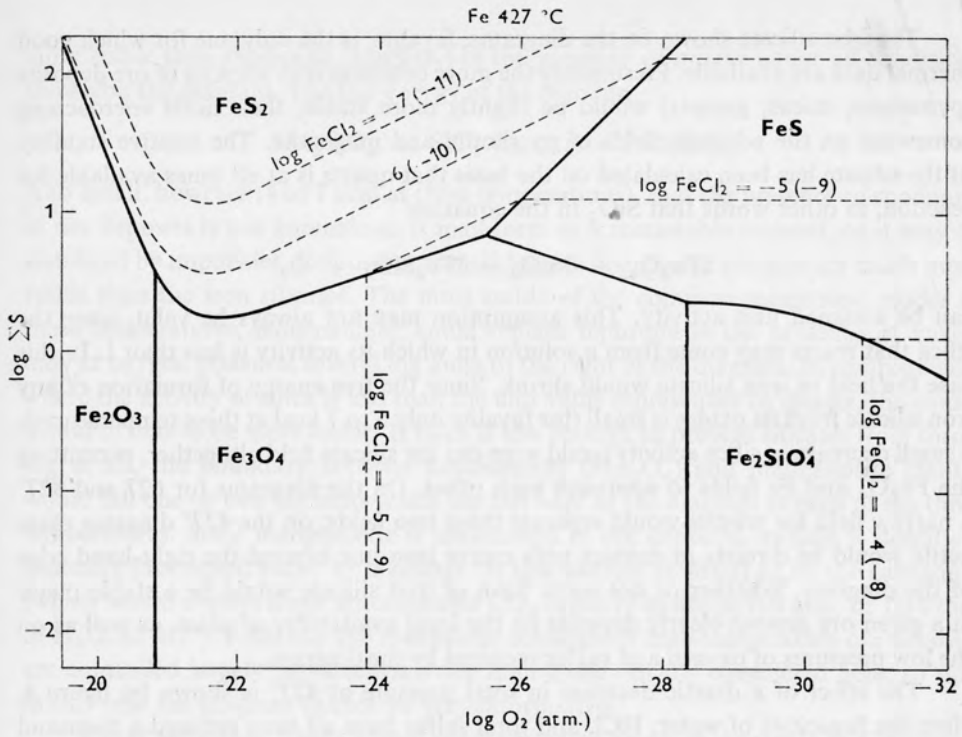


Fig. 3.

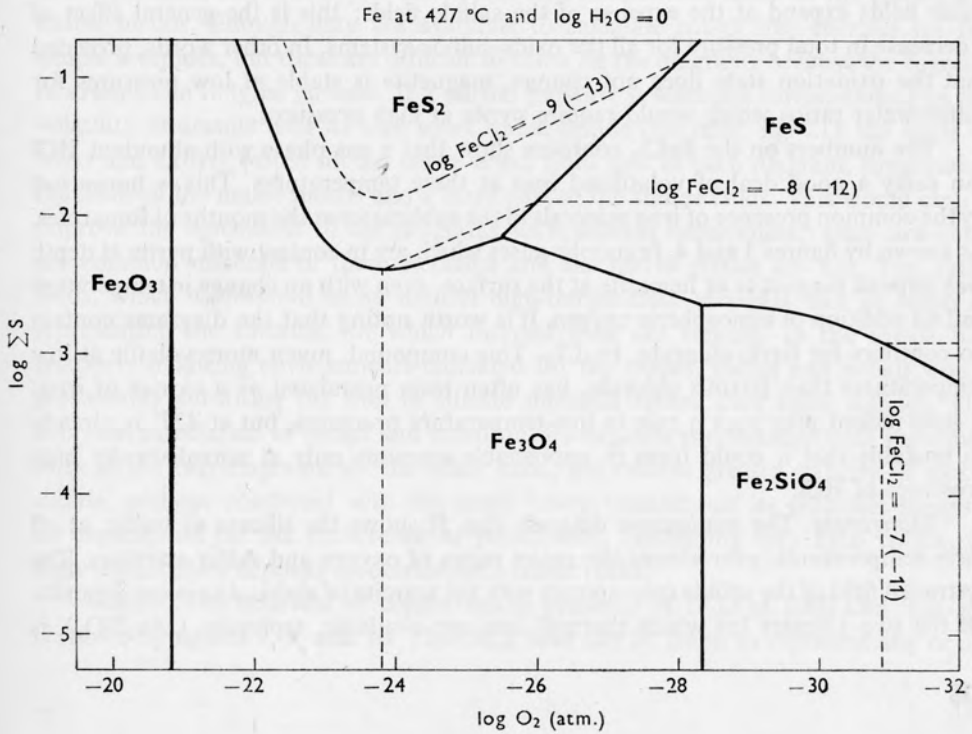
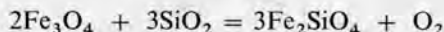


Fig. 4.

The iron silicate shown on the diagrams, fayalite, is the only one for which good thermal data are available. Presumably the more common iron silicates of ore deposits (pyroxenes, micas, garnets) would be slightly more stable, their fields encroaching somewhat on the adjacent fields of pyrrhotite and magnetite. The relative stability of the silicate has been calculated on the basis that quartz is at all times available for reaction, in other words that SiO_2 in the equation



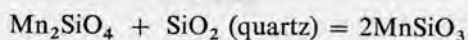
can be assigned unit activity. This assumption may not always be valid, since the silica that reacts may come from a solution in which its activity is less than 1. In this case the field of iron silicate would shrink. Since the free energy of formation of any iron silicate from its oxides is small (for fayalite only 5 to 7 kcal at these temperatures), a small decrease in silica activity could wipe out the silicate field altogether, permitting the Fe_3O_4 and Fe fields to approach each other. On the diagrams for 627 and 827° a narrow field for wüstite would separate these two fields; on the 427° diagram magnetite would be directly in contact with native iron just beyond the right-hand edge of the diagram. Whether or not some form of iron silicate would be a stable phase in a given ore deposit clearly depends on the local availability of silica, as well as on the low pressures of oxygen and sulfur required by the diagram.

The effect of a drastic decrease in total pressure at 427° is shown by figure 4. Here the fugacities of water, HCl, and total sulfur have all been reduced a thousand of times, giving a total pressure of approximately one atmosphere. Stability field boundaries remain the same on the right side of the diagram, but on the left side the oxide fields expand at the expense of the sulfide fields; this is the general effect of a decrease in total pressure for all the oxide-sulfide systems. In other words, provided that the oxidation state does not change, magnetite is stable at low pressures for sulfur-water ratios which would require pyrite at high pressures.

The numbers on the FeCl_2 contours show that a gas phase with abundant HCl can carry a good deal of volatilized iron at these temperatures. This is borne out by the common presence of iron minerals in the sublimates at the mouths of fumaroles. As shown by figures 3 and 4, fumarolic gases which are in contact with pyrite at depth may deposit magnetite or hematite at the surface, even with no change in temperature and no addition of atmospheric oxygen. It is worth noting that the diagrams contain no contours for ferric chloride, Fe_2Cl_6 . This compound, much more volatile at low temperatures than ferrous chloride, has often been postulated as a carrier of iron. It may indeed play such a role in low-temperature processes, but at 427° is already so unstable that it could form in appreciable amounts only at unrealistically high pressures of HCl.

Manganese. The manganese diagram (fig. 5) shows the silicate as stable, at all three temperatures, over almost the entire range of oxygen and sulfur activities. The restricted field of the sulfide corresponds with the scarcity of alabandite in ore deposits. Of the two silicates for which thermal data are available, tephroite (Mn_2SiO_4) is

more stable than rhodonite (MnSiO_3) in the presence of quartz under all conditions shown on the diagram. The free energy of the reaction



is so small, however (4 to 7 kcal at these temperatures), that the presence of rhodonite in ore deposits is not anomalous: it may form as a metastable mineral, or it may be stabilized by impurities. Relative to the oxides, the manganese silicates are much more stable than the iron silicates. The most stable of the common manganese oxides at these temperatures, hausmannite, could replace tephroite in the presence of quartz only at oxygen pressures several log units to the right of the diagram. In environments where the activity of silica is less than the unit value represented by quartz, the oxides would of course be more stable. If silica is low enough to prevent silicates from forming at all, the boundary between hausmannite (Mn_3O_4) and manganosite (MnO) would fall one or two log units inside the left edge of the diagram at each of the three temperatures. Since manganosite is uncommon in ore deposits, its field is doubtless generally preempted either by a silicate (at low activity of silica) or by the carbonate (which would require a not unreasonable CO_2 fugacity of about 100 atm, or 1/10 that of H_2O , at 427°). Evidently the manganese minerals of high-temperature ore deposits are controlled largely by variables other than those directly considered here, so that in this case the diagram cannot be very informative.

Nickel and cobalt. These metals are represented by single diagrams at 627° (figs. 6 and 7). The only significant change at higher and lower temperatures is a contraction and expansion, respectively, of the sulfide fields relative to those of the oxides and native metals. Enough data are available to calculate rough free energies for the simple arsenides, but these are difficult to show on the diagrams because the fugacity of arsenic can only be guessed. If a partial pressure is assumed corresponding to the volatility of arsenic over its own most stable sulfide (see later, fig. 21), the fields of NiAs and CoAs_2 would fill the entire lower right half of each diagram, supplanting the fields of the native metals and a large part of the sulfide fields. This would clearly improve the agreement of the diagrams with natural occurrences, since arsenides are common minerals of these elements and the native metals are not. The oxide fields, which correspond to no natural high-temperature minerals, can be taken as representing the silicates, for which thermal data are lacking. In the low-sulfur, relatively oxidizing environments indicated for the oxides, nickel and cobalt would presumably substitute for iron in silicate minerals rather than form sulfides. The common association of nickel and cobalt in ore deposits is consistent with the similarity of the two diagrams; on the other hand, the evident greater stability of nickel sulfide, perhaps combined with the much lower volatility of its chloride, suggests an explanation for the occurrence of pentlandite, containing very little cobalt, in high-temperature deposits associated with mafic rocks.

Copper. The behavior of copper in the presence of H_2O at 1000 atm fugacity is shown by figures 8, 9, and 10. The Cu_2S field can be taken to represent any or all

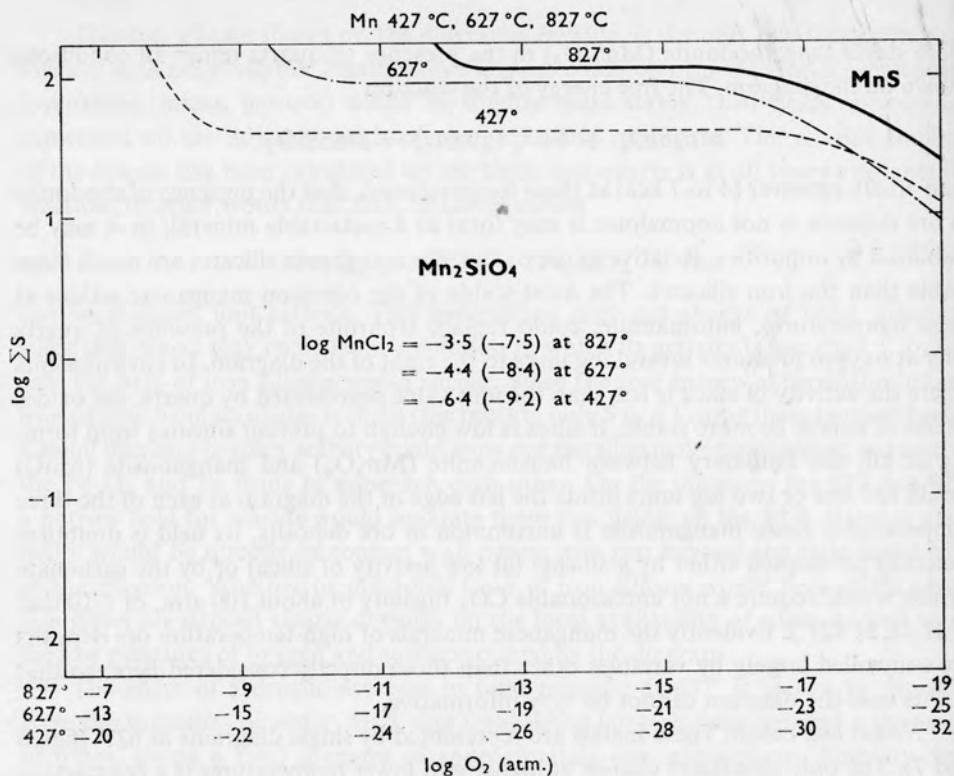


Fig. 5.

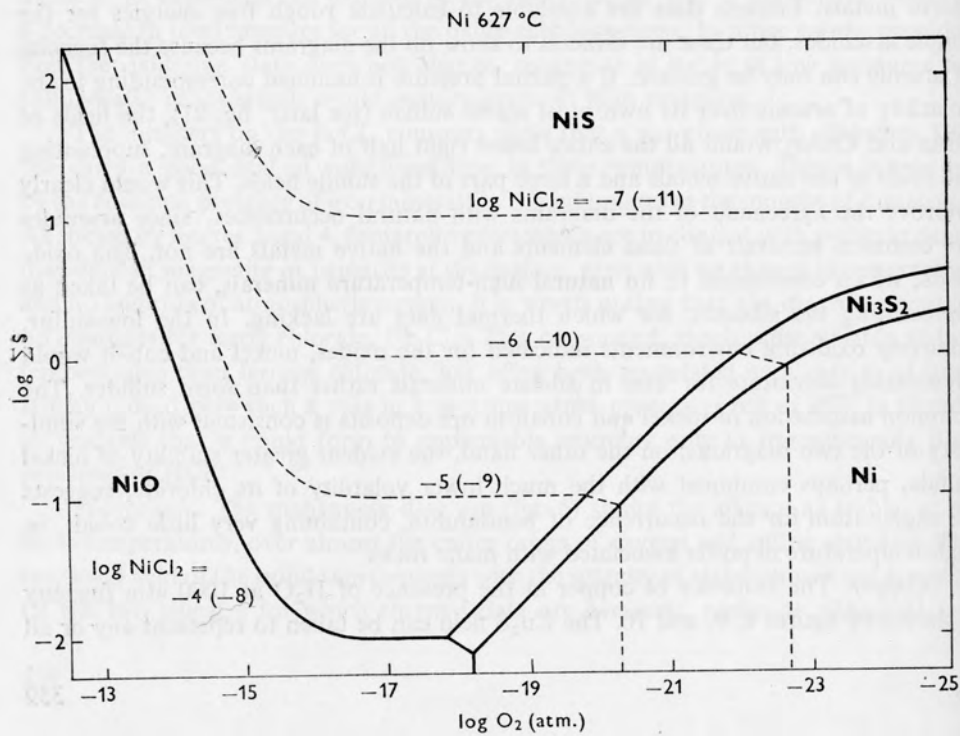


Fig. 6.

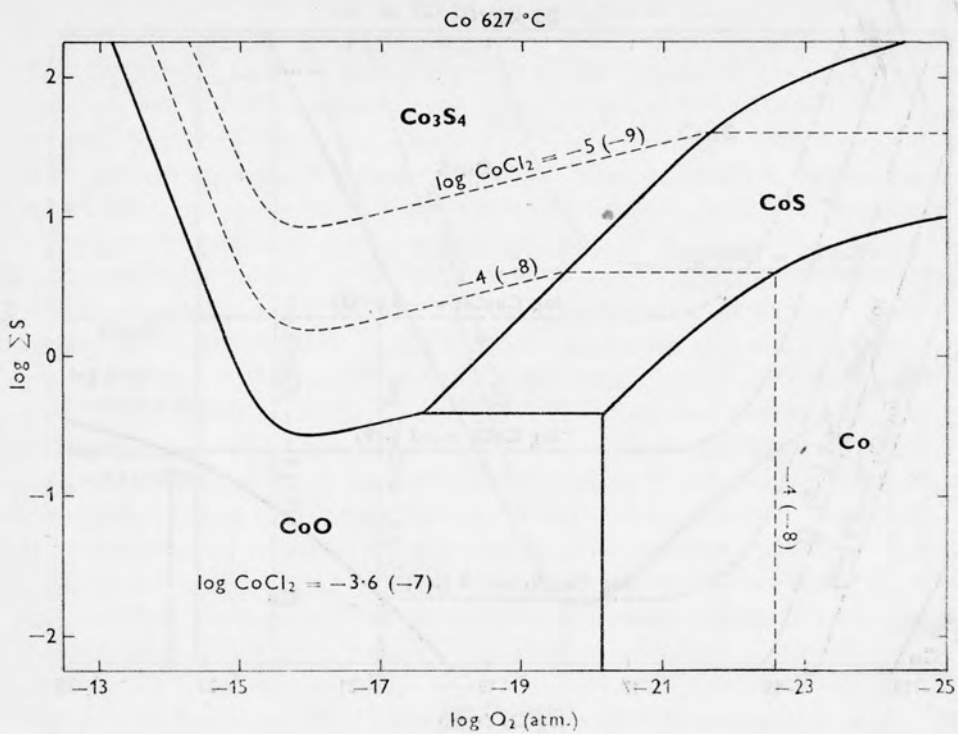


Fig. 7.

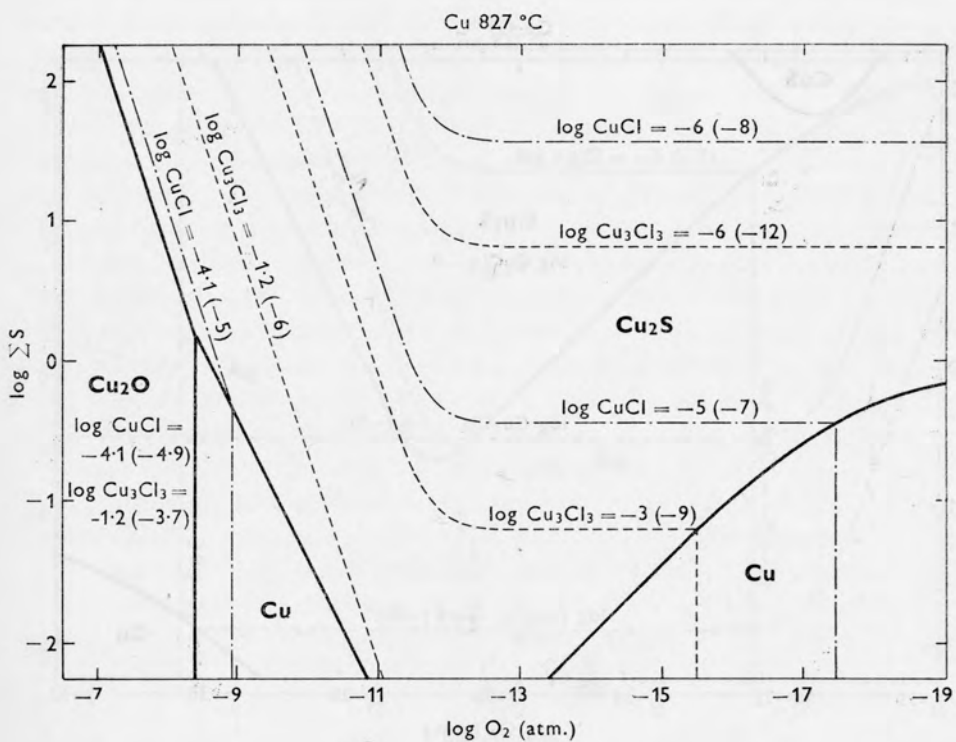


Fig. 8.

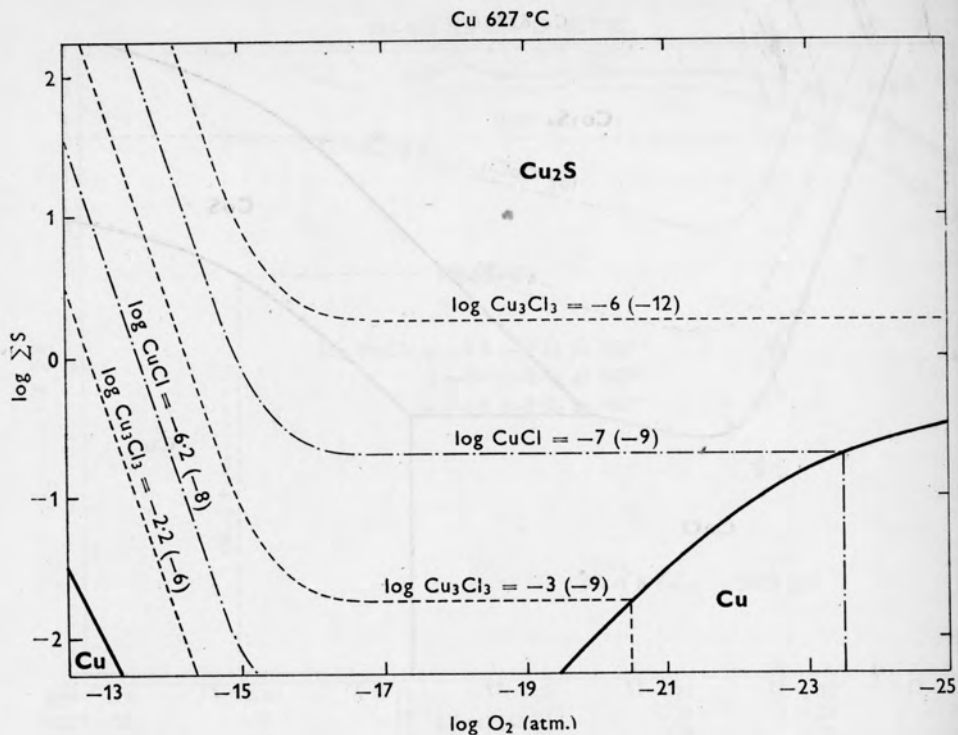


Fig. 9.

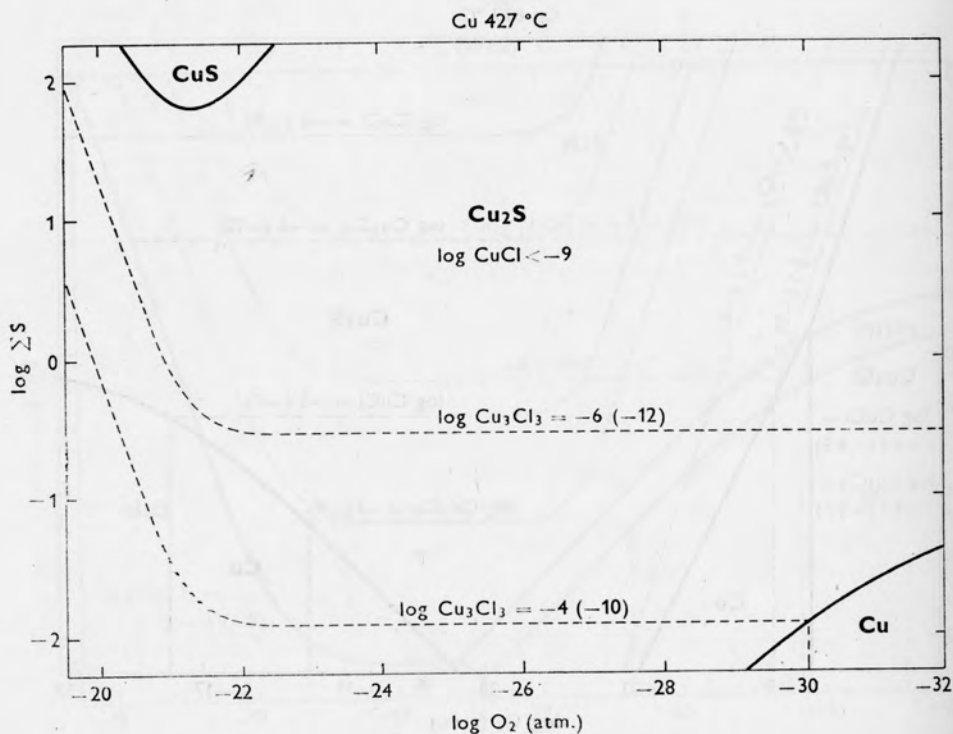


Fig. 10.

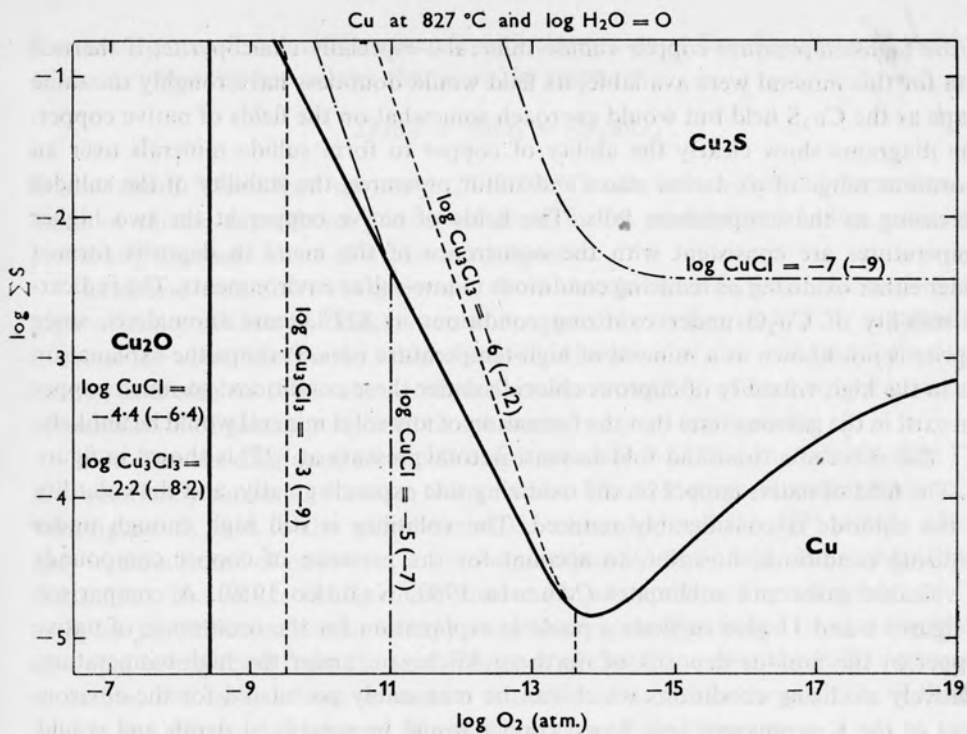


Fig. 11.

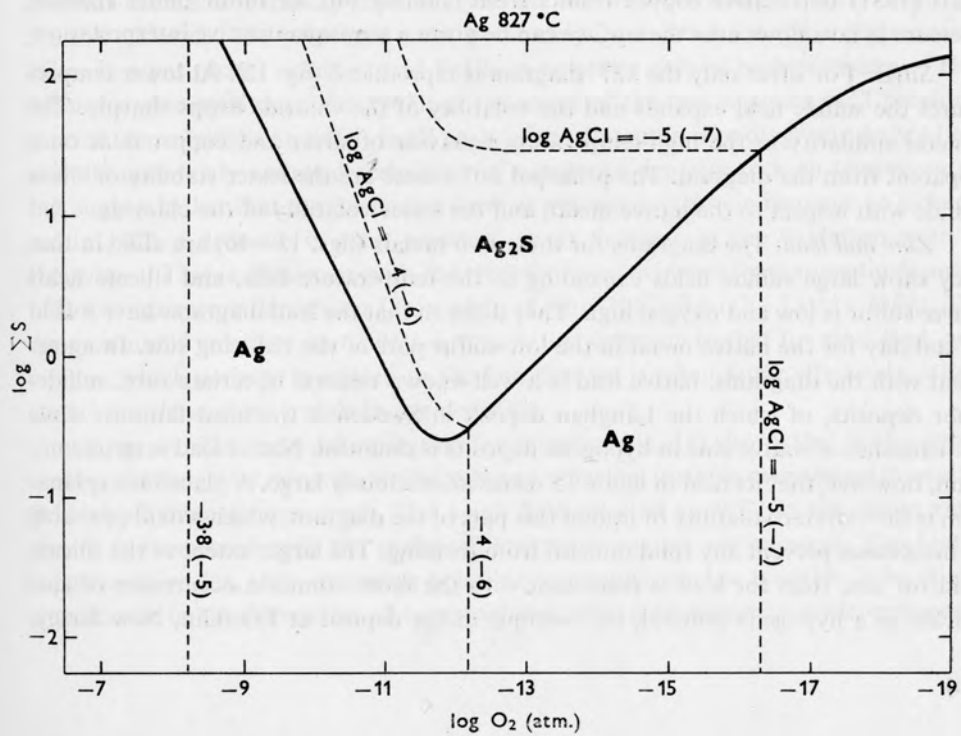


Fig. 12.

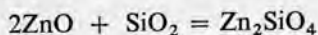
of the high-temperature copper sulfide minerals, especially chalcopyrite; if thermal data for this mineral were available, its field would doubtless have roughly the same shape as the Cu_2S field but would encroach somewhat on the fields of native copper. The diagrams show clearly the ability of copper to form sulfide minerals over an enormous range of oxidation states and sulfur pressures, the stability of the sulfides increasing as the temperature falls. The fields of native copper at the two higher temperatures are consistent with the occurrence of the metal in deposits formed under either oxidizing or reducing conditions in low-sulfur environments. The indicated stability of Cu_2O under oxidizing conditions at 827° seems anomalous, since cuprite is not known as a mineral of high-temperature ores. Perhaps the explanation lies in the high volatility of cuprous chloride under these conditions: so much copper can exist in the gaseous state that the formation of any solid mineral would be unlikely.

The effect of a thousand-fold decrease in total pressure at 827° is shown in figure 11. The field of native copper on the oxidizing side expands greatly, and the volatility of the chloride is considerably reduced. The volatility is still high enough under oxidizing conditions, however, to account for the presence of copper compounds in volcanic gases and sublimates (Murata 1960, Naboko 1959). A comparison of figures 8 and 11 also suggests a possible explanation for the occurrence of native copper in the famous deposits of northern Michigan: under the high-temperature, relatively oxidizing conditions which can be reasonably postulated for the environment of the Keweenaw lava flows, copper would be volatile at depth and would form a sulfide if present in sufficient amount, but as the pressure drops at shallower levels it would be deposited as the native metal. In this sense the suggestion of Cornwall (1951) that native copper results from "boiling off" of sulfur under reduced pressure in lava flows near the surface can be given a semi-quantitative interpretation.

Silver. For silver only the 827° diagram is reproduced (fig. 12). At lower temperatures the sulfide field expands and the volatility of the chloride drops sharply. The general similarity in the high-temperature behavior of silver and copper is at once apparent from the diagram. The principal differences are the lesser stability of silver sulfide with respect to the native metal, and the lesser volatility of the chloride.

Zinc and lead. The diagrams for these two metals (figs. 13–16) are alike in that they show large sulfide fields expanding as the temperature falls, and silicate fields where sulfur is low and oxygen high. They differ in that the lead diagrams have a field of stability for the native metal in the low-sulfur part of the reducing side. In agreement with the diagrams, native lead is a well-known mineral in certain rare, sulfide-poor deposits, of which the Långban deposit in Sweden is the most famous, while the existence of native zinc in hypogene deposits is doubtful. Native lead is so uncommon, however, that its field in figure 15 seems anomalously large. A plausible explanation is the extreme volatility of lead in this part of the diagram, which would probably in most cases prevent any solid mineral from forming. The larger extent of the silicate field for zinc than for lead is consistent with the more common occurrence of zinc silicate as a hypogene mineral, for example in the deposit at Franklin, New Jersey.

The occurrence of zinc oxide minerals with the silicate at Franklin is an expression of the fact that the free energy change in the reaction



is low, about 7 kcal thru the range 25—1000°C; this means that the formation of oxide or silicate depends on minor variations in the availability of silica, as in the previously discussed cases of iron and manganese.

Lead and zinc differ conspicuously from the elements so far considered in the high volatility of their chlorides, even at temperatures as low as 427°. It is tempting to relate the volatilities to the often-observed separation of zinc and lead from other metals, and also to relate the somewhat greater volatility of lead to the common concentration of galena peripheral to sphalerite in zoned ore deposits.

Tin. The tin diagrams, of which only the one for 627° is reproduced (fig. 17), are remarkably similar at the three temperatures. The 827° diagram is almost identical with figure 17, even to the volatilities of the chlorides, and the 427° picture differs only in the absence of native tin, a somewhat expanded SnS₂ field, and slightly lower volatilities. The sulfide fields, which must serve as approximations for fields of the complex tin-sulfide minerals, occupy only the high-sulfur fringe of the diagrams, as would be expected from the predominance of cassiterite over the sulfide minerals in nature. The rarity of native tin as a mineral is reflected in the position of the Sn field in the extreme low-oxygen, low-sulfur corner of the diagram.

The tin chlorides are notably volatile, even down to low temperatures. Stannic chloride, SnCl₄, has a uniform volatility over the cassiterite field, while stannous chloride decreases markedly in volatility as the environment becomes more oxidizing. Stannic chloride, the substance most commonly postulated for the transportation of tin in a gas phase, would exceed SnCl₂ in volatility only at high pressures of HCl (as noted also by Schröcke 1963); at the lower of the two assumed HCl pressures it is far less volatile than SnCl₂ in all parts of the diagrams. The diagrams do not bear out the commonly assumed restriction of cassiterite deposits to high temperatures, but suggest rather that cassiterite can form at any temperature in response to a decrease in HCl, a decrease in total pressure, or an increase in the oxidation state of the system. This is consistent with the recently noted evidence from some tin deposits of low-temperature deposition (Edwards - Lyon 1957, Smith - Little 1959). The dependence of volatility on oxidation state is just opposite to that for zinc, lead, and copper, which perhaps is related to the fact that tin is often fairly effectively separated from these three metals in ore deposits.

Tungsten. The composite diagram for tungsten (fig. 18) shows that WO₃, representing the tungstate minerals wolframite and scheelite, is stable over almost the entire field at all three temperatures. The small field allotted to WS₂ in the upper right corner is consistent with the rarity of tungstenite as an ore mineral. The higher tungsten chlorides, altho extremely volatile compounds, are too unstable to be of any significance in the formation of tungsten ores. The only known volatile compound

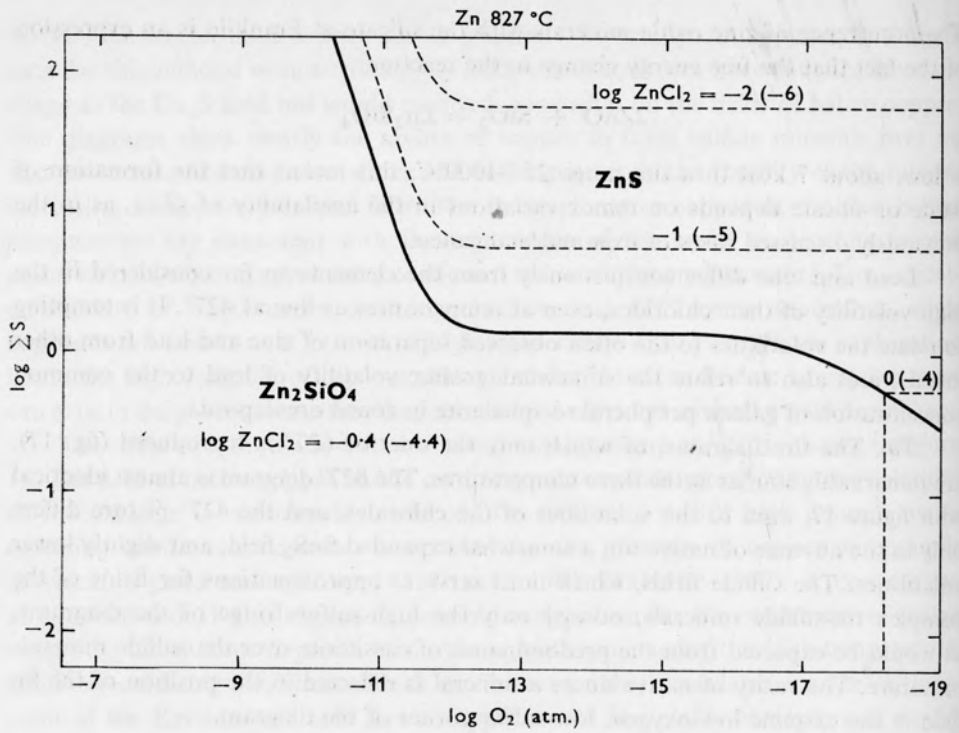


Fig. 13.

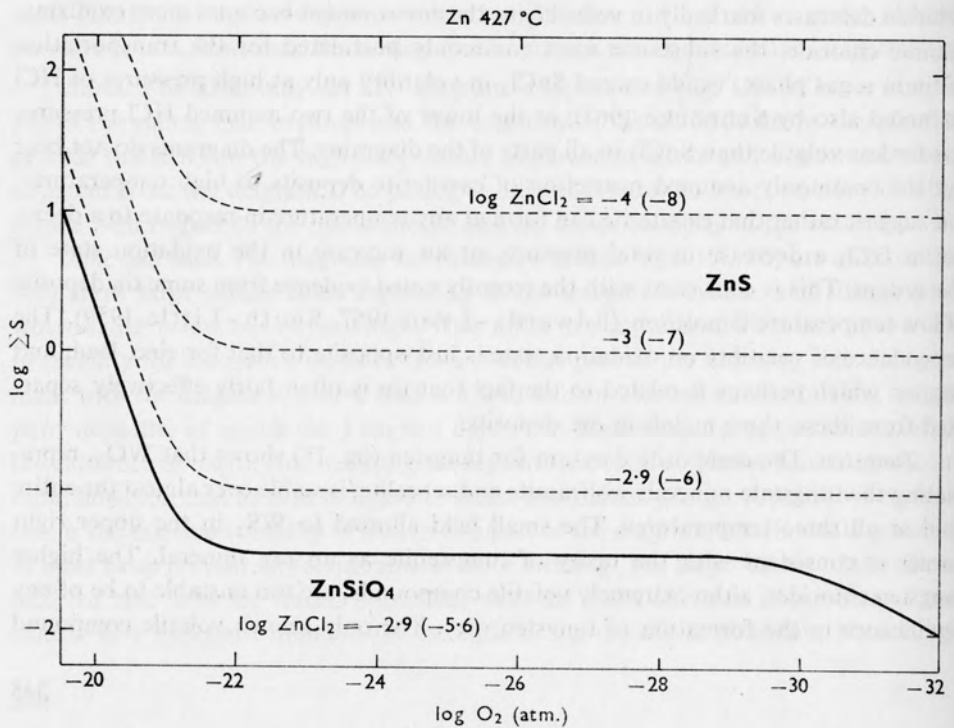
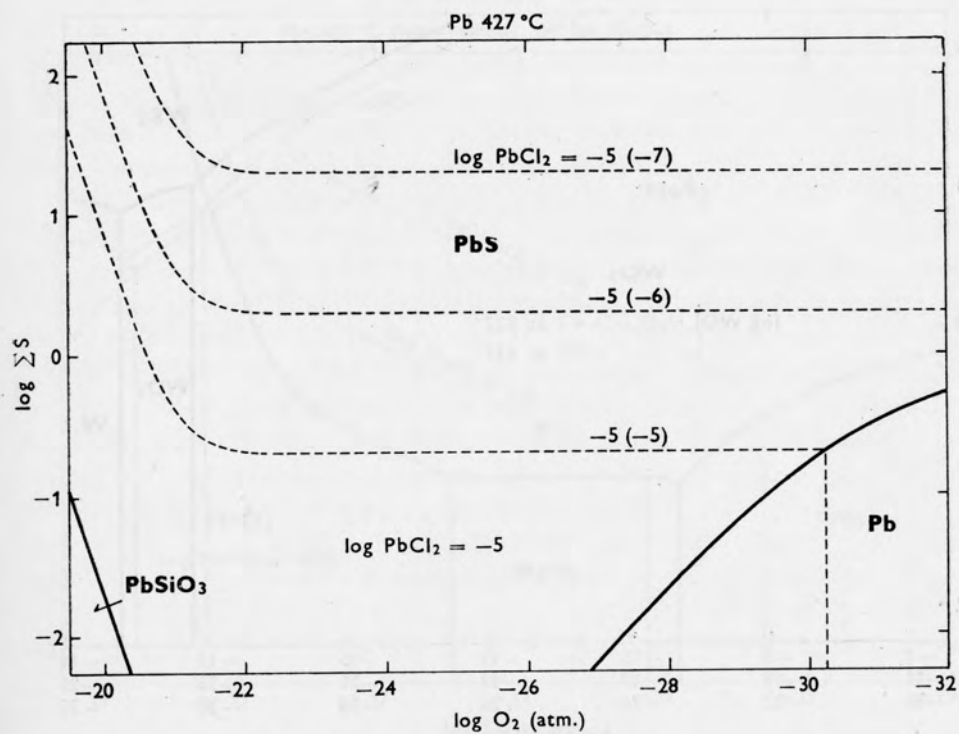
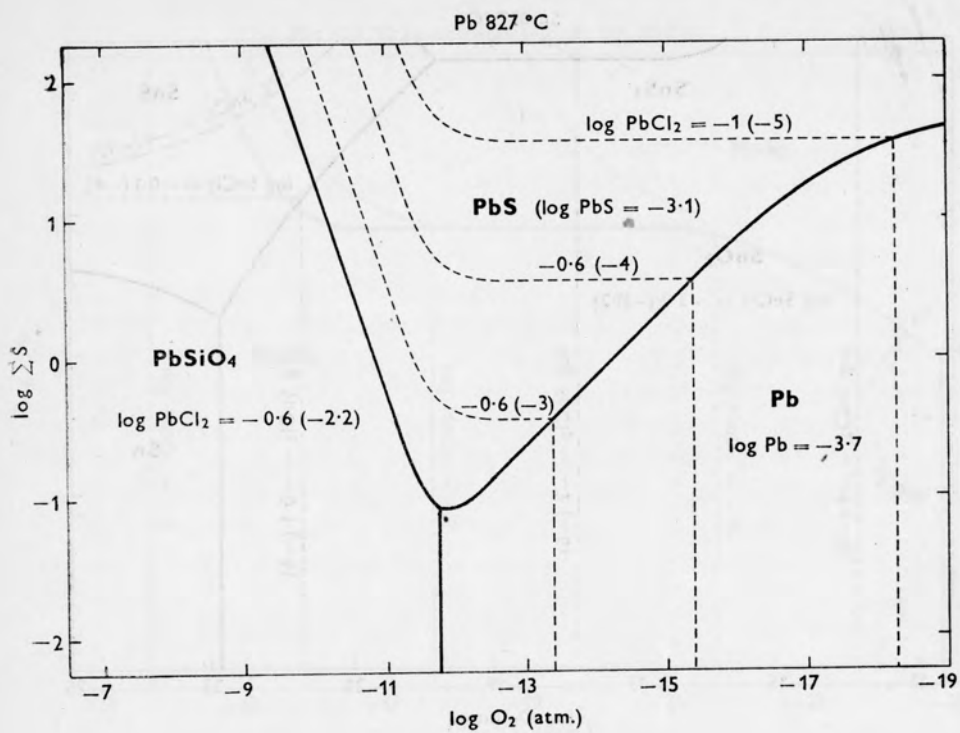


Fig. 14.



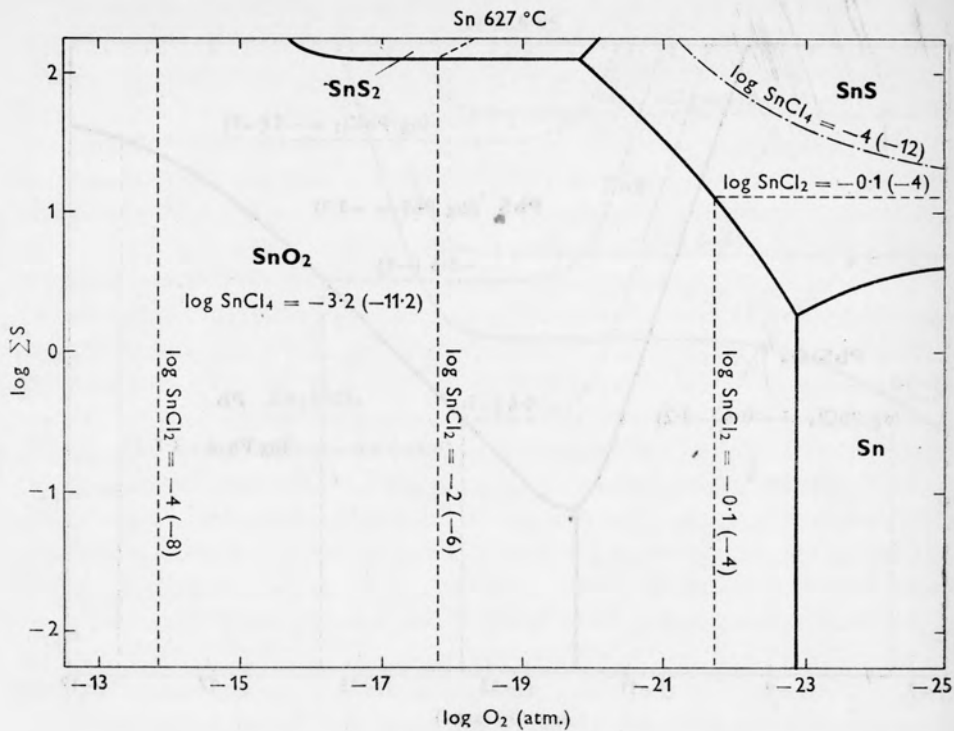


Fig. 17.

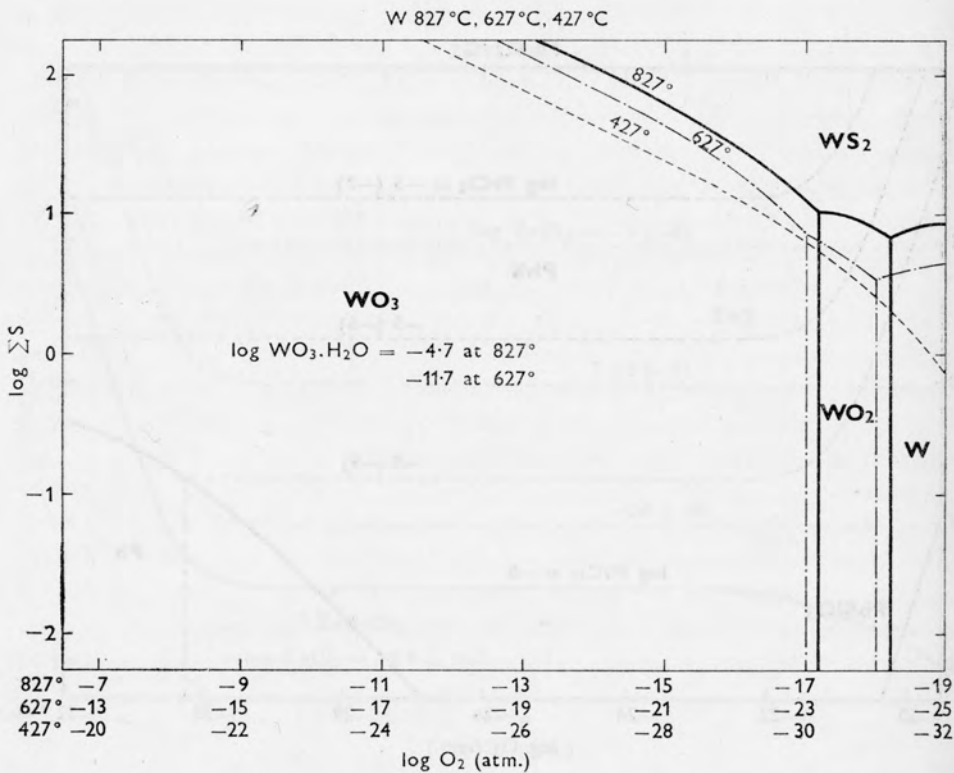


Fig. 18.

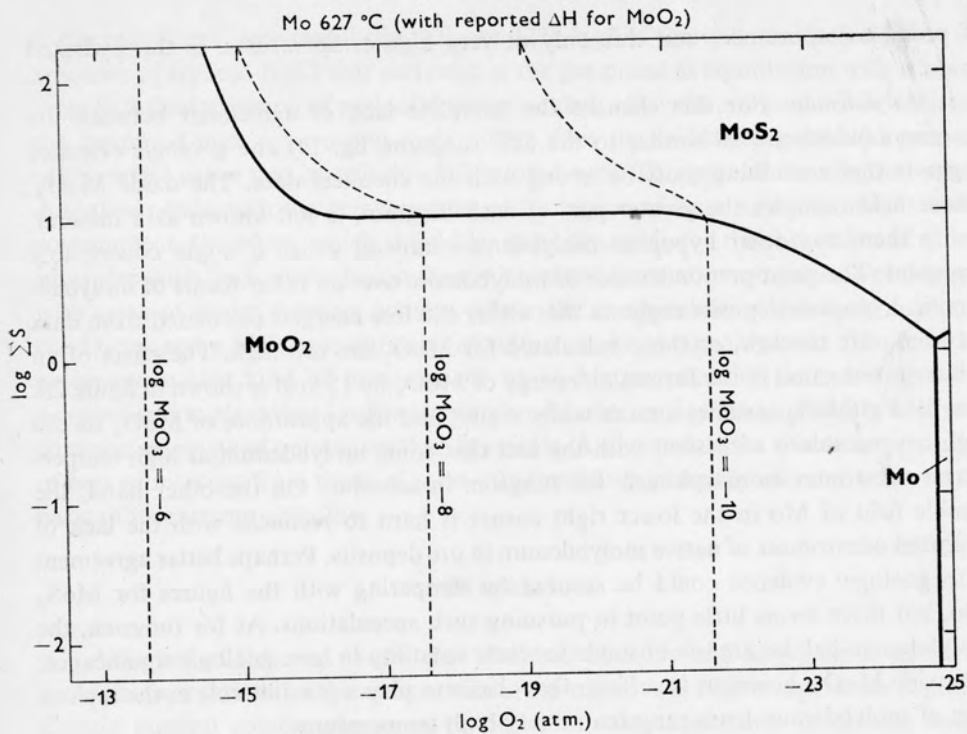


Fig. 19.

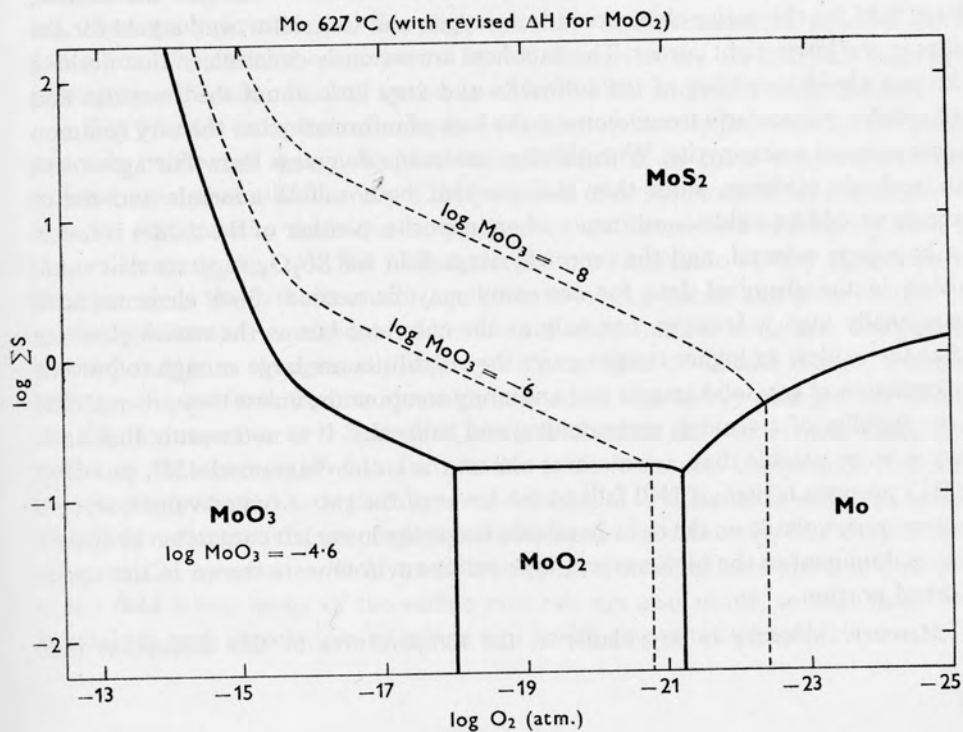


Fig. 20.

of possible importance, and this only at very high temperatures, is the hydrated oxide.

Molybdenum. For this element the complete lack of agreement between the diagrams (which are all similar to the 627° diagram, fig. 19) and geologic evidence suggests that something must be wrong with the chemical data. The oxide MoO_2 , whose field occupies the greater part of each diagram, is not known as a mineral, nor is there any other hypogene molybdenum mineral which it might conceivably represent. The great preponderance of molybdenite over all other forms of molybdenum in hypogene deposits suggests that either the free energies calculated from data on MoS_2 are too low, or those calculated for MoO_2 are too high. The effect of an arbitrary reduction in the formation energy of MoO_2 by 15 kcal is shown in figure 20. The field of MoS_2 assumes a more realistic size, and the appearance of MoO_3 on the high-oxygen side is consistent with the fact that some molybdenum at high temperatures substitutes isomorphously for tungsten in scheelite. On the other hand, the sizable field of Mo in the lower right corner is hard to reconcile with the lack of reported occurrences of native molybdenum in ore deposits. Perhaps better agreement with geologic evidence could be secured by tampering with the figures for MoS_2 also, but there seems little point in pursuing such speculations. As for tungsten, the molybdenum halides are too unstable for their volatility to have geologic significance; the oxide MoO_3 , however, is sufficiently volatile to play a possible role in the separation of molybdenum from tungsten at very high temperatures.

Arsenic and antimony. The diagrams for these elements (figs. 21 and 22), as might be expected, show considerable similarity: a field for the sulfides in the middle, a large field for the native elements at low oxygen and low sulfur, and a field for the oxides in the lower right corner. The data here are seriously deficient, in that nothing is known about stabilities of the sulfosalts and very little about the arsenides and antimonides; particularly troublesome is the lack of information on the very common arsenic mineral arsenopyrite. With this limitation the diagrams show fair agreement with geologic evidence, since they indicate that both sulfide minerals and native elements should be stable constituents of ore deposits. Neither of the oxides is found as a hypogene mineral, and the especially large field for Sb_2O_3 suggests that some revision in the chemical data for antimony may be needed. Both elements have exceptionally high volatilities, not only as the chlorides but as the native elements and as the oxides. At higher temperatures the volatilities are large enough to prevent the formation of any solid arsenic and antimony compounds, unless they are modified by the stability of arsenides, antimonides, and sulfosalts. It is noteworthy that antimony is more volatile than arsenic over almost the entire diagram at 427°, provided the HCl pressure is high; if HCl falls to the lower of the two assumed values, arsenic becomes more volatile on the right-hand side and in the lower left corner, but antimony remains dominant in the high-oxygen, high-sulfur environments shown in the upper left-hand portion.

Mercury. Mercury is so volatile at the temperatures of this discussion that

a diagram is not very useful (fig. 23). At 427° HgS is the only stable solid, but the amounts of Hg and HgCl that can exist in the gas phase at equilibrium with it are so large that the formation of any solid seems unlikely. Only in one part of the diagram, the region of high oxygen and high sulfur, does the combined permitted pressure of the metal vapor and its chloride fall below 1 atm. This part of the diagram would doubtless persist to lower temperatures as the region of least volatility, and it is this environment, therefore, which should be most favorable for the formation of quicksilver deposits. Such a conclusion fits the observed association of quicksilver deposits with areas of recent volcanic activity, where the combination of relatively oxidizing conditions and a high concentration of sulfur would presumably exist. The fact that antimony in this kind of environment has a higher volatility than arsenic offers a convenient explanation for the seemingly odd observation that antimony is a more common associate of quicksilver than is arsenic. And certainly the common separation of ores of mercury from those of most other metals is plausibly accounted for on the basis of its extreme volatility.

Discussion

A survey of this sort shows that chemical data, by and large, agree well with geologic observations on the associations of ore minerals in high-temperature deposits. Certain mineral combinations can be tied with some confidence to specific ranges of oxidation state and pressures of sulfur and hydrogen chloride. The glaring difficulty in making these ranges more precise is our lack of reliable criteria for determining, from geologic evidence, the oxidation state and pressures of volatiles during deposition of particular ore deposits. In this discussion the ore minerals themselves were used as the sole criterion, but evidence from other sources is badly needed.

One possible independent measure of oxidation state is provided by the gangue minerals barite and anhydrite. Barium and calcium at these temperatures form sulfates rather than silicates only if the pressures of oxygen and sulfur are sufficiently high, so that stability fields can be outlined on the same kind of diagram used for the ore minerals (fig. 24). The boundaries are not as definite as they appear on the diagram, since they are drawn for equilibria involving quartz and pure barium and calcium silicates — conditions which are not often fulfilled in nature. The position of the boundaries changes only slightly with the kind of silicate mineral assumed, because silicates form from oxides with only small free-energy changes; for calcium the data for anorthite have been used, while for barium the simple metasilicate must suffice in the absence of data for a more realistic natural compound. Anhydrite is evidently restricted to high-oxygen environments, but barite is stable in systems with only moderate oxygen fugacity. Temperature, fortunately, has only a small effect on the boundaries. It is worth noting that these sulfates are stable in parts of the field where many of the sulfide minerals are also stable, so that there is no anomaly in such associations as galena and barite, or pyrite and anhydrite.

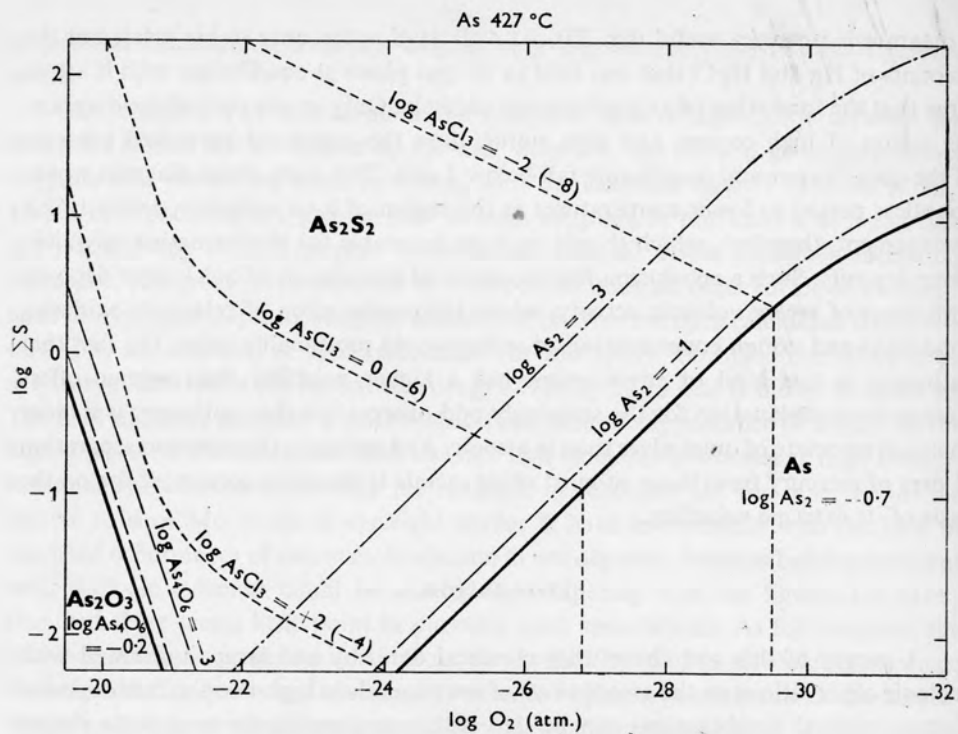


Fig. 21.

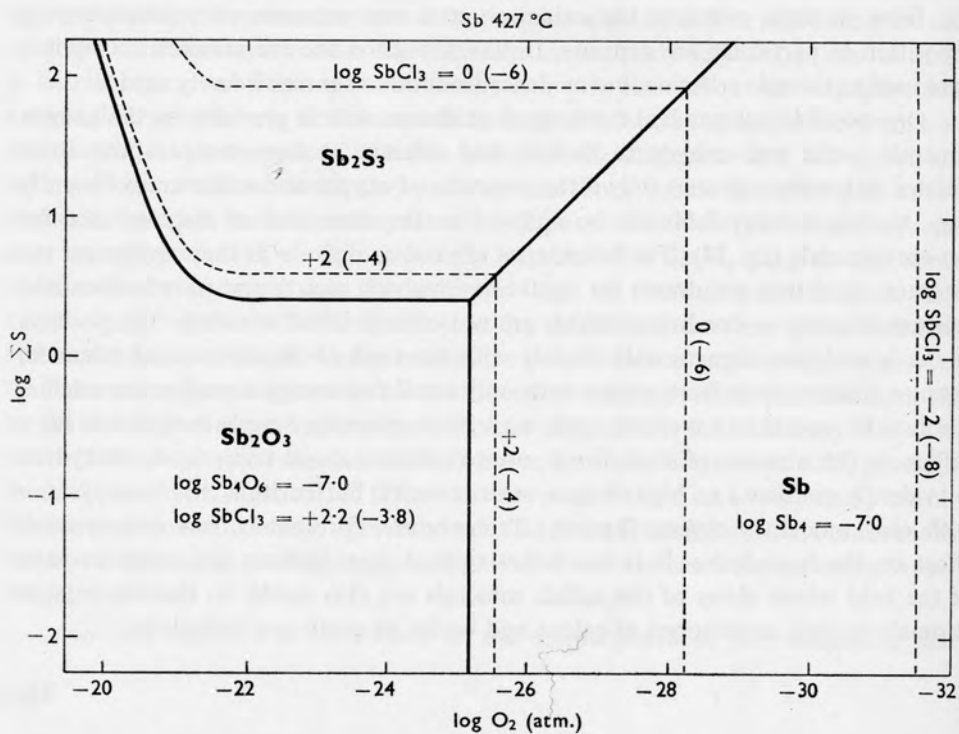


Fig. 22.

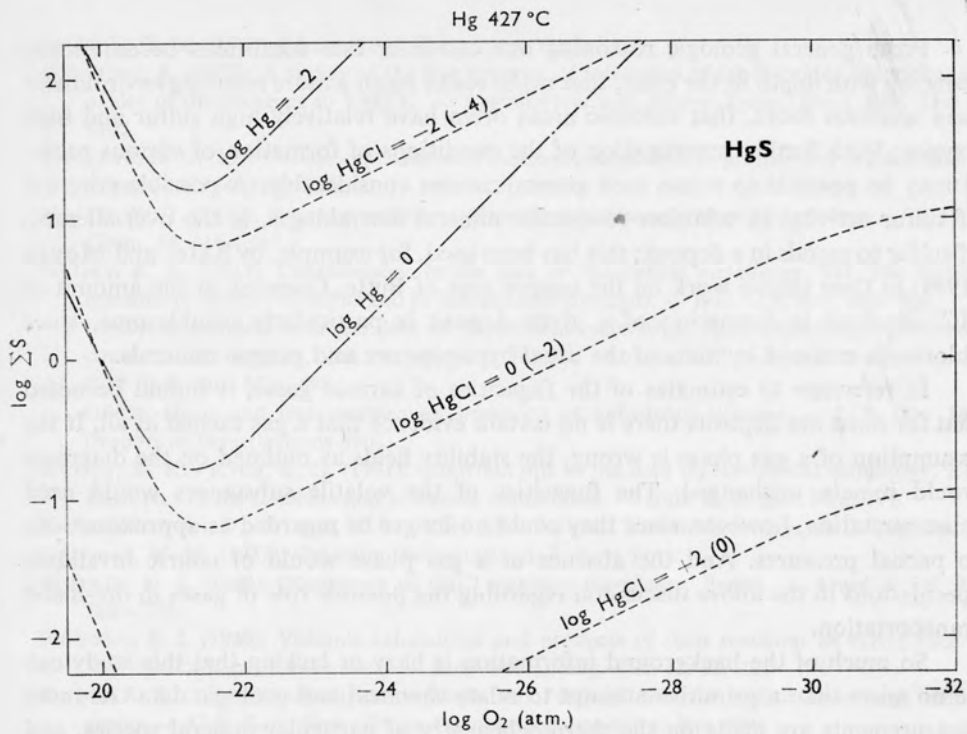


Fig. 23.

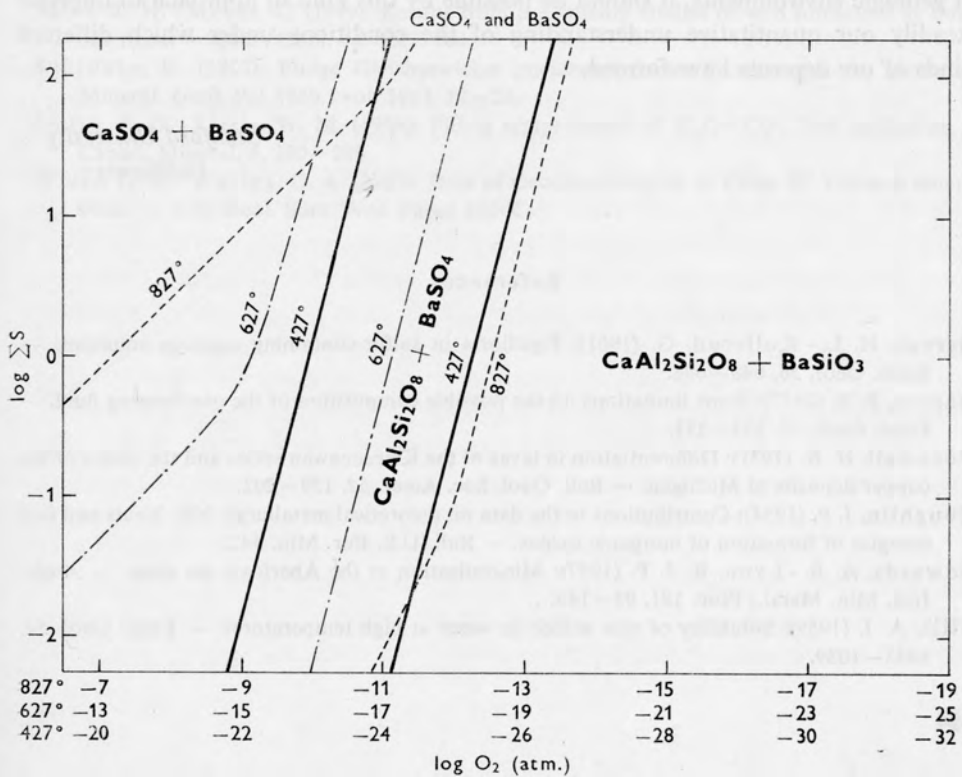


Fig. 24.

From general geologic reasoning one can infer that conditions become more reducing with depth in the crust, that mafic rocks mean a more reducing environment than siliceous rocks, that volcanic areas often have relatively high sulfur and high oxygen. With further investigation of the conditions of formation of various rocks, it may be possible to refine such generalizations considerably. A possible criterion of sulfur activity, in addition to specific mineral assemblages, is the over-all ratio of sulfur to metals in a deposit; this has been used, for example, by Sales and Meyer (1949) in their classic work on the copper ores of Butte. Guessing at the amount of HCl involved in formation of a given deposit is particularly troublesome, since chlorine is retained by none of the usual hypogene ore and gangue minerals.

In reference to estimates of the fugacities of various gases, it should be noted that for most ore deposits there is no certain evidence that a gas existed at all. If the assumption of a gas phase is wrong, the stability fields as outlined on the diagrams would remain unchanged. The fugacities of the volatile substances would need reinterpretation, however, since they could no longer be regarded as approximations to partial pressures. And the absence of a gas phase would of course invalidate speculations in the above discussion regarding the possible role of gases in ore-metal transportation.

So much of the background information is hazy or lacking that this study can be no more than a primitive attempt to relate chemical and geologic data. As more measurements are made on the thermochemistry of particular mineral species, and as more evidence accumulates on the oxidation state and concentration of volatiles in geologic environments, it should be possible by this kind of approach to improve steadily our quantitative understanding of the conditions under which different kinds of ore deposits have formed.

*Stanford University
California*

References

- Barnes, H. L. - Kullerud, G. (1961): Equilibria in sulfur-containing aqueous solutions. — *Econ. Geol.* 56, 648—688.
- Barton, P. B. (1957): Some limitations on the possible composition of the ore-forming fluid. — *Econ. Geol.* 52, 333—353.
- Cornwall, H. R. (1951): Differentiation in lavas of the Keweenaw series and the origin of the copper deposits of Michigan. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 62, 159—202.
- Coughlin, J. P. (1954): Contributions to the data on theoretical metallurgy. XII. Heats and free energies of formation of inorganic oxides. — *Bull. U.S. Bur. Min.* 542.
- Edwards, A. B. - Lyon, R. J. P. (1957): Mineralization at the Aberfoyle tin mine. — *Austr. Inst. Min. Metal., Proc.* 181, 93—145.
- Ellis, A. J. (1959): Solubility of zinc sulfide in water at high temperatures. — *Econ. Geol.* 54, 1035—1039.

- Garrels, R. M. (1960): *Mineral Equilibria*. New York.
- Glassner, A. (1953): A survey of the free energies of formation of the fluorides, chlorides, and oxides of the elements to 2500°K. — Argonne Nat. Lab. (Chem. Engin. Div.), Rpt. ANL — 5107.
- Holland, H. D. (1959): Some applications of thermodynamic data to problems of ore deposits. — *Econ. Geol.* 54, 184—233.
- Holser, W. T. (1953): Fugacity coefficient of water at high temperature and pressure. — *J. Phys. Chem.* 58, 316—317.
- Kelley, K. K. (1937): Contributions to the data on theoretical metallurgy. VII. The thermodynamic properties of sulfur and its inorganic compounds. — *Bull. U.S. Bur. Min.* 406.
- (1960): Contributions to the data of theoretical metallurgy. XIII. High-temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds. — *Bull. U.S. Bur. Min.* 584.
- (1962): Heats and free energies of formation of anhydrous silicates. — *U.S. Bur. Min. (Report of Investigations 5901)*.
- Kelley, K. K. - King, E. G. (1961): Contributions to the data on theoretical metallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds. — *Bull. U. S. Bur. Min.* 592.
- Kubaschewski, O. - Evans, E. L. (1958): *Metallurgical Thermochemistry*, ed. 3. London.
- Latimer, W. M. (1952): *Oxidation Potentials*, ed. 2. New York.
- Murata, K. J. (1960): Occurrence of CuCl emission in volcanic flames. — *Amer. J. Sci.* 258, 769—772.
- Naboko, S. I. (1959): Volcanic exhalations and products of their reactions as exemplified by Kamchatka-Kuriles volcanoes. — *Bull. Volcanolog. (ser. II)* 20, 121—136.
- Robie, R. A. (1959): Thermodynamic properties of selected minerals and oxides at high temperatures. — *U.S. Geol. Surv. (Trace Elements Investigations Rpt 609)*.
- Rossini, F. D. - Wagman, D. D. - Evans, W. H. - Levine, S. - Jaffe, I. (1952): Selected values of thermodynamic properties. — *U.S. Nat. Bur. Standards, Circular 500*.
- Sales, R. H. - Meyer, C. (1949): Results from preliminary studies of vein formation at Butte, Montana. — *Econ. Geol.* 44, 465—484.
- Schröcke, H. (1963): Einige Gleichgewichte pneumatolytischer Paragenesen. — *Neues Jb. Mineral. Geol. Pal. (Mh.)* vol. 1963, 18—26.
- Smith, F. G. - Little, W. M. (1959): Filling temperatures of H₂O—CO₂ fluid inclusions. — *Canad. Mineral.* 6, 380—388.
- White, D. E. - Waring, G. A. (1963): *Data of Geochemistry*, ed. 6. Chap. K: Volcanic emanations. — *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-K*.

**GEOTHERMOMETRIC ANALYSIS – A CRITERION
FOR THE DETERMINATION OF THERMODYNAMIC CONDITIONS
OF HYDROTHERMAL MINERALIZATION**

M. BORCOȘ - V. MANILICI, RUMANIA

**ГЕОТЕРМОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В КАЧЕСТВЕ КРИТЕРИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОРУДЕНЕНИЯ**

М. БОРКОШ - В. МАНИЛИЧИ, РУМЫНИЯ,

The geothermometric studies carried out so far by the method of the determination of homogenization temperatures of liquid-gas system in the inclusions in transparent minerals provide numerous data on the crystallization temperature of minerals of the vein filling. At the same time, it makes it possible to estimate the dynamics of the crystallization process, the mineralization, the circulation regime of hydrothermal solutions, their geothermal gradient, the influence of the country rocks on the crystallization process, the economic prospect of ore deposits, as well as the explanation of various problems concerning the knowledge of hydrothermal deposits.

The studies made in the Rumanian People's Republic during the last years, especially by M. Savul and others (Pomirleanu 1957, Savul 1930, Savul - Pomirleanu 1957, 1961a, 1961b) gave the solution to some of these problems. Complete study of several mineralizations from Baia Mare, Metaliferi Mts. and Dobrogea provided new data on the temperatures of formation; these results are given in this paper and simultaneously, the authors try to reach certain conclusions about the formation conditions of these deposits.

For all studied deposits the geothermometric studies were made after a previous research of the structures as well as of the mineralogical parageneses of veins completed by microscopic and geochemical investigations. Both free quartz and calcite crystals and transparent or semi-transparent crystals of quartz, calcite, dolomite, or barite intergrown with metallic minerals were geothermometrically analyzed. Thus, the investigation field was considerably extended, which led in most cases to the determination of temperatures of mineral formation right up to the final stages of deposition, after determining the succession of crystallization on the basis of these criteria the statistical method could be used without any difficulties; peculiar values, very different one from another, show some anomalies of the mineralization process. Under corresponding conditions the geothermal gradient of the hydrothermal solutions was calculated.

Table I

Temperatures of mineral formation in the Baia Sprie deposit

Generation, Paragenesis	Crystallization temperature in °C		
	Horiz. XII	Horiz. XIII	Horiz. XIV
Pyrite - copper pyrite mineralization			
Quartz _I + P _I + C _I	265-286	250-310	260-338
Quartz _{II} + P _{II} + C _{II}	265-276	250-290	255-285
Quartz _{III} + Dol	259-328	215-290	228-265
Quartz _{IV} + Cal	206-224	210-225	230-235
Polymetallic mineralization			
Quartz _I + P _I + C _I	260-299	260-318	260-328
Quartz _{II} + P _{II} + B _{I-II} + G _{I-II} + C _{II}	240-263	235-285	270-300
Quartz _{III} + Cal + Rd + Sb + Br	275-286	255-287	230-278
Quartz _{IV} + Cal	205-240	220-240	—

P — pyrite, C — chalcopyrite, Pt — pyrrhotite, Dol — dolomite, Cal — calcite, B — sphalerite, G — galena, Rd — rhodochrosite, Sb — stibnite, Br — barite, I—II—III—IV — mineral generations.

The investigations made during the last 14 years in the Baia Sprie deposit (Manilici—Giuşcă—Stiopol) have specified the presence of two mineralizations: the copper pyrite and the polymetallic mineralization, which in the upper part of the deposit shows significant quantities of gold and silver belonging to two distinct mineralizations. They were distinguished by means of paragenesis, macro- and microscopic investigation, spatial relationships (veins with polymetallic mineralization intersect those with copper-pyrite mineralization), as well as of geochemical data concerning the distribution of both main and subordinate elements.

In both mineralizations, on the basis of the mineralogical associations, vein structure and spatial relationship between the mineral constituents, four quartz generations were determined, different also by the crystallization temperature. The measurements carried out made it possible to establish the variation fields of the formation temperatures of quartz, as well as of the associated minerals; the respective data are given in table 1.

The determinations were conducted on free quartz-crystals, on crystals intergrown with each other or with metallic minerals.

The above-mentioned data show a gradual decrease of the crystallization temperatures from the walls of the vein toward its centre, except for the last-but-one generation in both mineralizations.

The higher formation temperatures of some quartz crystals of the IIIrd generation compared with those of the IInd generation indicate that there occurred a new mineralizing solution of different chemical composition (predominantly siliceous)

with higher temperature. This feature encountered in both mineralizations proves the polyascendent character of solutions.

The spatial relationship between the two mineralizations, which indicates that ores were deposited in different time periods, are corroborated by different geothermal gradients of the solutions: for copper-pyrite mineralization the value equals $7^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ and for the polymetallic mineralization $15^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$. It should be emphasized that the different gradients of the two mineralizations correspond to the variation of the Ni-content in pyrites, which is almost constant in the copper-pyrite mineralization (0.009—0.017%) and increased in the polymetallic mineralization (0.001—0.1%). More striking is the behaviour of Zn and Pb within the two mineralizations. Their contents are quite constant in the copper pyrite mineralization (0.2%) but varying in the polymetallic mineralization (0.6—6%), because of the variation of the geothermal gradient.

The distribution of temperature near the walls of the vein — showing a gradual decrease toward the inner parts of the vein — indicates that during the deposition of ores the thermal conditions were quite similar to conditions during the genesis of mineralization. This may be reasoned by hydrothermal metamorphism preceding both mineralizations. This fact has been proved also by microscopic analysis of the country rock.

Variations of the formation temperatures along the horizontal and the different values of the geothermal gradients of the hydrothermal solutions show that the Baia Sprie deposit was formed during two phases. The ore-giving source is located at a shallower depth for the copper pyrite mineralization and at greater depth for the polymetallic mineralization.

Possibly, some geothermometric data on this metallogenic province published in the past (Savul - Pomîrleanu 1961a) reflect — due to irregularly scattered measurements in the deposit — a pulsation character which has not been so far observed.

Similar data were obtained by means of geothermometric studies carried out in some hydrothermal deposits from the Metaliferi Mts. In the Haneş and West Muncăceasca deposits the pulsation character of the solutions giving rise to ore accumulations is evident. The pulsation activity occurred together with the settling of conditions for the deposition of pyrite of IInd generation, with a higher crystallization temperature as compared with minerals which have crystallized before. Besides, essential differences are perceptible also in the shape of pyrite crystals belonging to two generations.

Because in the two deposits the deposition of minerals proceeded under almost identical conditions, the authors give only the geothermometric data determined for the Haneş deposit and plotted in table 2.

Analyzing the variation of the formation temperature in each respective interval of the succession, a systematic decrease of temperature was stated from 1st to 6th period during which the solutions gradually cooled down, depositing the above-mentioned minerals.

The high crystallization temperature of pyrite II suggests an anomaly in the crystallization process, characterized by the enrichment of the solution in Fe ions hand in hand with a significant rise of temperature. This is characteristic of a new pulsation, during which the mineral deposition took place under thermodynamic conditions considerably different from previous conditions.

Table 2
Temperatures of mineral formation in Haneş deposit

Generation Paragenesis	Crystallization temperatures in °C
1. P _I	352
2. Quartz + C _I	332–352
3. P _I + G _I + C _I	290–352
4. Quartz _{II}	290–352
5. B _I + G _{II} + P _I	268–302
6. Quartz _{III}	267–298
7. P _{II}	307–346
8. Quartz _{II} + Cal. ¹	253–302

¹ Abbreviations have the same significance as in Tab. 1.

Cases were encountered in which the pulsation activity occurred probably after an interruption, by renewing of the crystallization at a sensibly lowered temperature, e.g. in the Caranda vein in East Muncăceasca Mine or Brădişor vein in the same mine.

In such cases, the pulsation shows a distinct variation of the formation temperatures, which are by more than 100°C lower than the crystallizing temperatures of the previous intervals.

Such phenomena cannot be assigned to a sudden cooling of the solutions, because this would be inconsistent with the geothermal gradient of the solution, as well as with other geological factors.

On the other hand, in the Au–Ag deposits Stănjia (Metaliferi Mts.) where the mineralization occurs in two fracture systems of different strike (E–W and NNW–SSE), the authors found by revision of geothermometric data (Borcoş - Gheorghişă - Boştinescu - Mătieş 1962, Borcoş - Mantea 1962, Borcoş) that the mineralization process proceeded in two phases. This fact is illustrated by different mineral parageneses as well as by different values in the temperatures of mineral formation in the two vein systems measured at the level of the same horizon.

The mineralization in the E–W vein system with a prevalence of pyrite and higher contents of gold and tellurium belongs to the first mineralization phase which at the level of the principal horizon (height: 900 m) formed at temperatures ranging from 280° to 357°C. Mineralization of the second vein system, also with a pyrite

content but with a significant polymetallic character where tellurides are completely lacking, formed at lower temperatures (from 228° to 325°C).

Based on the formation temperatures of minerals within the two vein systems the authors found that in each system the mineralization process developed independently, being characterized by a normal succession, specific for monoascendent hydrothermal solutions. This evolution of the mineralizing activity has been studied in some deposits, investigated up till now by means of geothermometric measurements. Cases with a normal succession of the mineral deposition, reflecting also the early conditions of the thermodynamic formation, are available for the Fața Băii and East Muncăceasca deposits in the same metallogenic province as well as for hydrothermal quartz veins in northern Dobrogea.

The deposits derived from this process are characterized by a gradual decrease of temperatures of mineral formation from the contact of the veins with wall rock toward the centre. Based on the correlation between the geothermometric data and the mineragraphic observations, the authors determined the formation fields of certain mineral parageneses corresponding to appropriate thermodynamic equilibria. In such cases, the geothermal gradient of the solution is constant, similar to the temperature differences between the early and the final crystallization stages.

For instance, the material from quartz veins in Dobrogea proved that the early stages of crystallization proceeded at high temperatures up to 292°, which gradually diminished to 112°C in the last stage of deposition.

In table 3, the relationship between paragenesis and the temperature of mineral formation according to the normal order of deposition is presented.

The high temperatures (250—292°C) correspond to some values measured in other hydrothermal deposits, characteristic of an area in which accumulations of ore minerals were also detected (Baia Mare, Apuseni Mts.). The absence of the ore minerals suggests that the mineralizing source produced hot solutions lacking metallic ions.

The higher formation temperature in the near vicinity of veins proves that the wall rock did not influence the abnormal cooling of the solution. On the contrary,

Table 3

Formation temperatures of minerals in quartz veins in northern Dobrogea (Niculițel)

Generation, Paragenesis	Crystallization temperature in °C
1. Epidote + granular quartz	292—250
2. Granular quartz + semitransparent quartz ± epidote	250—140
3. Semitransparent quartz ± sporadic epidote	140—128
4. Transparent quartz	128—112

it may be stated either that during the crystallization process, the host rock still retained remnant heat, or the hydrothermal solutions penetrated shortly after the formation of magmatic rocks (diabases) with which quartz veins are associated.

Starting from the geothermometric data obtained recently, the authors show that the mineralizations in the area of Baia Mare — hitherto considered to be epithermal — are in fact mesothermal. This conclusion was recently also confirmed by the occurrences of scheelite and wolframite in Baia Sprie (lower horizons).

The mineralizations of the Metaliferi Mts. — also considered to be epithermal — are in fact meso- or even hypothermal deposits. This conclusion is valid also for deposits of the upper zones, rich in free gold and tellurium, which represented a decisive argument for their epithermal origin (Muncăceasca West and Stănița).

The results of geothermometric measurements carried out on hydrothermal quartz veins in northern Dobrogea as a whole proved the formation temperatures of the veins to be higher than the formation temperatures of crystals of quartz of the last generation (Savul - Pomirleanu 1957).

On other hand, the values of geothermal gradient as well as their variation along the vertical may give a clearer idea of the depth development of the surveyed or exploited deposits. Within a metallogenic province in which the conditions of deposit formation have already been determined — the character of mineralization in depth may be estimated by means of the above-mentioned data. Thus, the geothermometric data may represent one of the factors to be considered when estimating the future reserves. The detailed interpretations of geothermometric data lead to some conclusions concerning the periodicity of crystallization of different generations in relation to the thickness of the deposit, the symmetry of the deposition of minerals within a vein in relation to its structure, and the variation of concentrations of metallic ions in solutions as a function of temperature. These relations may be plotted graphically; nowadays they are subjected to researches of specialists investigating ore deposits.

Conclusions. These considerations show that besides the data commonly obtained by this method, some other problems regarding the genesis of hydrothermal deposits may be clarified, such as:

1. Detailed knowledge of the evolution of the mineralization process helping to establish a mono- or polyascendent character of hydrothermal solutions. The geothermometric results corroborated by the study of structures, mineralogical and chemical paragenesis of deposits etc. argue for the pulsation theory of the formation of deposits.

2. The completion of geochemical and mineragraphic studies by geothermometric data allows the accurate determination both of the formation fields of some mineral associations specific for hydrothermal deposits and of the relationship between paragenesis and the type of crystalline lattices of ore minerals. Thus, by means of geothermometric analysis the frequency of some typical parageneses in hypo-, meso-, or epithermal stages may be explained. Also van't Hoff's law is confirmed — according

to which in a cooling system combinations occur that liberate the largest amount of heat — as well as Newhouse's principle — according to which the normal order of the crystallization process corresponds to a gradual decrease of the solubility of ions.

3. The determination of the geothermal gradient of the solutions is very important for the knowledge of deposits, since its value and its variations along the vertical represent a decisive criterion for establishing some theoretic principles concerning the formation of hydrothermal deposits. At the same time, it is an important factor for the estimation of the economical perspective of a deposit or area with manifested mineralization.

4. From the distribution of the temperatures of mineral formation from the wall rock toward the centre of the vein, several conclusions about hydrothermal alterations, mineralization and the mechanism of the formation of hydrothermal deposits may be drawn.

*Geological Committee
Bucharest*

References

- Bailey, S. W. - Cameron, E. W. (1951): Temperatures of mineral formation in bottom-run lead-zinc deposits of the Upper Mississippi Valley as indicated by liquid inclusions. — *Econ. Geol.* 46, 626—651.
- Borcoş, M. - Gehorghită, I. - Boştinescu, S. - Mătieş, P.: Consideraţiuni asupra unor manifestaţiuni magmatice neogene cu caracter linear în regiunea Runc-Breaza şi structura aparatului vulcanic Haneş Mţii Metaliferi. — *D.S. Com. Geol.* XLIX, 1962, in print.
- Borcoş, M. - Mantea, Gh. (1962): Vîrsta formaţiunilor neogene din Bazinul Zlatna-Almaş, Munţii Metaliferi. — *D.S. Com. Geol.* 1962, in print.
- Borcoş, M. - Stanciu, C.: Altération hydrothermale de l'andésite quartzifère dans le gisement Haneş (Monts Métallifères).
— Observaţii în legătură cu determinarea condiţiilor termodinamice şi fizicochimice de formare ale unor filoane şi zăcămintे hidrotermale din regiunea Munţilor Metaliferi. — *Studii şi Cercetări de Geologie ale Academiei R.P.R.*, in print.
- Coleman, R. G. (1957): Mineralogical evidence on the temperature of formation of the Colorado Plateau uranium deposits. — *Econ. Geol.* 52, 1—4.
- Correns, C. W. (1950): Wie weit können Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen in Kristallen als geologische Thermometer dienen. — *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen (Mat.-phys. Klasse)* Abt. II-a, Nr. 5.
— (1953): Flüssigkeitseinschlüsse mit Gasblasen als geologische Thermometer. — *Geol. Rdsch.* 42, 19—34.
- Deicha, G. (1955): *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides.* Paris.
- Edwards, A. B. (1954): *Textures of the ore minerals and their significance.* Melbourne.
- Ермаков, Н. П. [Ермаков, Н. П.] (1944): Определение температур образования гидротермальных минералов исследованием жидких включений. — *Докл. Акад. Наук СССР* 45, 217—219. (Determination of formation temperatures of hydrothermal minerals by the study of liquid inclusions. — *Dokl. Akad. Nauk. U.S.S.R.*)

- Freas, D. H. (1961): Temperatures of mineralization by liquid inclusions, Cave-in-Rock fluorspar district, Illinois. — *Econ. Geol.* 56, 542—556.
- Ghițulescu, I. P. - Socolescu, M. (1941): Etude géologique et minière des Monts Métallifères. — *Ann. Inst. géol. Rouman.* XXI.
- Ghițulescu, I. P. - Giuscă, D. (1938): Etudes géologiques et minières dans le quadrilatère aurifère. — *C.R. Inst. géol. Rouman.* XXII.
- Ingerson, E. (1947): Liquid inclusions in geologic thermometry. — *Amer. Mineral.* 32, 375—388.
- (1955): Methods and problems of geologic thermometry. — *Econ. Geol.* 50th Ann. Vol. 341—410.
- Lindgren, W. (1933): Mineral deposits. New York-London.
- Manilici, V. - Giușcă, D. - Stiopol, V.: Studiul zăcămintului de la Baia Sprie. — *Studii Tehnice și Economie ale Comitet. Geologic, in print.*
- Matkovskii, O. I. [Матковский, О. И.] (1961): О так называемых мармарошских алмазтах. — *Матер. Комис. Минер. Геох. I.* (On the s. c. "Marmaros diamonds". — *Mater. Komis. Miner. Geoch.*)
- Newhouse, W. H. (1928): The time sequence of hypogene ore mineral deposition. — *Econ. Geol.* 23.
- (1933): Temperature of formation of the Mississippi Valley lead-zinc deposits. — *Econ. Geol.* 28, 774—750.
- Pomirleanu, V. (1957): Cercetări experimentale cu privire la temperatura de formare a cristalelor de cuarț din zăcămintul hidrotermal de la Herja (reg. Baia Mare). — *Bul. sti. Acad. R.P.R. (Geol.)*, nr. 3—4, T. II.
- Ridge, J. D. (1936): The genesis of the Tri-State zinc and lead ores. — *Econ. Geol.* 31, 298—313.
- Savul, M. (1930): Erupțiunile de diabaze din nordul Dobrogei. — *D.d.S. Inst. Geol. al Rom.* vol. XVIII.
- Savul, M. - Pomirleanu, V. (1957): Temperatura de formare a cuarțului în filioanele hidrotermale din diabazele submarine de la Niculițel. — *Bul. Sti. Acad. R.P.R. (Geol.)* nr. 2, T. II.
- (1961a): Date preliminare asupra temperaturii de formare a cuarțului din zăcămintele hidrotermale de la Săsar (Baia Mare). — *Studii și cercetări de geologie*, nr. 4, T. II.
- (1961b): Cercetări paleogeotermometrice asupra zăcămintului hidrotermal filonian de la Baia Sprie. — *Studii și Cercetări geol. și geogr.* nr. 2, T. VI.
- Schmidt, A. R. (1962): Temperatures of mineral formation in the Miami-Picher district as indicated by liquid inclusions. — *Econ. Geol.* 57, 1—20.
- Schneiderhöhn, H. (1929): Time-temperature curves in relation to mineral associations in cooling intrusions. — *Econ. Geol.* 29, 471.
- Skinner, B. I. (1953): Some considerations regarding liquid inclusions as geologic thermometers. — *Econ. Geol.* 48, 541—550.
- Smith, F. G. (1948): The ore deposition temperature and pressure at the McIntyre mine, Ontario. — *Econ. Geol.* 43, 627—636.
- (1953): Historical development of inclusion thermometry. Toronto.
- Vulțsin, E. I. [Вулцин, Е. И.] (1951): Физико-химическая интерпретация термометрических измерений методом гомогенизации включений. — *Минерал. Сбор., Львов* № 5, 267—290. (Physico-chemical interpretation of thermochemical measurements by the method of homogenization of inclusions. — *Mineral. Sbor., Lvov.*)
- (1952): Расчет кривых температур гомогенизации и определение характера гомогенных фаз по диаграммам. — *Минерал. Сбор., Львов* № 6, 61—72. (Calculation of curves of homogenization temperatures and the determination of character of homogenous phases from diagrams. — *Mineral. Sbor., Lvov.*)

ON THE SOLUTION AND DEPOSITION OF CALCITE IN HYDROTHERMAL SYSTEMS

H. D. HOLLAND - MARIA BORCSIK, U.S.A.

О РАСТВОРЕНИИ И ОТЛОЖЕНИИ КАЛЬЦИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Г. Д. ХОЛЛЕНД - МАРИЯ БОРЧИК, США

If we are to understand the processes which lead to the precipitation and to the solution of calcite in hydrothermal systems, we must first understand the factors that influence the solubility of calcite in ore-forming fluids. I would like to report to you today some experimental data on the solubility of calcite in aqueous solutions at elevated temperatures, and some possible implications of these results to problems of the occurrence of calcite in ore deposits.

It is a commonplace that ore-forming fluids are chemically complex aqueous solutions. We therefore decided to study first the solubility of calcite in "simplified"

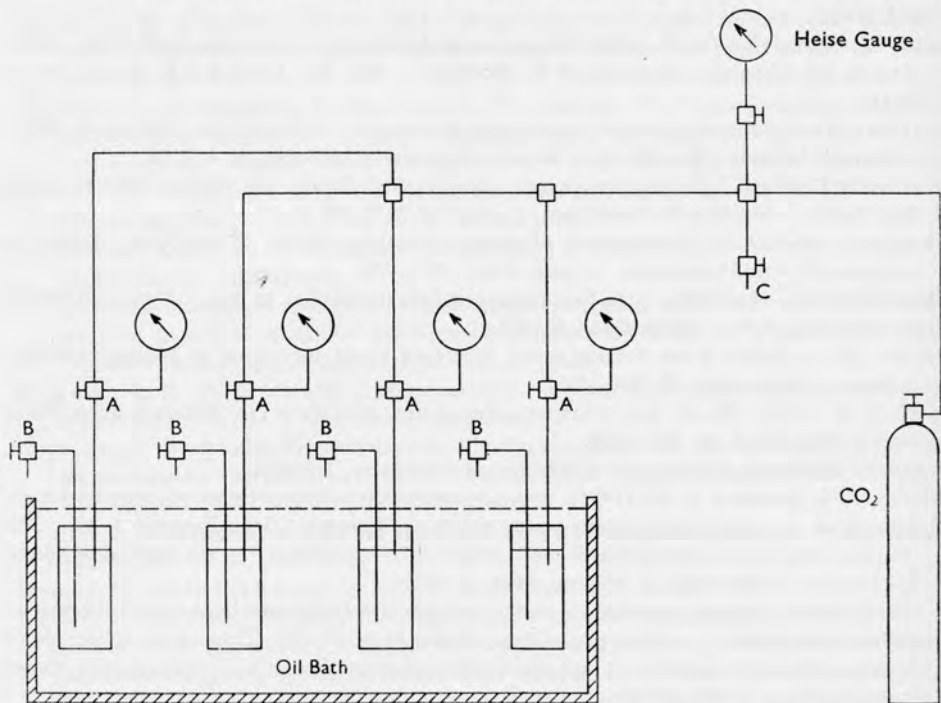


Fig. 1. Schematic diagram of hydrothermal equipment used during the early stages of the work

hydrothermal solutions and then gradually to add components until we approached in complexity the fluids which have been found in inclusions in minerals from hydrothermal ore deposits.

The simplest of such simplified hydrothermal solutions lie in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. In this system the solubility of calcite is a function of the temperature, the total pressure, and the CO_2 content of the liquid phase. In our experiments we have measured the concentration of calcium in solutions which were in equilibrium

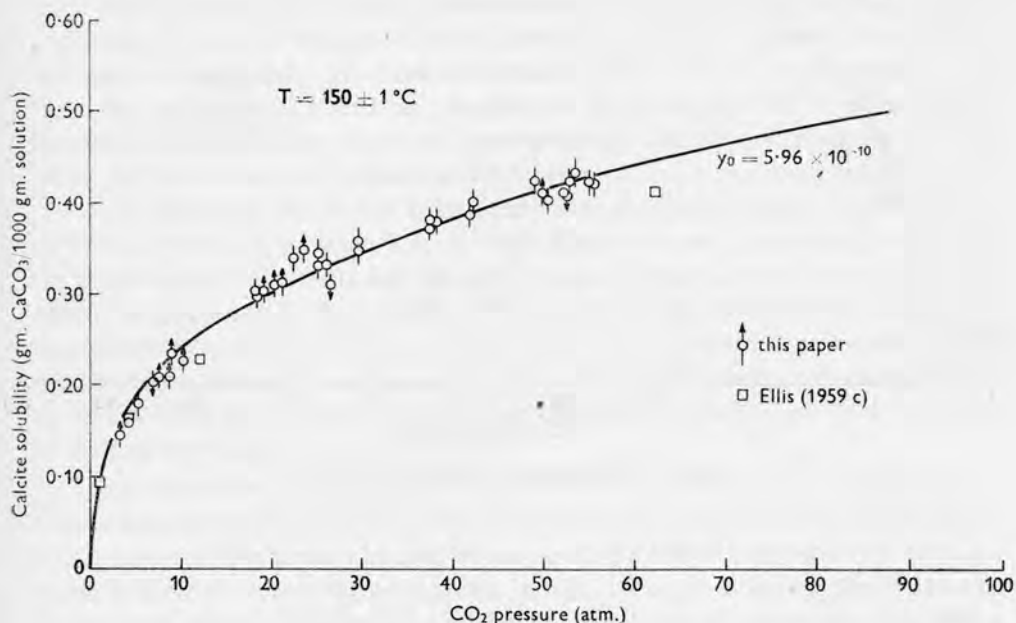


Fig. 2. The solubility of calcite at 150°C

with calcite crystals and with a vapor phase consisting of carbon dioxide and water vapor. The chemical equilibria in such a system are now quite well understood. The solubility of CO_2 in the liquid phase has been studied in a number of laboratories, most recently by Ellis and his group in New Zealand. The ionization constants of carbonic acid, the solubility product of calcite, and problems of complexing in solution at low temperatures have been discussed by Garrels and at higher temperatures by us. I will therefore not go into the solution chemistry of the system but will rather concentrate on our results and their implications for the solution and deposition of calcite in hydrothermal systems.

Figure 1 shows a diagram of the type of equipment which we have used. Our reaction vessels, which contain large crystals of calcite, solution, and a vapor phase are immersed in a thermostated oil bath. The air is flushed out with CO_2 , and the system is allowed to come to equilibrium at the desired temperature and CO_2 pressure. Samples of the solution can be obtained by opening the appropriate valves. Samples

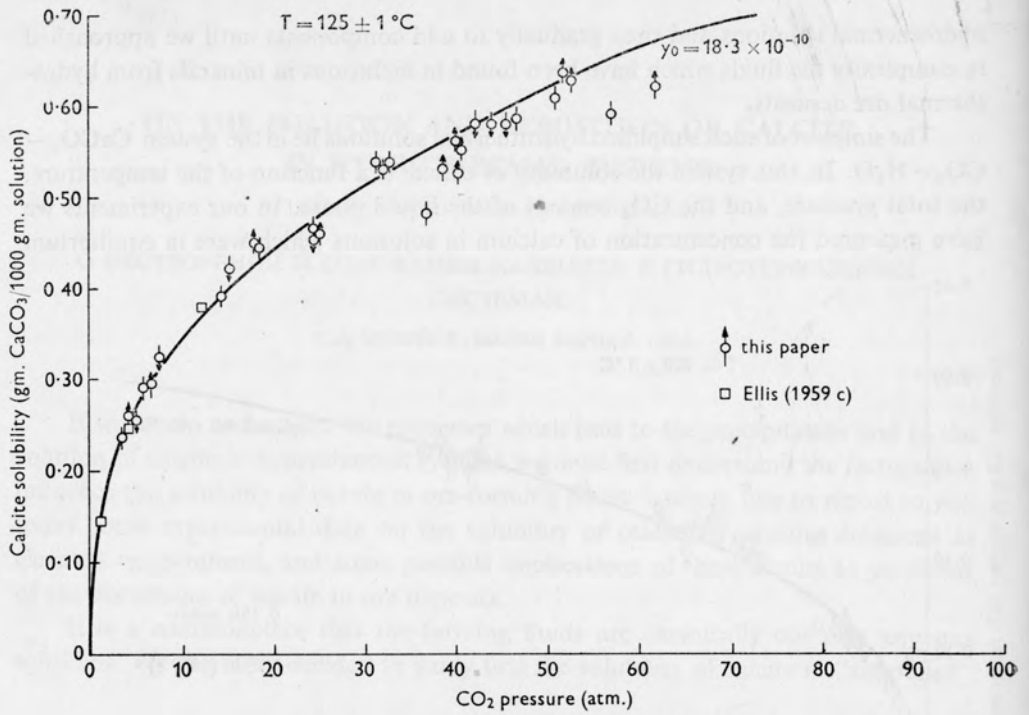


Fig. 3. The solubility of calcite at 125°C

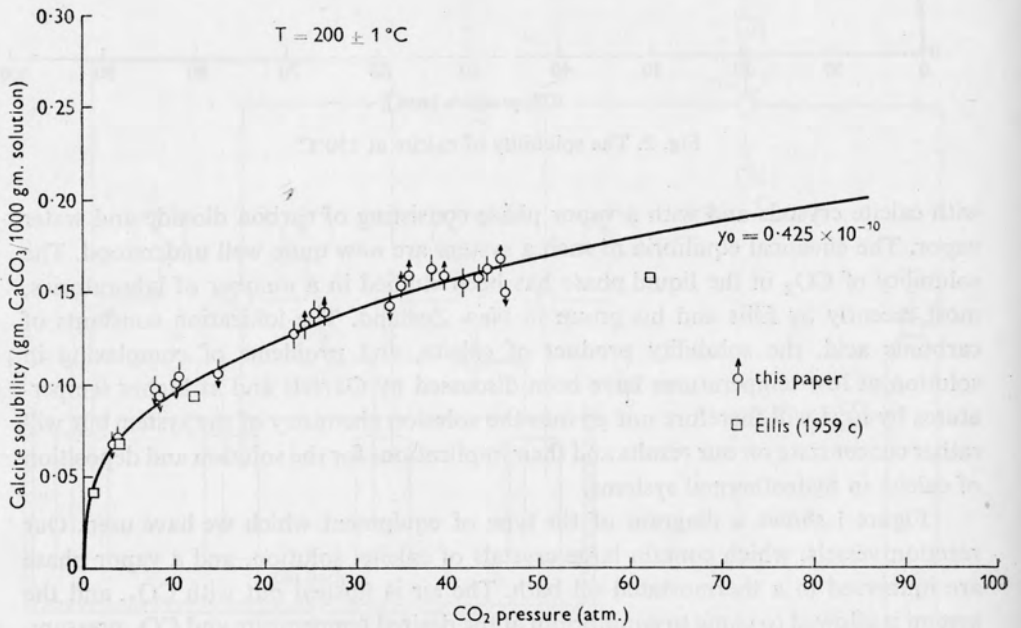


Fig. 4. The solubility of calcite at 200°C

of solution taken at constant temperature and pressure are weighed, and the calcium concentration is determined by means of a titration with EDTA. With this experimental arrangement we can take a sequence of samples at the same temperature and pressure or we can vary the pressure so as to approach the solubility of calcite both from the high and the low side. This is perhaps best illustrated with figure 2, which shows the solubility of calcite in water at 150°C as a function of the CO₂ pressure in the vapor phase. If we introduce 20 atmospheres of CO₂ into our reaction vessel after it has reached 150°C, the calcium concentration will climb and will ultimately reach a plateau. If we now increase the CO₂ pressure to 50 atmospheres, the calcium concentration will climb again and level off at a higher value. If we now release CO₂ from the reaction vessel until the pressure has again dropped to 20 atmospheres, the calcium concentration drops and approaches the solubility at this pressure from above. In this way we can bracket the solubility of calcite at any given pressure.

The calcium concentration at this temperature increases approximately as the cube root of the CO₂ pressure. The deviation from an exact proportionality between the concentration of calcium and the CO₂ pressure is due to three factors: the non-ideality of gaseous CO₂, the variation of the activity coefficient of calcium and bicarbonate ions in solution, and the variation of the various equilibrium constants with total pressure. In our experiments the total pressure was always sufficiently small so that its effect on the various equilibrium constants was very slight, but the effect of the first two factors is quite noticeable.

From the shape of the curve it is quite obvious that calcite will be precipitated from a saturated solution if CO₂ pressure is released. In a hydrothermal system such a CO₂ pressure release could be produced by boiling during a rise toward the surface. There is some evidence that boiling has, in fact, taken place during the formation of some hydrothermal ore deposits, and that this mechanism may have been of importance in the precipitation of at least some hydrothermal calcites.

The solubility isotherms of calcite at other temperatures follow the same shape as that at 150°C. In figure 3 we have our data for 125°C, where at a given CO₂ pressure the solubility of calcite is higher than at 150°C, figure 4 contains our data at 200°C where at a given CO₂ pressure the solubility is less than at 150°C. Thus at any given CO₂ pressure the solubility of calcite decreases with increasing temperature. Ellis has shown that this trend continues at least up to 300°C and this fact is certainly one of prime importance in the solution and deposition of calcite in hydrothermal systems. We can combine our calcite solubility isotherms in the three-dimensional diagram shown in figure 5. Here the solubility of calcite is represented in the form of a surface. At any given temperature the solubility increases roughly as the cube root of the CO₂ pressure, and at any given CO₂ pressure the solubility drops rapidly with increasing temperature. Ellis has found it more convenient to vary temperature rather than CO₂ pressure in his experiments, so that the solubility surface of calcite in the system CaCO₃-CO₂-H₂O is now well defined by our isotherms and by his isobars.

One important implication of these results is that hydrothermal solutions in this system which rise through limestone country rock will tend to dissolve rather than to precipitate calcite as they cool unless boiling takes place. This may be the explanation for the vuggy nature of numerous hydrothermal deposits in limestone terrains.

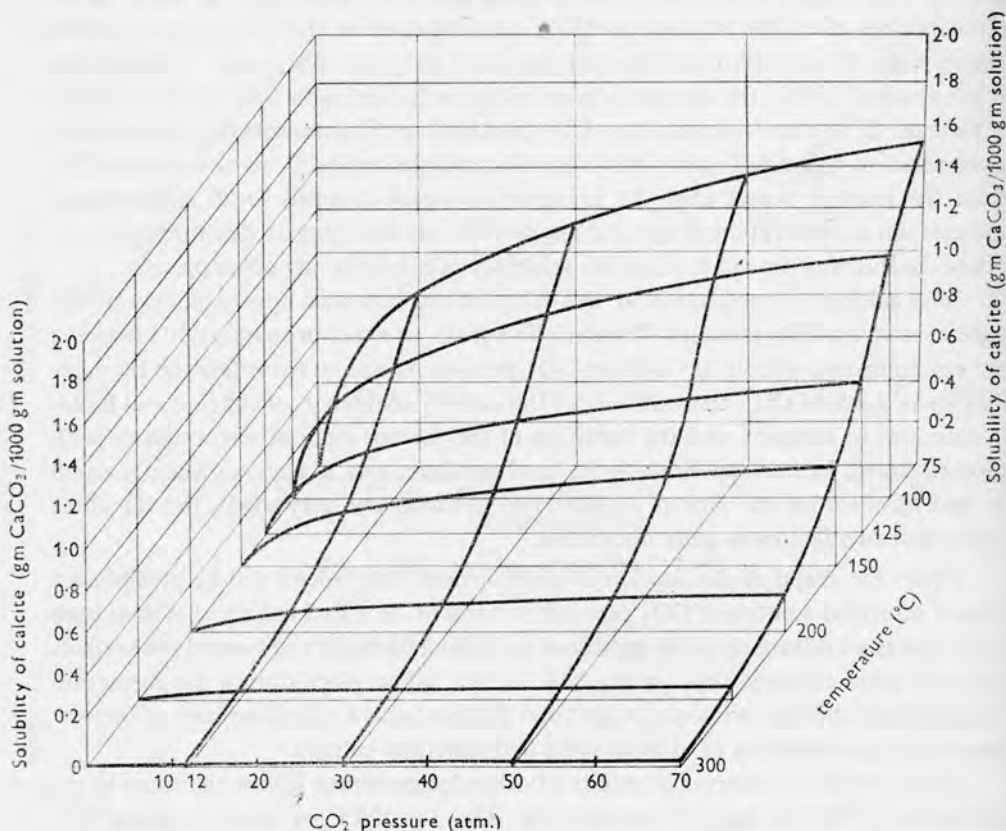


Fig. 5. The solubility of calcite in NaCl-free solutions plotted as a function of the temperature and CO₂ pressure. The 300°C data are taken from Ellis (1963)

Curiously enough, this system behaves somewhat differently when the CO₂ content of the system is extremely low. This was pointed out by Morey's data on the solubility of calcite in CO₂-free water. His results are shown in figure 6 together with our own data. Morey's results show that the solubility of calcite in CO₂-free water does not decrease nearly as fast as in the presence of even small amounts of CO₂.

As I have mentioned before, a vapor phase was present in all of our experiments. Arntson at the laboratories of the Shell Development Company in Houston has studied this system in the absence of a vapor phase, and has determined the effect

of total pressure on the solubility of calcite in solutions containing various fixed concentrations of dissolved CO_2 . He finds that an increase of 1000 atmospheres total pressure roughly doubles the solubility of calcite. This effect would lead to the precipitation of calcite during an isothermal rise of a hydrothermal solution. But it is easy to show that in most geologic settings the increase in solubility due to dropping temperature would outweigh the decrease in solubility due to decrease in total pressure. Thus, calcite might still be expected to be dissolved during the rise of hydrothermal solutions in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ unless boiling takes place or unless the effective CO_2 pressure of the solution is extremely small.

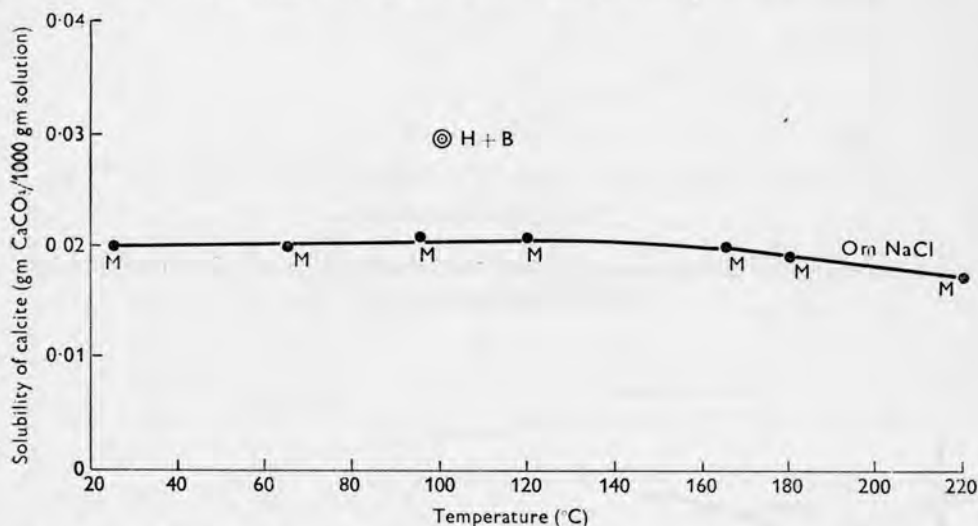


Fig. 6. The solubility of calcite in CO_2 -free solutions (after Morey (M) together with our value (H + B))

It is now of course eminently fair to ask whether any of these conclusions can be applied to the complex system represented by natural hydrothermal fluids. The answer must clearly be deferred until data are presented which show that the addition of new components does not appreciably alter the trends in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Perhaps the most important component which must be added is sodium chloride. What is clearly needed is a series of calcite solubility surfaces at various NaCl concentrations. We have made a start on this problem. In figure 7 we see the effect of NaCl concentration on the solubility of calcite at 100°C in CO_2 -free water. The solubility is increased quite notably from 0 to 1.5 molar NaCl, and decreases again at the higher NaCl concentrations. This effect is explained quite readily in terms of the influence of NaCl on the activity coefficients of calcium and bicarbonate ions in the solution.

The same relationships are observed to hold when CO_2 is present, as shown in figure 8. The effect of NaCl on the solubility of calcite increases with increasing

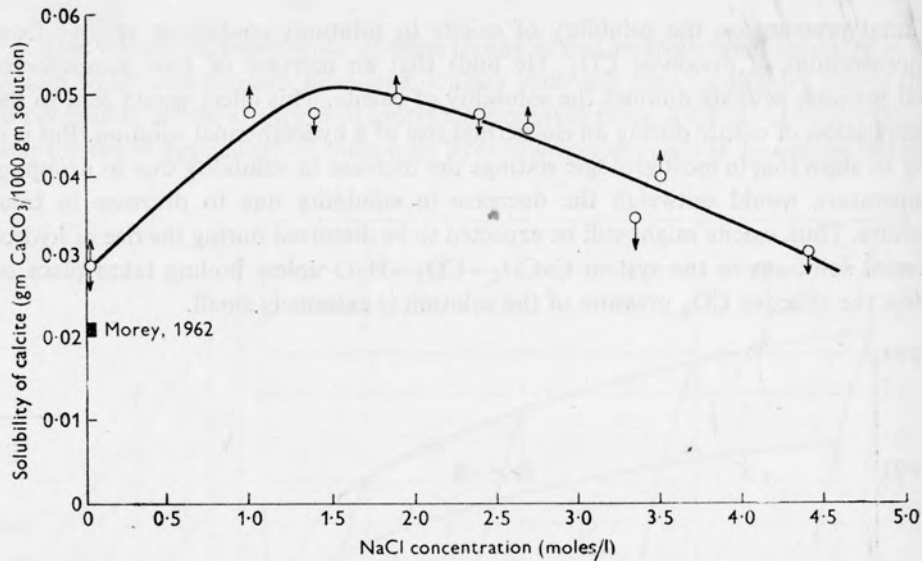


Fig. 7. Summary plot showing the effect of the NaCl concentration on the solubility of calcite in CO_2 -free solutions at 100°C

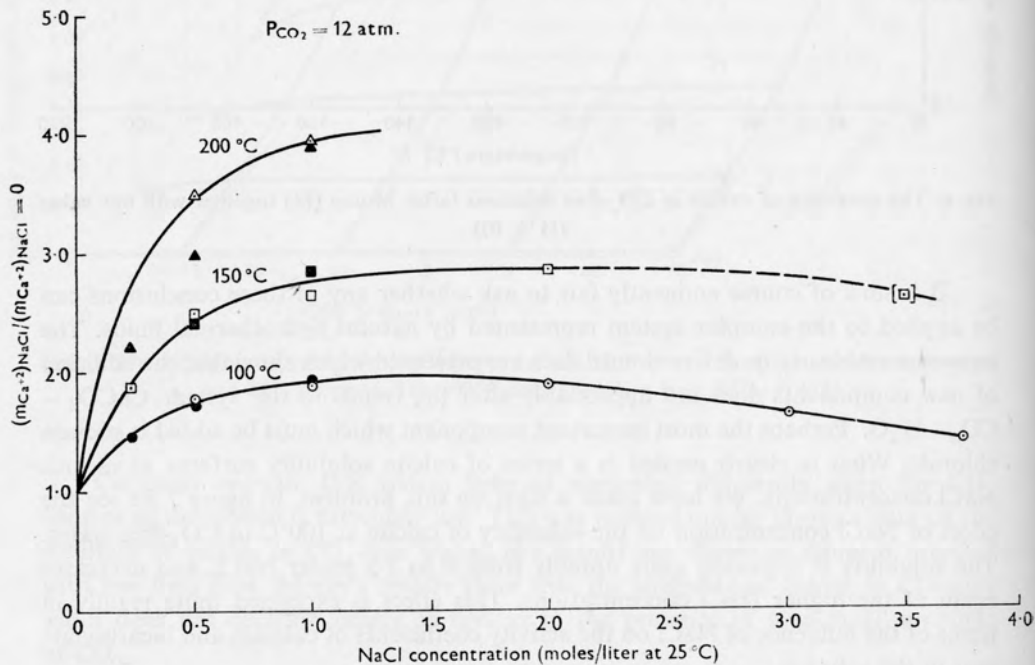


Fig. 8. The relative effect of NaCl concentration at 100° , 150° , and 200°C on the solubility of calcite in solutions in equilibrium with a vapor phase containing 12 atm. CO_2 pressure

temperature, but qualitatively the effect of NaCl on the solubility of calcite is the same at 100°, 150°, and 200°C.

In figure 9 we have the solubility surface of calcite in one molar NaCl solutions. This surface has been constructed with our data and with those of Ellis. I think, it is worth pointing out that there exists an extremely close proportionality between

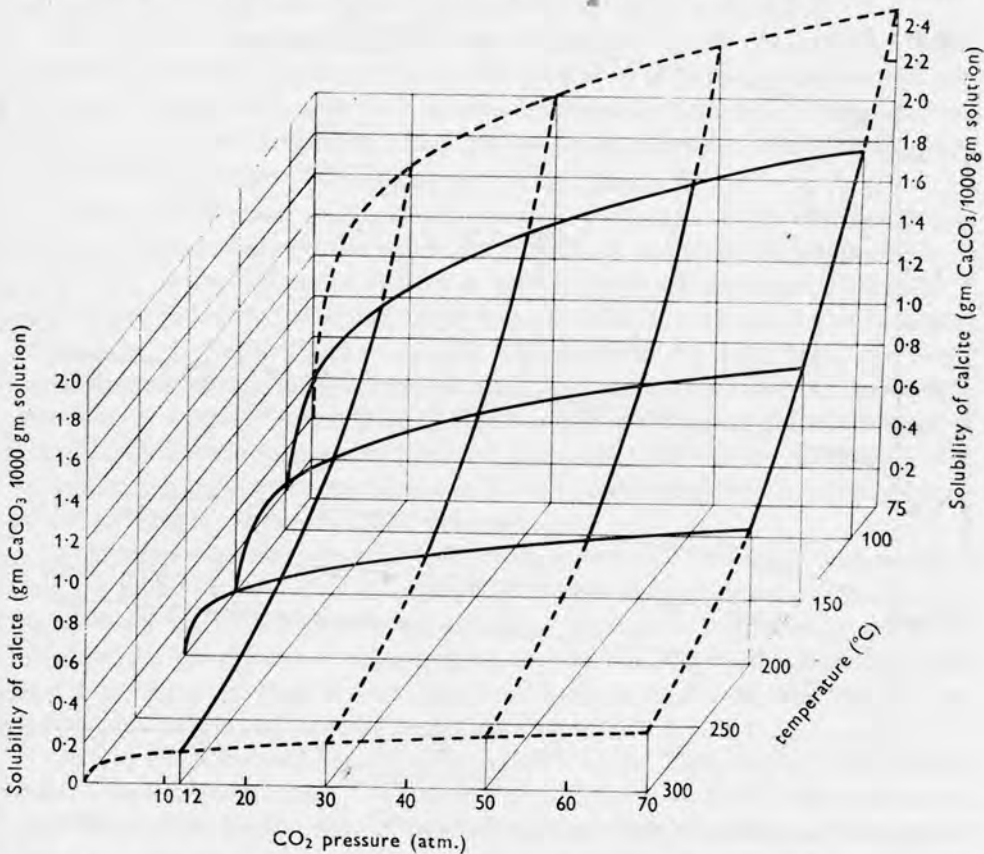


Fig. 9. The solubility of calcite in 1.0 m NaCl solutions plotted as a function of the temperature and CO₂ pressure. The 300°C data are taken from Ellis (1963)

the concentration of calcium in these solutions and the cube root of the fugacity of CO₂ in the vapor phase. You will notice that the shape of the surface is much the same as the shape of the solubility surface in the absence of NaCl, and it seems unlikely that any large differences will be found as surfaces like this one are constructed for higher NaCl concentrations. At present it therefore looks as if the conclusions regarding calcite solution and deposition which we reached on the basis of our study of the system CaCO₃-CO₂-H₂O do not have to be modified for the system CaCO₃-CO₂-H₂O-NaCl.

In solutions in the system which we have just discussed the concentration of sodium ions is equal to the concentration of chloride ions, and the calcium ion concentration is very nearly equal to one half the bicarbonate ion concentration. In a natural hydrothermal solution neither of these conditions is apt to prevail. We can therefore make our systems more realistic by adding either calcium chloride or

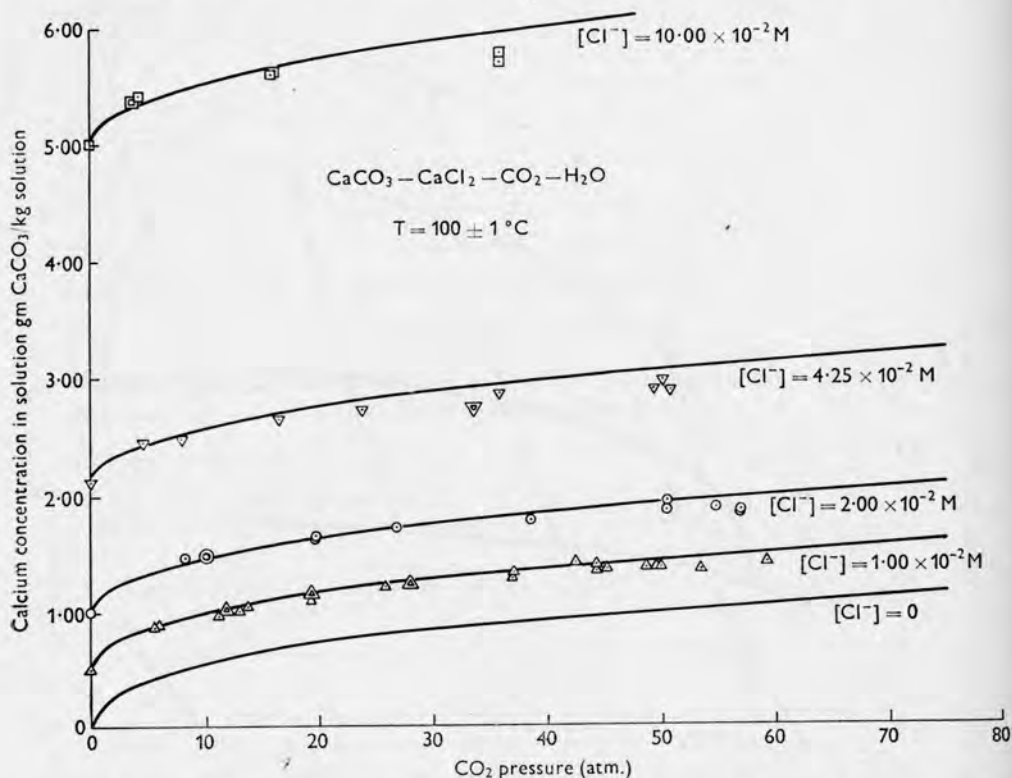


Fig. 10. The solubility of calcite in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$ at 100°C

sodium bicarbonate. If we add calcium chloride, the calcium concentration will be greater than one half the bicarbonate concentration. If we add sodium bicarbonate, the calcium concentration will be less than one half the bicarbonate ion concentration. All we have done in this area is to start studying the solubility of calcite in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$, that is, in CaCl_2 solutions in equilibrium with a vapor phase consisting of carbon dioxide and water. Our results at 100°C are shown in figure 10. The lowest curve shows the calcium concentration of solutions containing no CaCl_2 , and the higher curves show the concentration of calcium in solutions of increasing calcium chloride content. Roughly, the calcium concentration consists of two parts: that part which is balanced by the chloride ion concentration of the solution, and that part which is balanced by the bicarbonate concentration. It is clear

that at this temperature the calcium concentration at a given CO_2 pressure is nearly the sum of one half the chloride ion concentration plus the amount of calcium which would be present in the solution in the absence of any calcium chloride. If this remains true at other temperatures as well, then the presence of the calcium chloride has very little effect on the solution and deposition of calcite. Calcite can then be deposited by release of CO_2 pressure and will be dissolved during isobaric cooling.

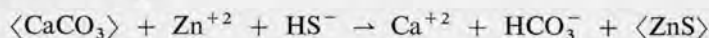
Of the other ions that have not been mentioned in this discussion of calcite solution and precipitation in hydrothermal systems the most important are probably potassium, magnesium, sulfate, and possibly bisulfide. If we can believe the data from the analyses of fluid inclusions, the other metals are normally present in the parts per million or parts per billion range.

The effect of magnesium and potassium as well as the effect of other cations in hydrothermal fluids on the solubility of calcite is probably restricted largely to their effect on the activity coefficient of calcium and carbonate ion in solution. It might be expected that the effect of KCl on the solubility of calcite is very similar to the effect of NaCl. We have checked this conclusion at 100°C , and have found no difference between the solubility of calcite in 1 molar NaCl and in 1 molar KCl solutions. The effect of the addition of MgCl_2 would be somewhat different because of complexing between magnesium ions and carbonate ions, but the magnesium concentration must always be relatively low if the hydrothermal fluid is to be in equilibrium with calcite rather than with dolomite.

The effect of sulfate ions might well be somewhat more complex. It seems likely that the reduction of sulfate ions plays an important part in the precipitation of sulfide minerals from hydrothermal solutions. During the reduction of sulfate to bisulfide ions the pH of the solution increases, and this may in turn lead to the precipitation of calcite. However, the importance of this type of reaction for the precipitation of calcite cannot really be evaluated at present.

Up to this point we have neglected the effect of the interaction of hydrothermal fluids with their wall rocks. The reaction of hydrothermal fluids with feldspars to produce micas and with micas to produce clays involves the exchange of hydrogen ions for alkali metal ions. It seems most likely that the pH of hydrothermal fluids in contact with granitic rocks rises as they approach the surface, and that this rise can lead to calcite precipitation.

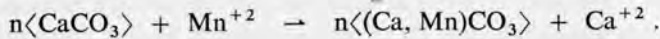
In limestone terrain the country rock is often replaced by sulfides. It seems likely that reactions of the type



take place during such replacements, and that conversely sulfides can be replaced by calcite if the composition of the solution or the temperature shift in the appropriate direction.

Finally, it is not uncommon to find hydrothermal calcites which differ considerably in composition from wall-rock calcites. In the lead-zinc-silver deposits at Provid-

encia, in northern Mexico, the wall-rock calcites contain about 500 parts per million manganese. The vein calcites on the other hand normally contain between 1 and 7 per cent manganese, and kutnahorite, and rhodochrosite are present in at least one of the ore bodies. The precipitation of manganiferous calcite may be related at least in part to the reaction:



It is not clear just how large the difference in composition must be between wall-rock calcites and the calcites which are in equilibrium with a given hydrothermal solution before replacement or solution of wall-rock calcite followed by precipitation of vein calcite will take place. But there is no doubt that such reactions can and probably do occur during ore deposition.

We have now seen that quite a large number of circumstances can lead to the solution or deposition of calcite. What remains is to determine in each specific ore body the factor or factors that controlled the carbonate mineralogy. In many cases this is obviously very difficult, if not impossible. In others it may be possible to reach some degree of assurance. Studies of fluid inclusions may prove particularly helpful in this connection. In his study of the Providencia ores, Sawkins has found that the vapor-liquid ratio in fluid inclusions from one of the calcite generations is highly variable. This finding suggests that boiling took place and was responsible for the deposition of this calcite. We hope to confirm this conclusion by looking at the deuterium-hydrogen ratio in the water in these inclusions since this ratio should vary in the liquid and vapor during progressive boiling.

Studies of fluid inclusions can also lead to an understanding of temperature gradients and of the composition of hydrothermal fluids during ore deposition. Both have been shown to be important variables in processes of calcite deposition and solution. In a large thermal gradient a solution containing a fair amount of CO_2 almost certainly will dissolve calcite during its rise to the surface. On the other hand in the absence of a thermal gradient or if the CO_2 content of the solution is negligibly small, calcite will almost certainly be deposited during the rise of the solution to the surface.

Clearly, there are numerous other approaches toward defining mechanisms of calcite solution and deposition. What we have tried to do in this paper is to present some data which are basic to a discussion of these processes and to point out some fruitful avenues which may lead us to the solution of some of the most exciting problems in the development of hydrothermal ore deposits.

*Princeton University
New Jersey*

EVIDENCE FROM FLUID INCLUSIONS AS TO THE NATURE OF THE ORE-FORMING FLUIDS¹

EDWIN ROEDDER, U.S.A.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ПРИРОДЫ ПРОЦЕССА РУДООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВАНИИ ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

ЭДВИН РЕДДЕР, США

There are many unsolved problems in the study of the geochemistry of ore deposition. These are focused particularly on the chemical mechanisms whereby ore metals, and their associated gangue minerals, are first carried by a fluid to a particular site, and then precipitated there as mineral deposits. *Any* evidence, however meager, concerning the possible composition and nature of these fluids is of great interest and value in the understanding of, and in the search for, mineral deposits.

There are many indirect lines of evidence as to the nature of the ore-forming fluids. As to their composition, we know that they carried the ore elements, but if a given constituent of the ore fluid is not precipitated in the deposits, how can we tell that it was present in the fluid? Some hot springs probably present us with samples of ore-forming fluids, but in most cases these are presumably the fluids remaining after the ore has been deposited, and also after considerable mixing with surface waters has occurred. Fluid inclusions in ore minerals and in coprecipitated gangue minerals present us with just about the *only known actual samples* of the ore fluids, and although the data we can obtain from them are frequently only qualitative or semiquantitative, they are still important. Not all inclusions in such minerals are valid samples, and we must be careful in our interpretation, as there has been considerable misunderstanding about the significance of inclusion data. In order to evaluate any inclusion data, we must first know how the given inclusion was formed and hence what fluid it trapped — was it a pre-ore fluid, a post-ore fluid, or an actual ore-forming fluid? Careful study of the samples can frequently provide an answer to this question. In particular, it is important to be able to distinguish *primary* fluid inclusions, formed contemporaneously with the enclosing mineral, from *secondary* inclusions, formed subsequent to the enclosing mineral. Some of the criteria used to determine the origin of inclusions are illustrated in a series of photomicrographs, made of doubly-polished plates of ore and gangue minerals, mainly from United States deposits. Figure 1 (on pl. I) is a color photograph of a plate cut from a one-centimeter sphalerite crystal from Creede, Colorado; this crystal projected into a vug and was almost optically clear, except for the very large fluid inclusions. Under these

¹ Publication authorized by the Director, U.S. Geological Survey.

circumstances, it is difficult to see how such large inclusions could be formed by any process of fracturing and rehealing of this small crystal. They are thus presumed to be primary inclusions. Figure 10 (on pl. VI) shows a large negative crystal inside a clear transparent quartz crystal from Herkimer, New York. For the same reasons, such an inclusion is presumed to be primary. Although it is frequently so stated in the literature, I do *not* consider negative crystal shape to be evidence of primary origin. The great bulk of all secondary inclusions show some degree of negative crystal shape. Figure 2 (on pl. I) shows a large primary fluid inclusion in fluorite from the fluorite-zinc mines of southern Illinois. In this case it is quite apparent that the crystal grew with a series of subparallel cubic projections, and as two of these were inclined slightly to each other, further growth of the crystal finally closed off a portion of the fluid bathing the crystal at the time that one particular fluorite layer was crystallizing. Figure 3 (on pl. II) shows another fluorite crystal, from the same area, in which the fluorite crystallized quite uniformly up to a certain point, after which the growth apparently was somewhat skeletal, with many re-entrant angles between cubic projections. Following this, the crystal again grew in perfect form, trapping a series of large primary fluid inclusions in one zone. Figure 11 (on pl. VI) shows how these porous zones in fluorite crystals frequently are found near the centers of the cube faces, whereas the edges of the cube usually grow more nearly perfect. Figure 4 (on pl. II) shows another mechanism by which primary fluid inclusions may be trapped. In this case a chalcopyrite crystal started growing on the cube face of the fluorite crystal at one point. It grew along with the fluorite up to a particular point at which time the composition of the fluid changed in such a manner that chalcopyrite no longer crystallized. The crystal of chalcopyrite, however, interfered with the further growth of the surrounding fluorite in such a way that a hole was left in the surface of the crystal as it grew upward. This hole was almost completely covered over by growth at one point but the remaining small hole enlarged again. It was then completely closed over by still further growth. The fluid trapped in this inclusion is thus a sample of the fluid present at the time of closing of the inclusion by the growth of the covering fluorite. Figure 5 (on pl. III) shows several such chalcopyrite crystals embedded in fluorite, in polarized light. The differences in thermal contraction with cooling from the formation temperature to room temperature have set up strain in the fluorite, visible as strain birefringence. Not uncommonly, this causes fractures in the surrounding fluorite which later reheal to trap secondary inclusions. Figure 12 (on pl. VII) shows still another mechanism of formation of primary inclusion, although perhaps the word "primary" is not used precisely here. In this case we see a plate cut from a synthetic quartz crystal, grown on a flat seed plate which extended through the center of the section. The original seed plate had growth irregularities of some sort, possibly growth spirals, which extended through it. Upon starting the autoclave for the growth of new quartz on this seed plate, deep etching of the quartz seed plate occurred, and this etching was much faster along these crystal imperfections. The individual etch pits were then covered over by new growth, resulting in the

trapping of inclusions in the quartz. Similar inclusions, although far less suitable for photography, are found in many ore minerals, indicating stages of leaching followed by later deposition. Figure 13 (on pl. VII) shows another synthetic crystal, in this case a 5-kilogram crystal of ammonium dihydrogen phosphate ("ADP"), containing large primary fluid inclusions, formed as a result of skeletal crystal growth early in the history of the crystal, covered over by later solid crystal growth. In this case, the primary fluid inclusions on either side of the original seed plate contained tens of milliliters of fluid.

Large numbers of inclusions are formed by the healing of cracks in crystals. Many, but not all, of these apparently "secondary" inclusions are actually primary, or to use Ermakov's term, they are "pseudosecondary". Only in a comparatively few cases do we have adequate *proof* that these pseudosecondary inclusions were actually formed *during* the growth of the crystal. Figure 14 (on pl. VIII) shows typical healed cracks in a quartz crystal from Brazil. A plate cut through such a crystal (fig. 15 on pl. VIII) shows

curving planes of negative crystal inclusions outlining former cracks. A close-up of two of these inclusions (fig. 16 on pl. IX) shows that they each contain a large amount of liquid CO₂ and a small amount of salty water. Proof that at least some inclusions of this sort are actually pseudosecondary is to be found in a plate cut from a very large quartz crystal showing smoky zonal growth (fig. 1). In this case each of the curving planes of tiny apparently "secondary" inclusions starts abruptly at a single zone boundary inside the crystal, and the inclusions outlining it taper down in size to invisibility toward the center of the crystal. Obviously this crystal grew to a particular size, cracked for some reason, the cracks were rehealed, and then growth continued. Figures 6 and 7 (on plates III and IV) are of a plate of sphalerite from Cananea, Mexico, in which thin flat inclusions occur in a cleavage plane perpendicular to both the sharp color bands and the cross-cutting hazy crystal growth bands. Presumably such inclusions formed as a result of rehealing of cleavage fractures, but these are believed to be pseudosecondary. Fluorite crystals frequently have most of their inclusions in these planar arrays, evidently the result of rehealing of cleavage cracks (fig. 17 on pl. IX), but some of these can be shown to have formed *during* the growth of the crystal. This is most evident in figure 18 (on pl. X), of a color-zoned cubic fluorite crystal which grew from left to right as viewed. When the crystal had grown to a given point, temperature or other changes in the environment caused

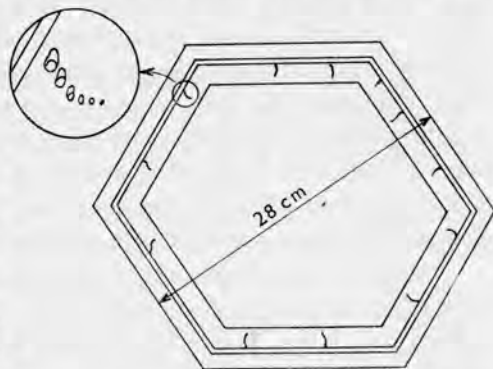


Fig. 1. Diagram of a section of a very large zoned quartz crystal, from Brazil, in the author's laboratory. Shows cracking and subsequent rehealing of the crystal at one stage *during* the growth of the crystal

it to crack along the cleavage directions. These cracks then healed and trapped many *pseudosecondary* inclusions. The crystal proceeded to grow, but the healed crack presented an imperfection in the crystal surface which caused the trapping of a series of *primary* inclusions, until finally the imperfection was healed over and perfect growth continued. Some of the crystals (fig. 19 on pl. X) show many such stages of cracking and rehealing.

If the fluid bathing the crystal at the time of fracturing happens to be an emulsion of two immiscible liquids, as droplets of oil in water, such a mixture will be trapped in the inclusions. Figure 8 (on pl. IV) shows a plane of such pseudosecondary inclusions of oil plus brine. Individual inclusions differ widely in their ratios of yellow oil to colorless brine. Similar *primary* two-liquid-phase inclusions, containing a complete range of ratios of liquid CO₂ and brine, have been found in a cinnabar-stibnite deposit in Alaska. These inclusions prove that at the temperature of ore deposition, a dense CO₂ phase occurred as immiscible droplets in the salty water phase.

Inclusions of this type may permit determination of both pressure and temperature of ore deposition. A similar situation occurs when a vein is formed from a boiling water solution. The inclusions trap this heterogeneous mixture in all possible ratios and hence present valuable evidence that these conditions existed.

Fluid inclusions give us many types of evidence as to the nature of the ore fluids. I will say little about the use of fluid inclusions for *geologic thermometry*, as I have not been active in this field. I do feel, however, that temperatures of ore deposition derived in this way, if determined with adequate safeguards, are most valuable. Many investigators feel that leakage of material into or out of inclusions is one of the most serious hazards to the interpretation of inclusion thermometry, as well as to other inclusion data. There is an abundance of evidence now, however, to prove that leakage of inclusions is comparatively rare. Included here would be such lines of evidence as the following:

1. Most inclusions do not leak when subjected to pressure gradients in the laboratory that are considerably higher than those encountered in nature.

2. The vapor bubble in most inclusions can be shown to be essentially a vacuum, yet the enclosing crystals have been bathed in ground water for perhaps millions of years, at pressures of approximately 100 kg/cm²/km depth of burial.

3. Inclusions in Precambrian rocks containing liquid CO₂ at pressures over 70 atmospheres occur a comparatively few microns away from other inclusions with a vacuum bubble.

4. Geologic thermometry, isotopic analysis, and chemical analysis of inclusions from individual zones of zoned crystals usually show a consistent pattern of values incompatible with leakage.

5. Both gas and liquid, in widely varying ratios, are present in different primary inclusions in the same crystal believed from geologic evidence to have formed on the "boiling curve" in the system water-steam. The gas phase may be either the

vapor of the liquid itself, or a more volatile compound dissolved in it (as illustrated by figure 20 on pl. XI).

As a result of such evidence, I feel that leakage is of minor importance. Several other factors are of considerably greater significance than leakage in evaluating thermometric determinations.

There is still another parameter for the ore fluids on which fluid inclusions give us the only real data available. This is the *density* of the ore fluids. The gross density of a primary fluid inclusion, including gas, liquid, and any precipitated "daughter mineral" phases, is essentially that of the original ore-forming fluid, with only a minor correction needed for thermal expansion of the host mineral. These densities are found to range from over 1.5 to well under 0.5 grams per cubic centimeter.

Most of my work has been a study of various aspects of the *composition* of inclusions. This includes the gas phase, daughter minerals, both major and minor materials in solution, and the isotopic composition of the hydrogen in the water.

The *gas phase* has been studied mainly by various adaptations of Deicha's ingenious procedure of crushing between glass slides in a fluid, while under observation with the microscope. Most inclusions from minerals of hydrothermal deposits have a gas bubble that is practically a vacuum, containing little more than the few millimeters of water vapor pressure characteristic of liquid water at room temperature. A very few contain detectable amounts of hydrogen sulfide, or of methane, and carbon dioxide under pressure is occasionally present.

The *daughter* minerals present yield valuable information, as they represent those substances with which the liquid is saturated. If they are truly daughter minerals, and not accidentally trapped solid inclusions, they must be considered as part of the gross composition of the original ore fluid. Thus several of the porphyry copper deposits in the Western United States have had, at some time in their formation, fluids with as much as 40 percent sodium chloride in solution, in addition to unknown amounts of other salts. Figure 21 (on pl. XI) shows the general appearance of such inclusions. In some deposits the fluids trapped as inclusions contained more than 50% solids in solution, most of which crystallized out to form daughter minerals upon cooling (fig. 22 on pl. XII). The rare occurrence of opaque specks, presumably daughter ore minerals (fig. 23 on pl. XII), in inclusions in transparent gangue minerals crystallized contemporaneously with opaque ore minerals, is evidence that the decrease in solubility of the heavy metals with the drop in temperature from that of trapping to that of the surface is generally less than 10 ppm². The actual concentrations of heavy metals still in solution are sometimes surprisingly high, as shown by neutron activation analyses (tab. 1) of the fluid extracted from large primary inclusions in fluorite from a Mississippi Valley-type fluorite-zinc deposit and from quartz in an epithermal lead-zinc-copper-silver vein.

² I would appreciate a chance to examine other samples that show such opaque specks.

Table 1

Neutron activation analyses, in parts per million, of primary fluid inclusions in two samples, one from the Southern Illinois fluorite-zinc district, U.S.A., and one from Creede, Colorado, U. S. A. For details see Czamanske, Roedder, and Burns (1963)

		Fluorite, Southern Illinois	Quartz, Creede
Water Leach	Cu	150	60
	Mn	330	620
	Zn	570	410
Water Leach + Acid Leach	Cu	9,100	140
	Mn	450	690
	Zn	10,900	1,330

Much of my work has been aimed at determining the concentrations of the various major ions in the *liquid* phase. Simple crushing and leaching, followed by analysis, is suitable for some samples, but is generally subject to considerable question as to interpretation, and does not permit determination of the concentrations of the salts. One difficult but possibly attainable goal of such analytical work would be evaluation of the partial pressures of sulfur and oxygen. The microscope freezing stage (figure 24 on pl. XIII) permits the determination of the approximate salinity of inclusions from the depression of the freezing point. With it one can determine the salinity of inclusions several orders of magnitude smaller than can be analyzed chemically. Thus it is possible to determine the salinity on inclusions as small as ten micromicrograms or 10^{-11} grams. In addition, the freezing stage provides a surprising amount of useful data on a variety of aspects of hydrothermal ore deposition and other geological processes. This freezing stage work is most useful when combined with chemical analysis of leachates for the ratios of various ions, or better still, chemical analysis of inclusion fluids using a procedure involving vacuum crushing and extraction of the water and other volatiles, followed by analysis of the soluble nonvolatile residue. Such studies of a number of ore deposits have shown that there is an extreme variation in the salinity of the fluid both for different types of deposits and for different epochs of deposition in a given deposit. In addition to variation in the absolute concentrations, the ratios between ions in the solutions show wide variations. A few of these data are summarized in table 2 to illustrate the wide variation found. This figure gives the atomic ratios and concentrations found in a series of analyses from normal Mississippi Valley-type deposits, and from three epithermal vein deposits. In the Cartagena area there are some normal epithermal vein deposits and some deposits verging on the Mississippi Valley-type. The analysis of the Cartagena

Table 2

Analyses of primary fluid inclusions in ore minerals, obtained by the vacuum crushing technique. The three columns on the right are from normal epithermal vein deposits. For details see text and Roedder, Ingram, and Hall (1963)

Atomic Ratios	Mississippi Valley-type	Cartagena Spain	Rico, Colo.	Ani Ugo, Japan	Creede, Colo.
K/Na	0.039	0.028	0.41	0.11	0.11
Ca/Na	0.147	0.145	0.67	0.34	0.22
Mg/Na	0.042	0.042	0.47	0.077	0.027
Cl/Na	1.33	1.20	1.74	1.64	1.53
B/Na	~0.001	low	low	0.01	0.02
SO ₄ /Na	~0.01	<0.01	<0.5	<0.06	0.02
Ca/Mg	~3.5	3.5	1.9	4.4	8
Total salts concentration in %	15-30	13	4-5	12	4-12

sample used here shows a fluid much more similar to the Mississippi Valley-type than to any of the other epithermal vein deposits.

The epithermal lead-zinc-copper-silver vein at Creede, Colorado, has been studied rather intensively. The sphalerite crystals here are large and clear, beautifully zoned in color, and have numerous primary fluid inclusions (figure 9 on pl. V). I have studied in particular the outer two growth zones of such crystals. Figure 2 shows a summary of the data found for the outermost yellow-white zone, the dark red-brown zone just inside of it, and a few data on a third color zone still further inside the crystals. First, about 400 inclusions in the outer two zones, all presumably primary,

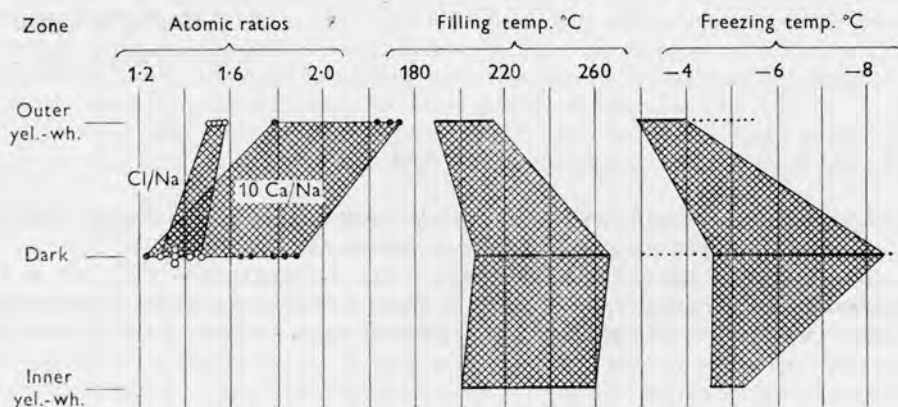


Fig. 2. Summary of data from primary fluid inclusions in sphalerite from Creede, Colorado, U.S.A. See text

were studied on the freezing stage, with the results shown on the right in the figure. Over 90 percent of the individual determinations fell in the ranges marked by solid lines, and less than 10% fell outside of that range. Note that the inclusions in the red-brown zone are characterized by much higher salinities (that is, much lower freezing temperatures) than those in the outer yellow-white zone. The center diagram gives the filling temperatures for some of these fluid inclusions. Once again, there is an overlap in the data, but it is quite apparent that the temperatures were appreciably lower during the deposition of the yellow-white zone. A series of quantitative chemical analyses were made of the inclusions, six from the red-brown zone and four from the yellow-white zone, using the vacuum extraction procedure. The three-fold variation in salinity of the fluids makes it necessary to use ratios rather than absolute amounts to compare the analyses. Analyses for K, Mg, B, and SO_4 showed very little difference between the ratios for the two zones, and hence are not given in the figure. There were very significant differences, however, in the ratios Cl/Na and Ca/Na for the two zones. Although one analysis overlaps somewhat, the differences are readily apparent. The two zones represented here are actually composed of many subzones, and we hope to eliminate much of the scatter through more detailed work. We can only say at this time that the hot saline ore fluids changed appreciably in temperature, concentration, and composition during the growth of these zoned sphalerite crystals. It is hoped that further work of this type will eventually permit us to understand the mechanism of movement, and possibly mixing, of ore fluids that occurred in this vein during its mineralization.

In conclusion, I would like to reemphasize that although fluid inclusions are small, they can give us a large amount of valuable data, some of which can be obtained in no other way. Much remains to be done, and the time is ripe for much more intensive studies to explain fully the usefulness of these inclusion data in understanding the processes of ore formation.

*U. S. Geological Survey
Washington 25, D. C.*

References

- Czamanske, G. K. - Roedder, E. - Burns, F. C. (1963): Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, manganese, and zinc. — *Science* 140, 401—403.
- Roedder, E. (1962): Studies of fluid inclusions, I. — *Econ. Geol.* 57, 1045—1061.
- Roedder, E. - Ingram, B. - Hall, W. E. (1963): Studies of fluid inclusions III: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range. — *Econ. Geol.* 58, 353—374.

Explanation of Plates I — XIII

1. Plate cut from one face of a euhedral sphalerite crystal, from vug in OH vein, Creede, Colorado, U.S.A. The large fluid inclusions all lie in a growth plane just beneath the surface of the crystal. Magnification $5.5\times$.

2. Fluorite, Hill mine, Cave-in-Rock, Southern Illinois fluorite-zinc district, Illinois, U.S.A. Zoned cubic crystal grew from left to right, as a series of subparallel cubic projections, two of which were slightly inclined to each other. These two finally met, trapping the wedge-shaped mass of fluid as a primary inclusion. The gas bubble is the dark mass in the thickest part of the inclusion. Magnification $29\times$.

3. Fluorite, from same locality as figure 2. Zoned cubic crystal grew from left to right. After deposition of dark zone, skeletal crystallization resulted in trapping a series of large primary fluid inclusions, all in one zone. Magnification $28\times$.

4. Fluorite, from same locality as figure 2. This illustrates the trapping of a fluid inclusion as a result of the fluorite, growing from left to right, being unable to grow around the flat-topped chalcopyrite crystal. Magnification $27\times$.

5. Fluorite, from same locality as figure 2. Chalcopyrite crystals nucleated at the points (to the lower left), grew faster than the fluorite, and then were covered by fluorite growth. Strain birefringence (blue and yellow) indicates strain caused by differences in thermal contraction on cooling from the formation temperature to room temperature. Crossed polarizers plus first order red interference plate. Magnification $14\times$.

6. Sphalerite, Cananea, Mexico. (USNM specimen R 577.) Thin, flat inclusions in a cleavage plane. Although they are exceedingly thin, note that the outlines of these presumably pseudo-secondary inclusions show crystallographic control. The section is cut approximately parallel to the inclusions and perpendicular to both the color bands (related to twinning), and to the crystal growth bands (hazy gray bands across bottom). Magnification $28\times$.

7. Same specimen as figure 6. In this photograph a single very large inclusion extends over the entire field of view. The color-growth bands are similar to those in figure 6. One small daughter mineral grain occurs at edge of the triangular area in upper left. Triangular gas bubble is near the top. Magnification $25\times$.

8. Fluorite, from same locality as figure 2. Shows a plane of pseudosecondary inclusions, on a (111) cleavage fracture, which trapped an immiscible mixture of oil and water. Recrystallization of the fluorite walls of the fracture to isolate individual inclusions occurred only via the colorless water phase (actually a strong brine). As a result the inclusions of water solution have become rather three-dimensional, with negative crystal facets lining them, whereas the yellow oil inclusions are more nearly two-dimensional. A small dark brown (birefringent) mass has formed in the oil phase since trapping, and the gas bubble (methane under pressure) characteristically occurs in the oil rather than in the water where both phases are present. Magnification $78\times$.

9. Plate cut from zoned sphalerite crystal, Creede, Colorado, U.S.A. Shows several large inclusions in the inner, dark red-brown zone and also in the outer yellow-white zone. Magnification $4.6\times$.

10. Transparent quartz crystal from Herkimer, New York, U.S.A., showing single large primary inclusion in the shape of a negative crystal.

11. Fluorite, from same locality as figure 2. This plate was cut from broken corner of a larger cubic crystal. The lower left and right corners are cleavage surfaces, and the other sides are cube faces. During the growth of this crystal up to the point marked "A", the centers of the cube faces were very porous, appearing dark in the photograph. Further, perfect growth covered over these porous zones, trapping many primary fluid inclusions. A single chalcopyrite crystal nucleated on the fluorite crystal surface, grew in competition with it, and then was covered.

12. Synthetic quartz. Section cut through the seed plate (horizontal, indicated with lines at right), showing deep etch pits now containing fluid inclusions trapped by later growth. The

etch pits are aligned on invisible linear imperfections that cross all the way through the seed plate.

13. Synthetic ammonium dihydrogen phosphate crystal, 44 cm long, showing large primary fluid inclusions (white triangles) formed by fast skeletal growth on clear central seed plate. Crystal ends are free of defects.

14. Quartz crystal, Brazil, showing healed fractures.

15. Plate cut from pegmatitic quartz crystal, Volta Bala, Minas Gerais, Brazil. Shows three planes of pseudosecondary inclusions of negative crystal shape.

16. Magnified view of several inclusions from figure 15, showing a small round bubble of CO_2 gas, a large volume of liquid CO_2 , and a small amount of saline water solution (lower right end). This water phase contains about 1.2 moles of salts (sodium chloride equivalent) per liter. Each inclusion in this large group contains the same phase ratio, indicating trapping of an originally homogeneous fluid contain CO_2 , H_2O , and salts.

17. Fluorite, West Green mine, Southern Illinois fluorite-zinc district, Illinois, U.S.A. Shows plane of small, presumably pseudosecondary inclusions in crystallographically controlled array.

18. Fluorite, from same locality as figure 2. This is a plate cut from a color-zoned cubic crystal, viewed along the perpendicular to the (110) face (i.e., along the diagonal to the cube face). The crystal grew from left to right. After growing to point "A", marked by the vertical dark colored zone, it fractured along two (111) cleavage planes to yield the two planes of *pseudosecondary* inclusions appearing black at this magnification. The healed crack in the crystal surface was an imperfection, however, and on further crystal growth it resulted in the trapping of a series of *primary* fluid inclusions, visible here only as a black streak, between "A" and "B". At point "B" the crystal surface became sufficiently well healed that no further inclusions were trapped.

19. Fluorite. View at lower magnification of same sample as figure 18, showing how the fracturing and rehealing process occurred at a series of stages during the growth of this crystal. The lower left corner is a broken, (111) cleavage surface. The (100) crystal face is beyond the right-hand edge of the photograph.

20. Synthetic sucrose crystals ("X") growing from a water solution ("S") containing some dissolved air. Air bubbles that nucleated on the surface of the growing crystal precluded further growth of the crystal at their points of attachment. As the crystal grew around the bubbles, additional air diffused into them, resulting in long thin "gas" inclusions in a crystal actually grown from a liquid solution. The dark specks are incidental chalk particles. A composite of two photographs taken by Dr. H. E. C. Powers of London, England.

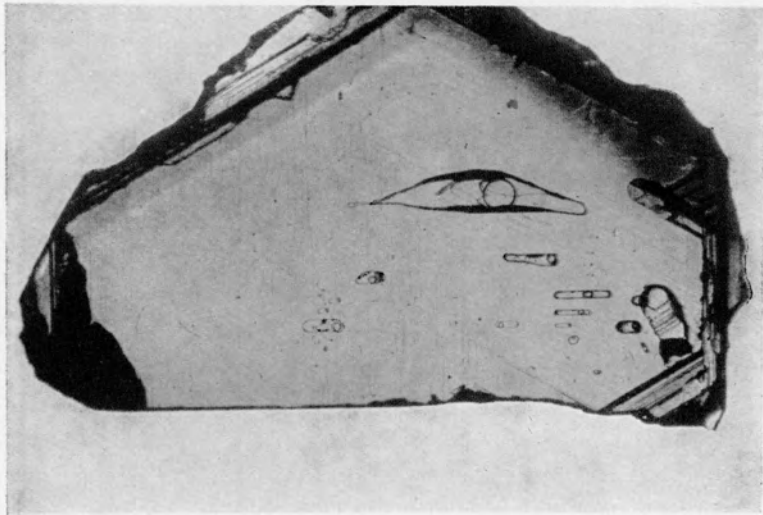
21. Fluid inclusion in quartz from quartz-molybdenite-chalcocopyrite veinlet in Bingham Copper Pit, Bingham, Utah, U.S.A. Shows large dark gas bubble and three crystals of daughter minerals.

22. Inclusion in magnesite, Brumada, Bahia, Brazil. Liquid, gas, and at least seven different daughter mineral crystals are visible. The right end of the inclusion consists of two large crystals, tightly molded together, plus two smaller crystals, one rounded and one parallelogram-shaped. To the left of the pear-shaped bubble is another daughter mineral, and there are several different small daughter mineral grains just to the right of the bubble. Two of these minerals are apparently isotropic, and at least three are birefringent. Thousands of inclusions in the same healed cleavage plane show the same assemblage, and indicate that the fluids present at the time of trapping were homogeneous fluids containing over 50% solids in solution.

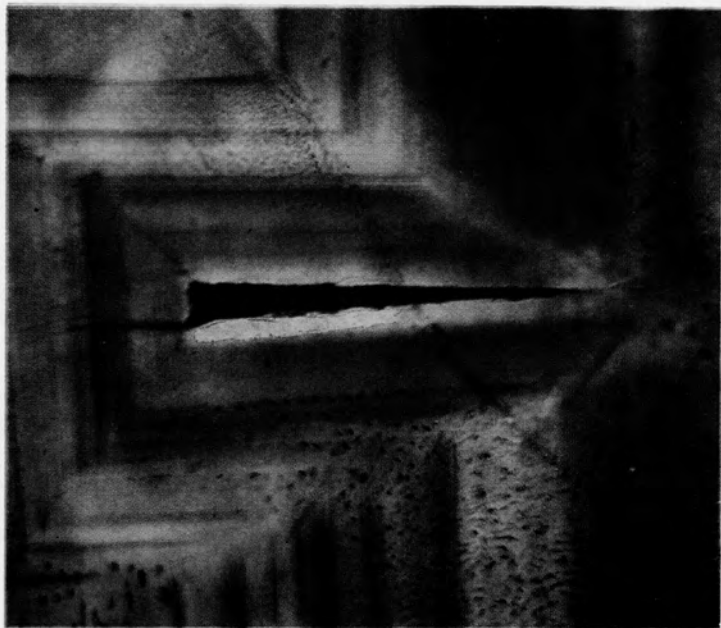
23. Sphalerite, Cananea, Mexico. (USNM specimen R 577). Photomicrograph of a presumably pseudosecondary inclusion showing three daughter mineral grains attached to the large gas bubble. One of these is opaque and is presumably an ore mineral.

24. Serial photomicrographs of an inclusion in a transparent plate of sphalerite from Creede, Colorado, U.S.A., after equilibration on the microscope freezing stage at the temperatures indicated. For details see text and Roedder (1962).

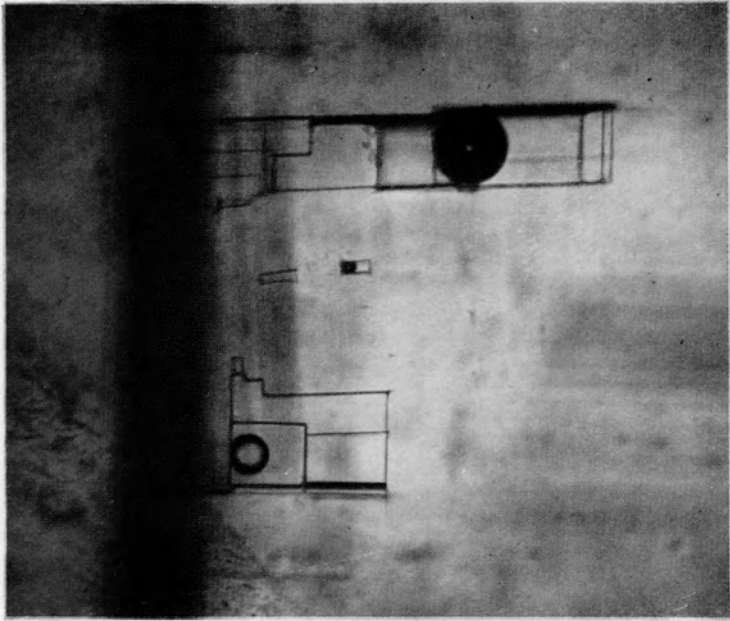
The plates are placed behind the page 384.



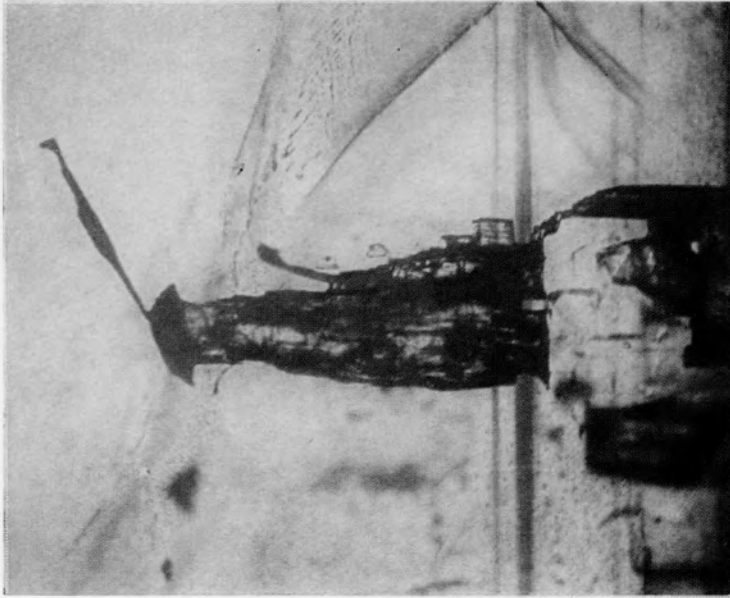
1



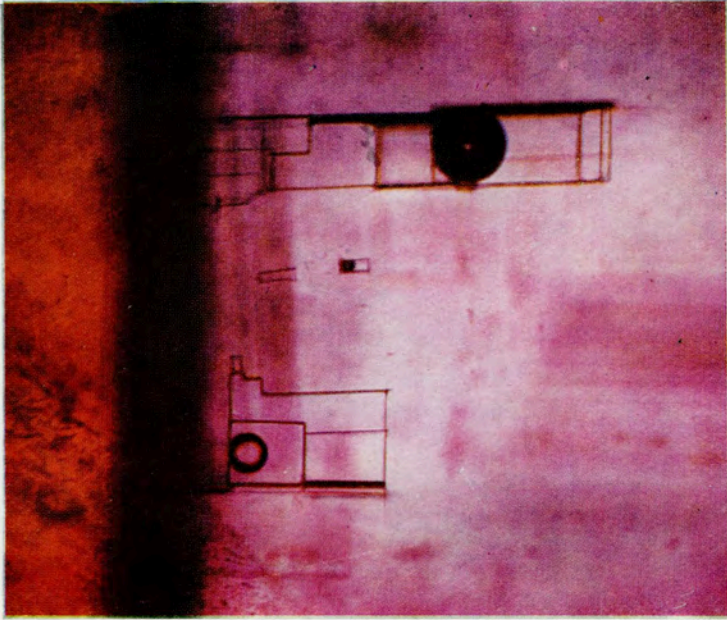
2



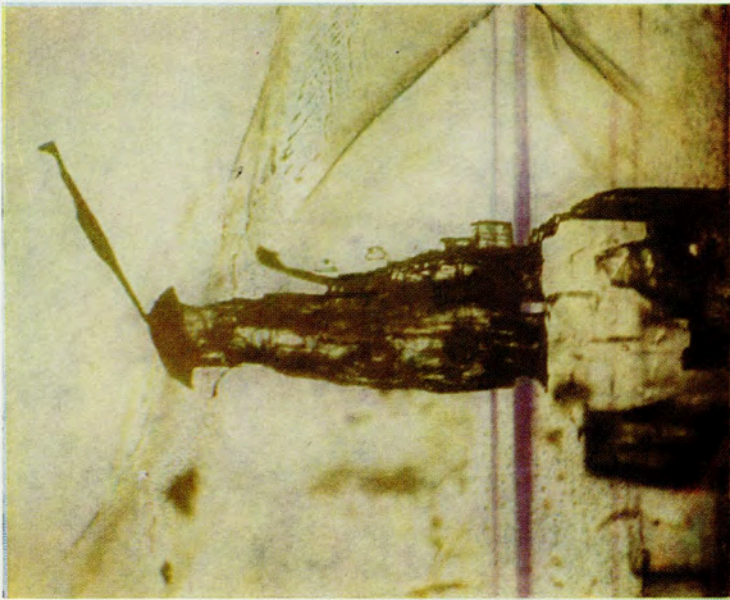
3



4



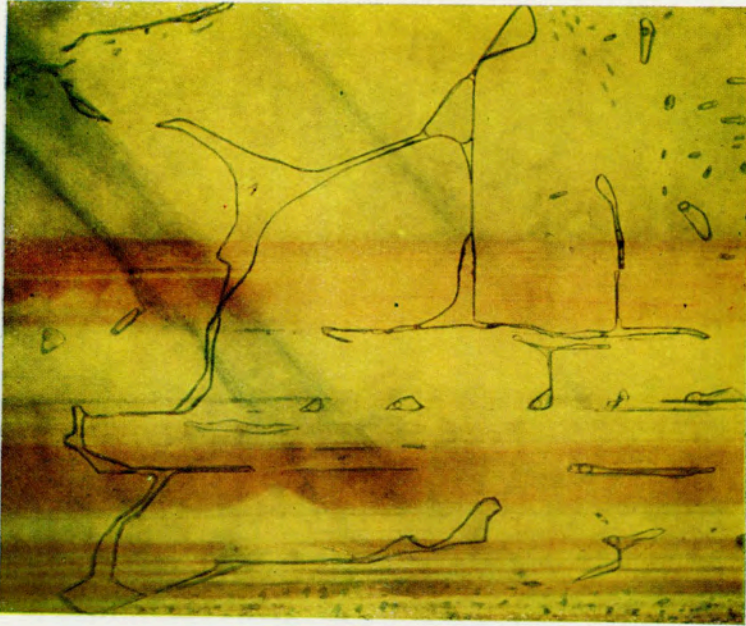
3



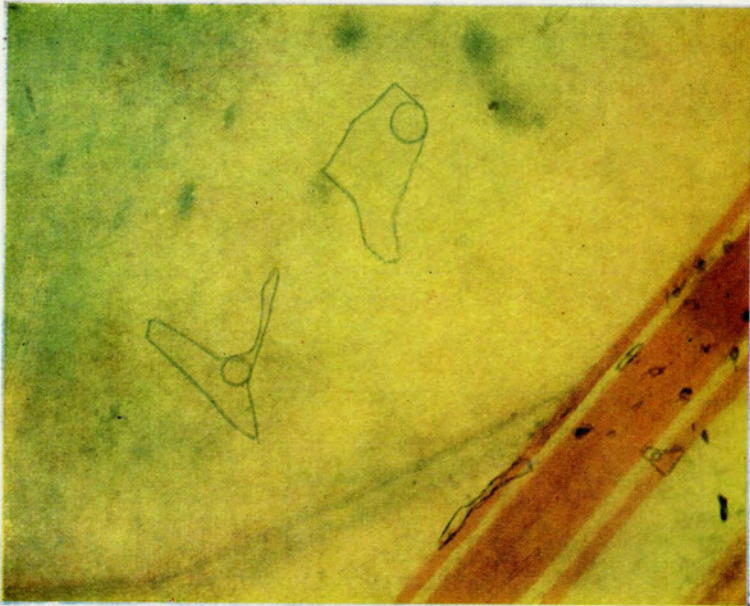
4



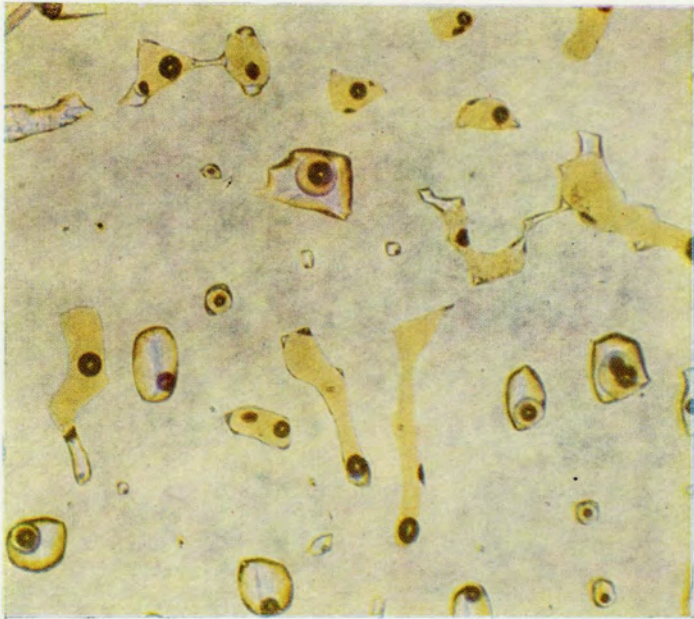
5



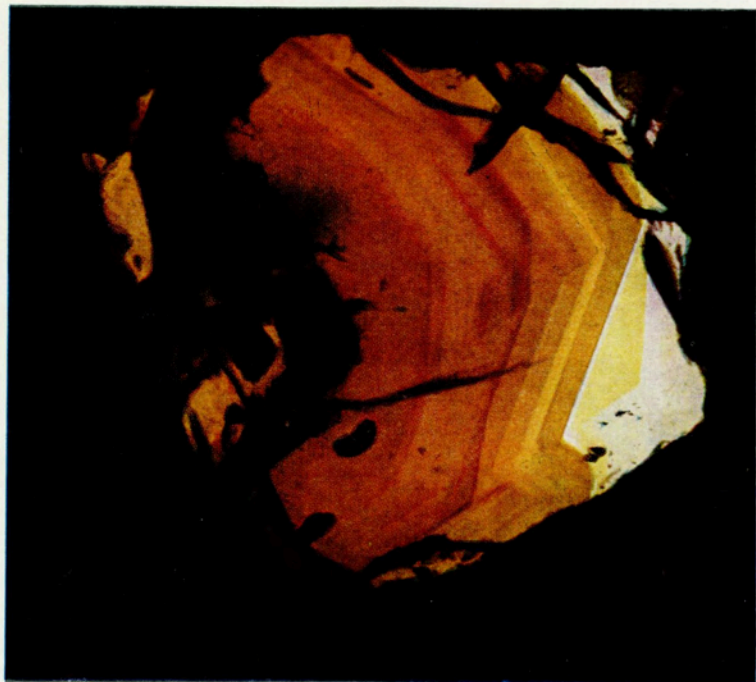
7

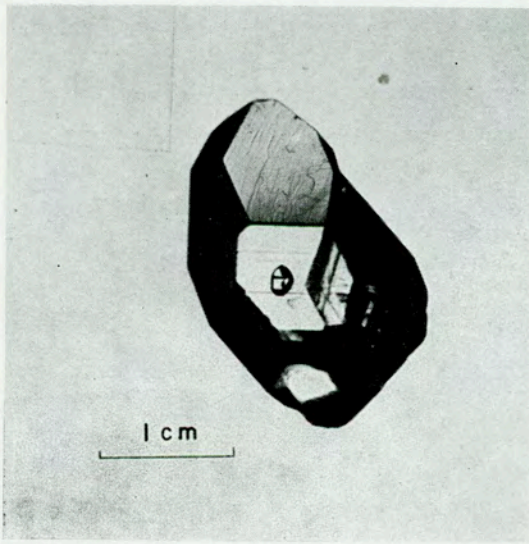


6

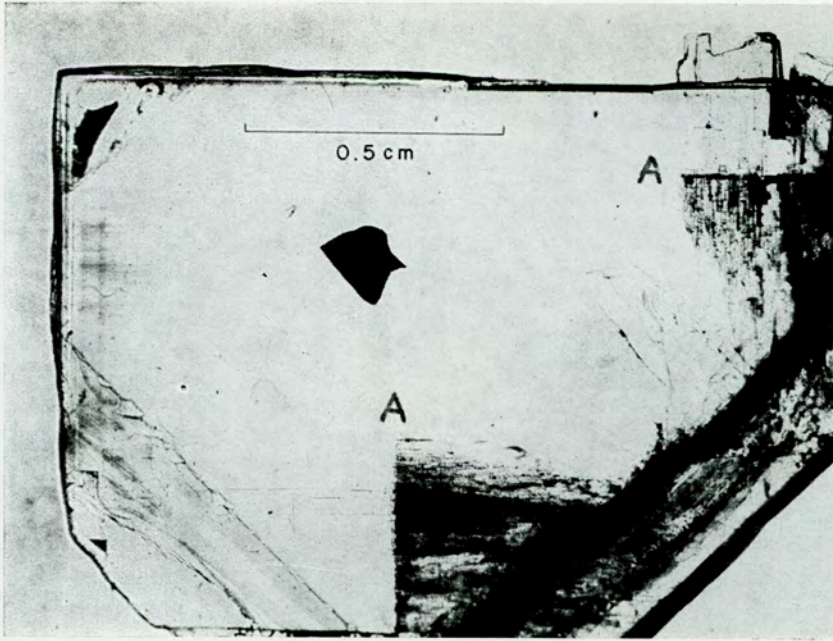


8

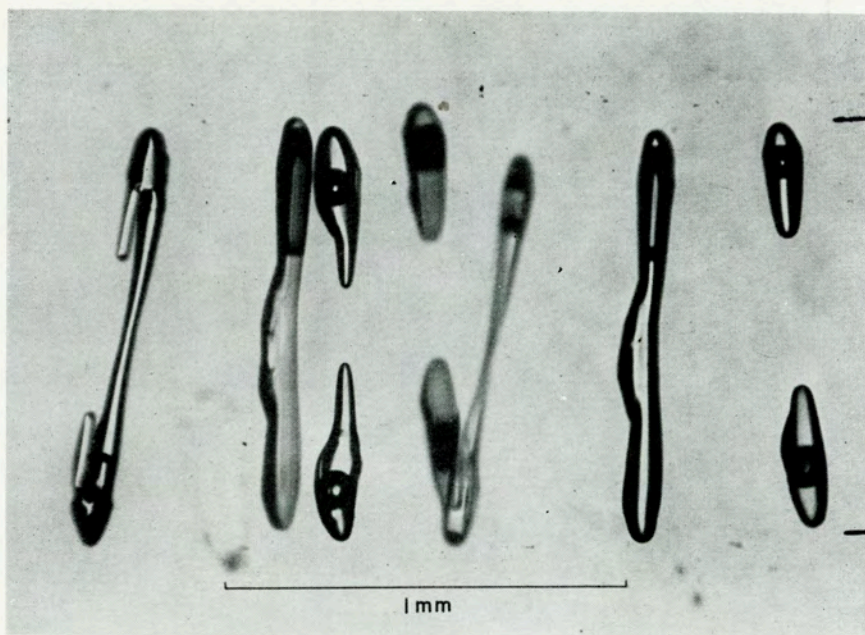




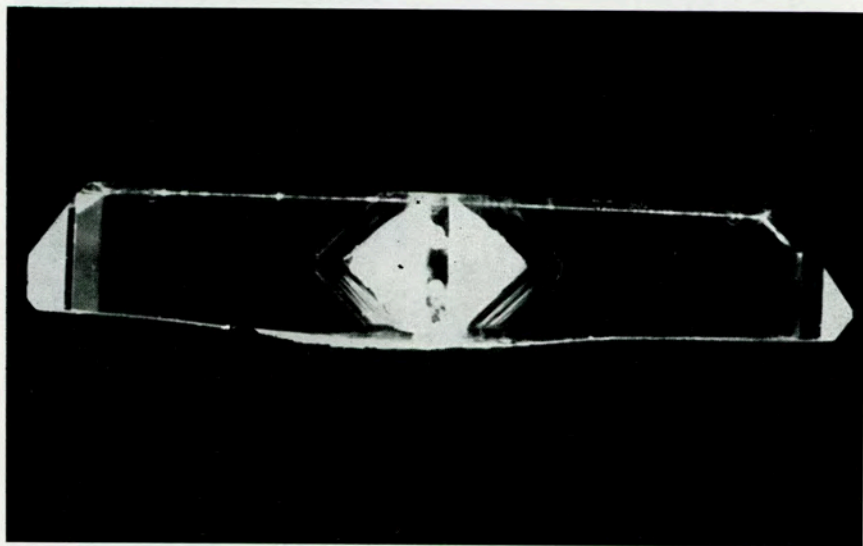
10



11



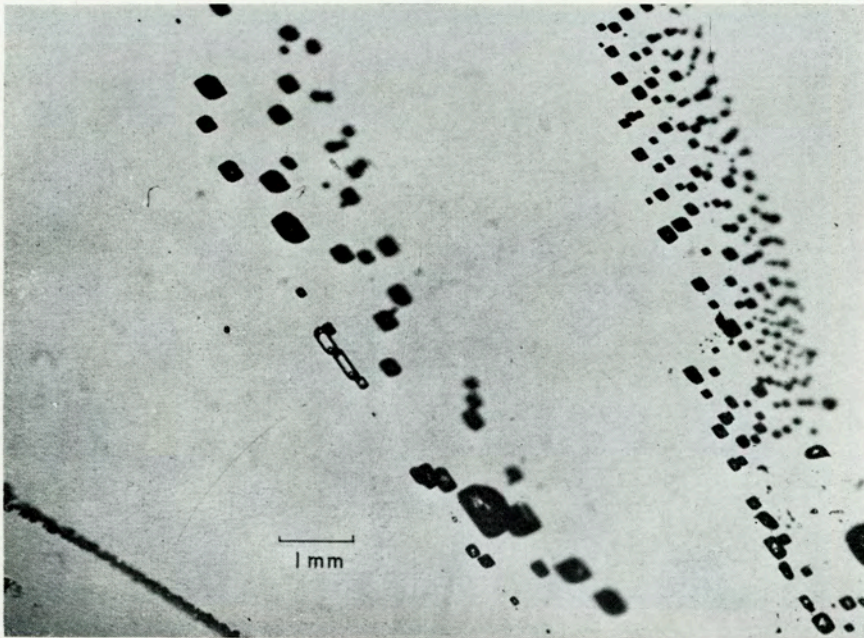
12



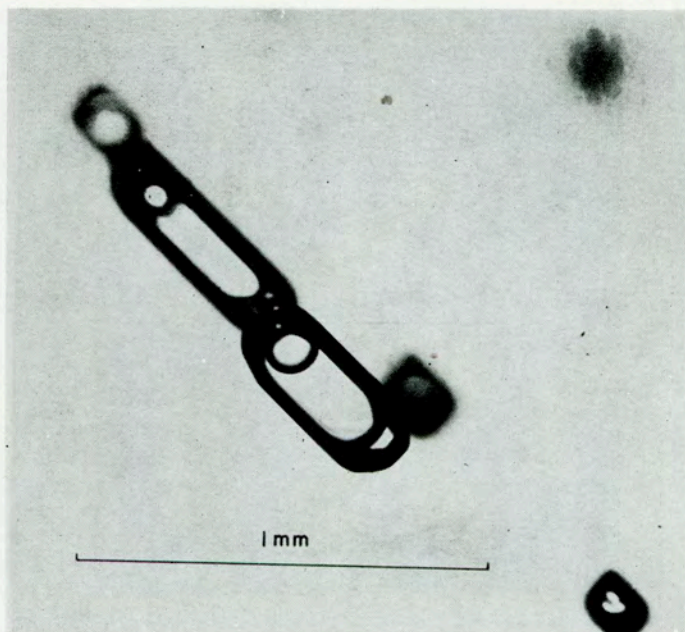
13



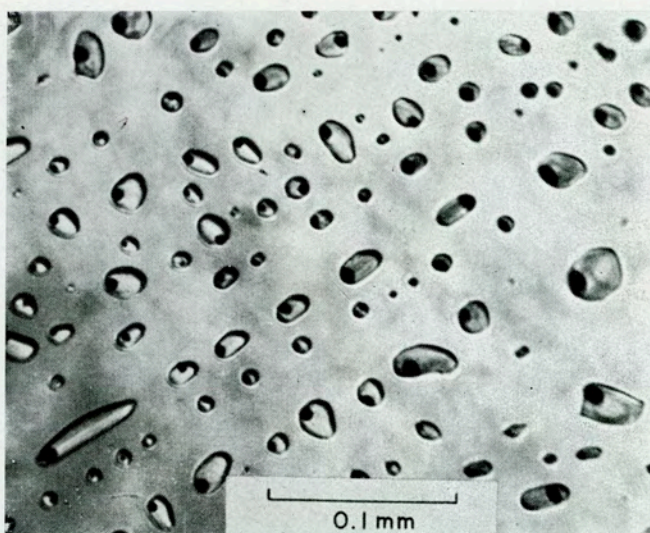
14



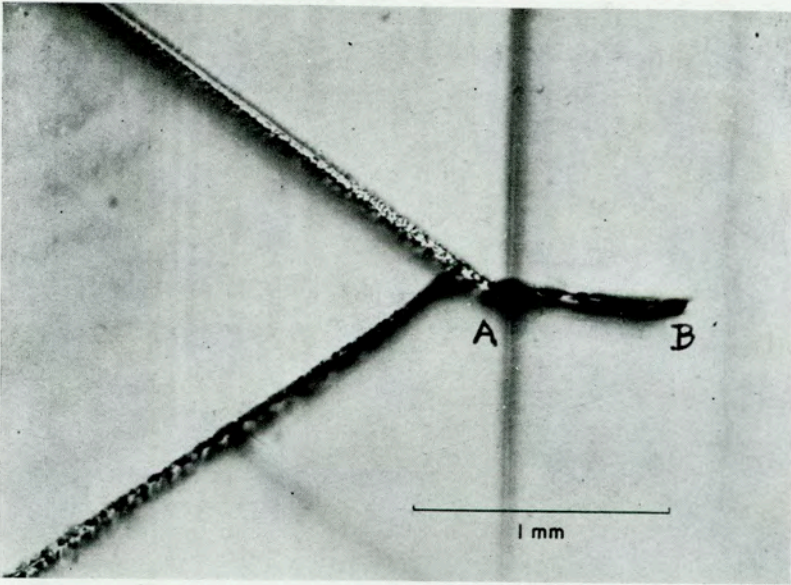
15



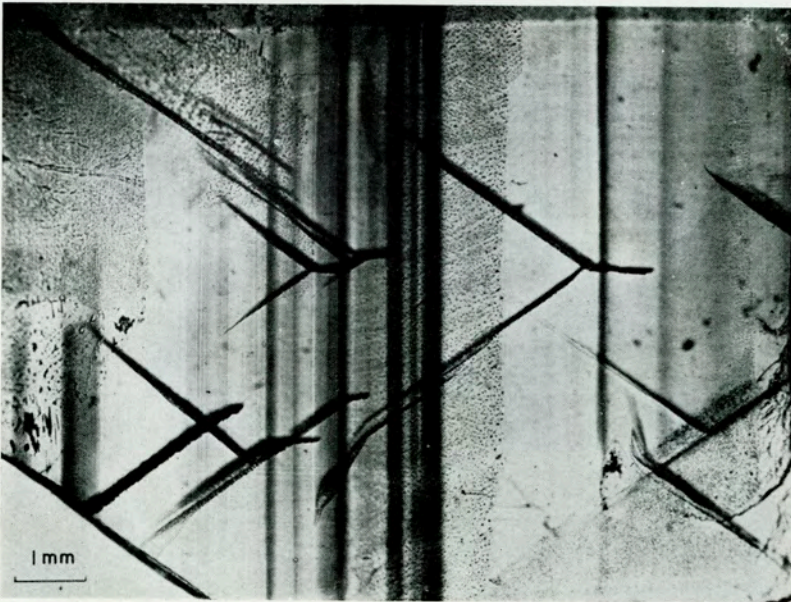
16



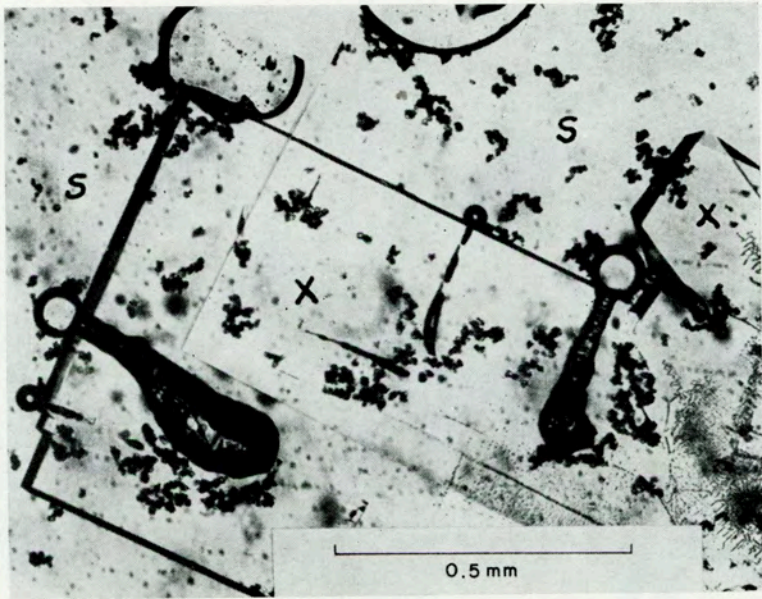
17



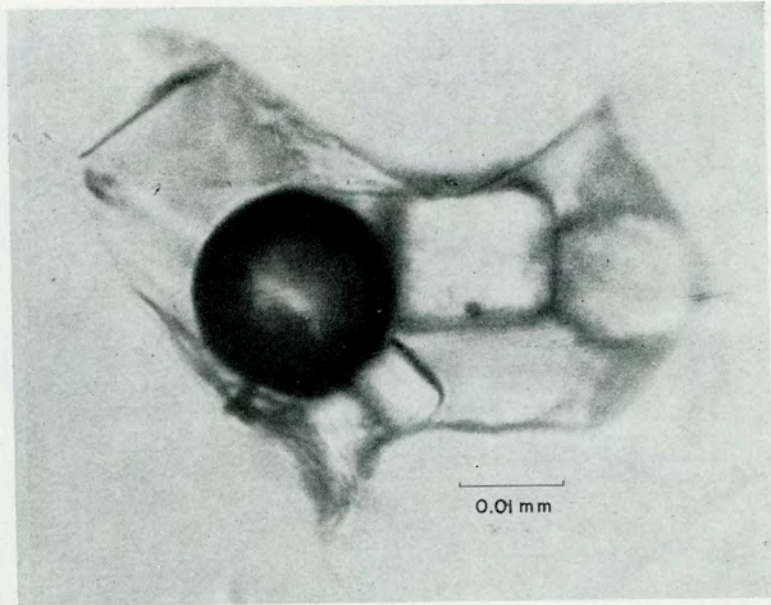
18



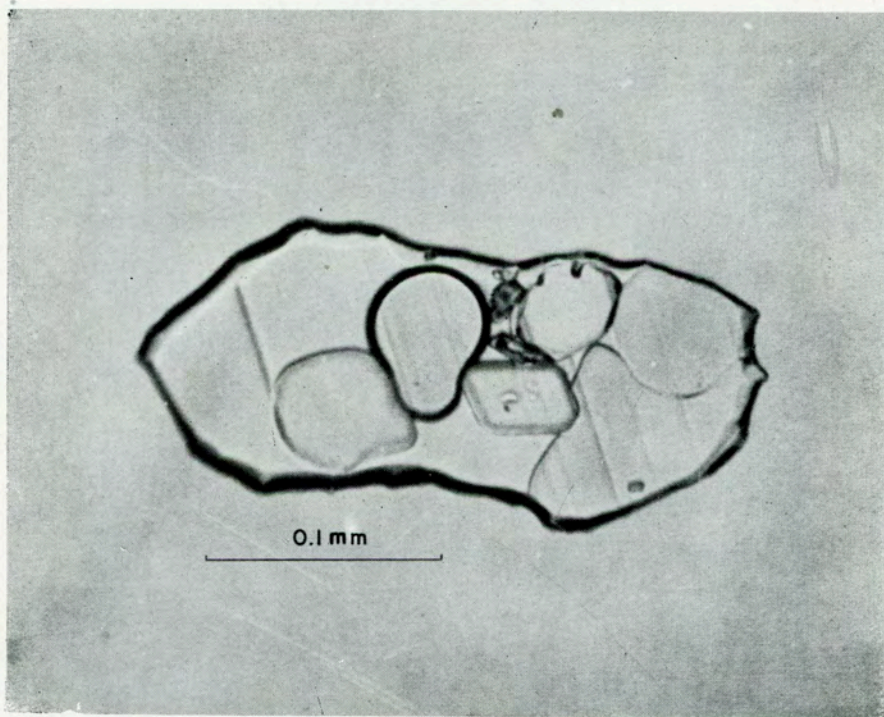
19



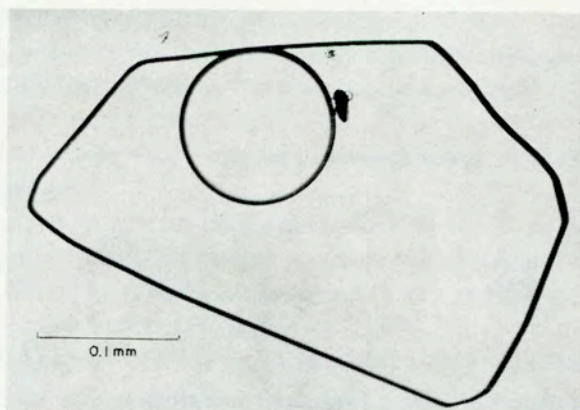
20



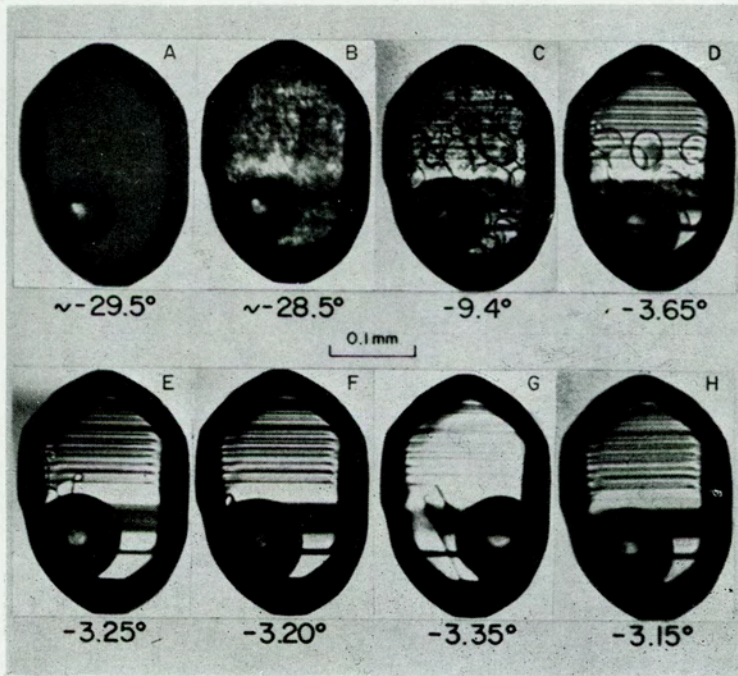
21



22



23



Сводный доклад
Comprehensive Report

**COMPREHENSIVE REPORT ON THE QUESTION "CRITERIA
SOLVING THE MANNER OF THE TRANSPORT OF METALS
IN ORE-BEARING SOLUTIONS AND COMMENTS
ON THE EXISTING VIEWS"**

JOSEF ČADEK - ZDENĚK JOHAN, CZECHOSLOVAKIA

СВОДНЫЙ ДОКЛАД ПО ВОПРОСУ „КРИТЕРИИ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ
РЕШАТЬ ВОПРОСЫ ПЕРЕНОСА МЕТАЛЛОВ РУДОНОСНЫМИ
РАСТВОРАМИ, И ЗАМЕЧАНИЯ ПО СУЩЕСТВУЮЩИМ ВЗГЛЯДАМ

ИОСИФ ЧАДЕК - ЗДЕНЕК ЙОГАН, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

The purpose of this paper is to present a review of opinions on the transport of metals in liquid and gaseous ore-bearing solutions. We do not intend to discuss the questions of the origin of ore components, their transition into the solution and the problem of precipitation. We shall concentrate our attention mainly to the problems of migration of ore constituents in ore-bearing solutions, as determined by question 2.

This paper will review the contributions published in the pre-Symposium Volume, other papers will be referred to only exceptionally.

In the pre-Symposium Volume there are 24 contributions dealing with "Criteria solving the manner of the manner of the transport of metals in ore-bearing solutions and comments on the existing views".

The papers may be divided according to the manner of investigation into the following four groups:

The first group may contain the papers based on the geological-mineralogical data obtained by the study of respective ore deposits. These are the contributions by Bogdanov - Kuttyrev (1963), Govorov - Stunzhas (1963), Itsikson (1963), Johan (1963), Kormilitsyn (1963), Mrňa (1963), Pavlov (1963), Sawkins - Huebner (1963), Sazonov (1963) and Takahashi - Myers (1963).

The works of the second group are those dealing with direct study of ore-bearing fluids. The results of the study of gaseous and liquid inclusions are given in the papers by Fedorchuk (1963), Sawkins - Huebner (1963), Sazonov (1963). The studies of recent warm springs are reported in the paper by Čadek - Malkovský (1963).

The third group includes the papers based on physico-chemical assumptions applied to geologic-mineralogic relations. This group is represented by the works of Barnes (1963), Belevcev (1963), Boyle (1963), Ganeev (1963), Gundlach (1963), Korzhinskii (1963), Krauskopf (1963) and Laffitte (1963).

The fourth group of papers presents the results of experimental work. The works of this kind are those by Bodine - Holland - Borcsik (1963), Holland - Borcsik (1963), Pulchart (1963) and Zharikov (1963).

The works of all groups give a great quantity of important ideas, assumptions and opinions concerning the question determined. Besides this, they contain numerous other data and ideas which we cannot discuss here due to lack of space.

In the papers the transport of ore constituents is mainly discussed under the assumption that the ore-bearing solution is gaseous or liquid.

We shall at first give the review of papers dealing with the transport in gaseous phase. The gaseous transport is, however, not given in contradiction to transport by means of liquid fluid. Both Krauskopf (1963) and Gundlach (1963), who discuss the gaseous transport, consider it to be the incipient and transitional stage, which is followed by a liquid stage.

On the basis of theoretical studies of gaseous systems, which are similar by their composition to volcanic gases, Krauskopf (1963) gives the variations of partial pressure of metal constituents in dependence on partial pressure of oxygen. He emphasizes that there is no close relationship between partial pressures of metals, and mineral associations may be expected because of more complicated transport of metals. Similarity in the behaviour of several pairs of elements suggests that transport by means of gas may play an important part in the origin of some mineral associations. According to Krauskopf (1963) the existence of metals in the form of simple volatile compounds, especially chlorides in the gaseous phase at high temperatures is most probable.

Beus (1963) assumes, however, that in the gaseous phase - especially in the compressed supercritical solution - besides simple compounds also complicated complex compounds may exist. The existence of complicated metal compounds has no basic influence on the potential possibility of transport in the gaseous form.

Gundlach (1963) considers the "transport reactions" to be of great importance; these reactions facilitate the formation of volatile compounds of some elements. Proper transport may take place also in a flow of water vapour or of other gases.

Takahashi and Myers (1963) make assumptions about the composition of the ore-bearing fluid starting from phase relations. The authors discuss the composition of the ore-bearing fluid on the basis of a study of complicated paragenesis in the locality Franklin and Sterling Hill (U.S.A.) and on the basis of thermochemical data. They arrived at the conclusion that the ore-bearing fluid at supercritical temperatures and pressures could be composed of either CO₂ without water or of water with little content of CO₂. The paper illustrates the compatibility of application of the method of phase relations to gaseous systems.

The prevailing number of contributions deal with the transport of metals by means of liquid fluids in aqueous solutions. The authors prefer the metal transport in the form of complexes. This concerns not only the transport of base metals usually discussed, i.e. Pb, Zn, Cu, Ag, but also the transport of Be, Fe, alkalies, U, Th etc.

Barnes (1963) gives a hypothesis about the transport of metals by means of bisulphidic complexes in neutral to weakly alkaline solutions. The experiments carried out by Barnes (1960), Anderson (1962), Hemley (1953), OIshanskii - Ivanenko (1958) confirm the high solubility of zinc, lead, mercury, silver, and copper in bisulphidic solutions, which is sufficient for the explanation of transport of these metals by means of aqueous solutions. Along with this the stability of complexes of those metals at high temperatures was proved. The high solubility of metals in bisulphidic solutions is a serious argument for the acceptance of this hypothesis. It is also confirmed by the coincidence of a series of complex stabilities with generally manifested regularities of the zoning of ore deposits. It seems, however, that this hypothesis does not solve all problems concerning metal transport.

No conditions of transport of iron and nickel in bisulphidic solutions have been found so far.

Barnes (1963) discusses on the basis of general paragenetic relations the question of pH values of the ore-bearing fluid for epi- and telethermal solutions. From the numerous criteria supplied by the author we mention the presence of carbonates and barite, the absence of native sulphur and the mineral transitions in the series kaolinite-sericite-potassic feldspar. If it is accepted that the transport of metals takes place by bisulphidic complexes, it is necessary to assume also the range of pH given by Barnes (1963) (neutral to medium alkaline), presumably for the whole time span of the existence of a liquid ore-bearing fluid. This opinion modifies the common views supposing a continuous change of acidity of solutions in the course of their migration. Gundlach (1963) assumes that during the transition of a gaseous ore-bearing fluid to liquid, the originating ore-bearing solution is at first acidic and during the mesothermal phase it is neutralized or alkalized. The qualitative evaluation of the transport of metals is given by Gundlach (1963), especially in dependence on the pH. The author summarizes that practically each element may exist in a soluble form in any pH range. Even if the possibility of metal transport in the form of simple or hydrated ions is admitted, the author supposes that the forming of complexes in aqueous solutions is the only possible explanation for the precipitation of a considerable amount of metal from an acceptable volume of solution.

The importance of complexes for transport and precipitation of metals is emphasized in the paper by Ganeev (1963). Ganeev draws attention to the existence of complicated mixed mono- and multi-nuclear complexes and to the basic relations between their concentration and the composition of solutions. The work is based on the recent physico-chemical studies of aqueous solutions.

Transport of metals in the form of complexes is discussed also by other authors. Gurulev (1963) mentions the works by Krauskopf (1958) and Shcherbina

(1956) about the possibilities of transport of lead and zinc in the form of well-soluble hydrocomplexes. Transport of beryllium by complexes under alkalic conditions is reported by Govorov - Stunzhas (1963). On the basis of experimental studies they assume that beryllium is transported by alkalic solutions in the form of complicated fluorcarbonateberyllates of potassium which are stable also at high temperatures.

Transport of iron by means of postmagmatic solutions associated with gabbro intrusions is according to Pavlov (1963) enabled by the forming of complexes of chlorine with iron in the presence of sodium.

In contrast to this, Čadek - Malkovský (1963) starting from studies of recent warm springs in the area of Teplice Spa in Bohemia suppose that the transport of simple or hydrated metal and fluorine ions took place. This mode of transport may be according to the authors important especially in those cases when the total concentration of solutions (especially of sulphide and some other ions) is very low. In addition to this example the conditions are presumably similar also in surface waters from which synsedimentary deposits of Cu, Pb, Zn originate, or during separated transport of metals and sulphur.

The ideas of separated transport, however, as presented during recent years by Ingerson (1954), Germanov (1961) and Lovering (1961) are not discussed in the contributions.

In the past years the transport of metals by means of colloidal solutions — according to Lindgren (1933) and other workers — was considered to be rather important. In the works presented at this Symposium colloidal transport is paid only very little attention. Only Kormilitsyn (1963), Johan (1963) and Jarchovský (1963) assume the transport of metal constituents by colloidal solutions, starting from textural and structural features of the hydrothermal products. Nevertheless, they do not present a more detailed discussion of this form of transport.

Korzhinskii (1963) deals with chemical composition of the development of the ore-bearing fluid. The author considers the filtration effect to be decisive for the rate of transport of components. In the course of this process the originating acidic wave, which is followed by the wave of basic components, may play an important part in the formation of ore deposits. The filtration effect has been experimentally proved by Zharikov (1963). Korzhinskii (1963) considers also the mutual action of acids and bases to be considerably important; this interaction manifests itself in the fact that during the increase of basicity of the solution the activity coefficients of bases increase and those of acids decrease. Furthermore, in this work the relation between the alkalinity of solutions and partial pressure of oxygen is studied, which may be of importance for the study of pH and redox-potential of the ore-bearing fluid.

New evidence about the chemical composition of ore-bearing solutions are supplied by the study of fluid inclusions. Sawkins - Huebner (1963) emphasize above all considerable variability in the total concentration of the solutions. Sazonov (1963) distinguished several types of gaseous and liquid solutions different in their

composition, associated with various stages of the hydrothermal process. The author studied the changes of the composition of respective constituents and pH during one stage of the ore-forming process. The composition of inclusions from mercury-antimony deposits was studied by Fedorchuk (1963). According to the composition of the inclusions the author assumes weakly acidic to weakly alkalic reaction for this type of deposits of sodium-bicarbonate solutions.

The possible character of ore-bearing fluid may be derived from the behaviour of vein minerals which commonly accompany the ores. Holland - Borcsik (1963) deal with the experimental study of the system $\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ in a wide range of pressure and temperature.

Holland (1956) made a proposal to use minor and trace elements for the study of the ore-bearing fluid. The contribution by Bodine - Holland - Borcsik (1963) gives the first experimental attempts in this direction. The distribution of strontium and manganese as trace admixtures between the solid calcite phase and solution was studied. The works of this kind may fruitfully help in the knowledge of regularities governing the occurrence of trace elements in the constituents, studied hitherto on the basis of empirical data only.

In accordance with the scope of the question in the contributions little attention was paid to the changes of pressure and temperature during the ore-forming process. Laffitte (1963) arrived at the conclusion that the importance of pressure is being underestimated when compared with temperature. This statement is confirmed by a theoretical study of silica solubility in a wide range of PT-conditions also in the supercritical region.

In all of the discussed contributions the movement of the ore-bearing fluids is considered to be an active factor of transport. The reasons of the movement of the ore-bearing fluid are discussed by Belevcev (1963). He assumes that the movement could be caused by the difference in pressure in various places of the earth's crust. The transport is discussed in a completely different way by Boyle (1963). He assumes the diffusion of ions, atoms and molecules in gaseous, liquid or solid, stationary or nearly stationary fluid. The transport of metals in which the role of the active agent is played by diffusion is supported by the opinion that the sources of various constituents are not the magmatic processes but the enclosing rocks. This conception which is illustrated by numerous evidence is considerably different from that of most other authors. Nevertheless, some authors draw attention also to the cases when ore deposits or some constituents of the hydrothermal fluids are not genetically associated with magmatic processes. This concerns the papers by Itsikson (1963), Bogdanov - Kuttyrev (1963) and Čadek - Malkovský (1963).

To sum up briefly the most important ideas:

Gaseous transport is in the contributions considered to be a part of the whole ore-forming process and of great importance, too.

The chemical composition of the ore-bearing fluid is assumed to be very important during the transport of components, especially if compared with PT-conditions.

pH is recently also discussed very much. The hypothesis about the advancing acid wave and about the acid-base differentiation completes the assumed development of the fluid from acidic to alkalic.

The proper transport of metals is mostly supposed to take place in the form of complexes. Transport of metals, especially of Pb, Zn, Cu, Hg, Ag in the bisulphidic solutions needs inevitably neutral to moderately alkalic environment. Besides the mentioned bisulphidic complexes, which are probably very important, other types of complexes are proposed for these and other metals. Only little attention is paid to other forms of transport — transport in the form of simple ions and the transport by colloidal solutions.

*Institute for Ore Investigation
Prague*

*Geological Survey
of Czechoslovakia
Prague*

References

- Anderson, G. M. (1962): The solubility of PbS in H₂S-water solutions. — *Econ. Geol.* 57, 809–828.
- Barnes, H. L. (1960): Sphalerite solubilities in sulfide solutions, — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 71, 1821.
- (1963): Chemistry of ore transport in epithermal and telethermal deposits. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 369–373.
- Bodine, M. W., Jr. - Holland, H. D. - Borcsik, M. (1963): Coprecipitation of manganese and strontium with calcite. — *Probl. Postmagm. Dep. Suppl. Vol.*, 49–57.
- Bogdanov, Yu. V. - Kutuyev, E. I. [Богданов, Ю. В. - Кутырев, Э. И.] (1963): Условия образования жил альпийского типа в меденосной толще Удоканского месторождения (северо-восточное Забайкалье). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 374–377. (Conditions of the formation of Alpine-type veins in the copper-bearing beds of the Udokan deposit [north-eastern Transbaikalia]. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Boyle, R. W. (1963): Diffusion in vein genesis. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 377–383.
- Čadek, J. - Malkovský, M. (1963): On some problems of metal transport and of deposition of ore-components at low temperature in the region of Teplice in northern Bohemia. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 384–390.
- Fedorchuk, V. P. [Федорчук, В. П.] (1963): Некоторые вопросы генезиса ртутно-сурьмяных месторождений. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 235–239. (Some problems of the origin of mercury-antimony deposits. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Ganeev, I. G. [Ганеев, И. Г.] (1963): О возможном переносе вещества в форме сложных комплексных соединений. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 391–395. (On the possible transport of substances in the form of complicated complex compounds. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Germanov, A. I. [Германов, А. И.] (1961): Роль органического вещества в образовании гидротермальных сульфидных месторождений. — *Изв. Высш. учебн. завед. (геол. и разв.)* № 8, 60. (The role of organic matter in the formation of hydrothermal sulphidic ore deposits. — *Izv. vyssh., uch. Zaved. [Geol. i Razv.]*)
- Govorov, I. N. - Stunzhas, A. A. [Говоров, И. Н. - Стунжас, А. А.] (1963): Формы переноса бериллия и зональность его месторождений при щелочном метасоматозе. —

- Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 396—401. (The manner of the transport of beryllium and zoning of its deposits in the course of alkaline metasomatism. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Gundlach, H. (1963): Chemische Aspekte des Transportes von Metallen in hydrothermalen Lösungen. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 402—409.
- Gurulev, S. A. [Гурулев, С. А.] (1963): О причинах возникновения зональности рудных месторождений (на примерах свинцово-цинковых месторождений). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 160—162. (Causes of the origin of zoning in ore deposits (on the example of lead-zinc deposits). — Probl. Postmagm. Dep.)
- Hemley, J. J. (1953): A study of lead sulfide solubility and its relation to ore deposition. — Econ. Geol. 48, 113—138.
- Holland, H. D. - Borešik, M. (1963): On the solution of calcite and the deposition of calcite from hydrothermal solutions. — Probl. Postmagm. Dep. Suppl. Vol., 58—63.
- Ingerson E. (1954): Nature of the ore-forming fluids at various stages — a suggested approach. — Econ. Geol., 49, 727—733.
- Itsikson, G. V. [Ициксон, Г. В.] (1963): Влияние химически контрастных вмещающих пород на эволюцию взаимодействующего с ними рудоносного раствора. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 286—292. (Source of alkaline metals in the course of development of tin-bearing deposits of sulphide-cassiterite formation. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Jarchovský, T. (1963): Das Gefüge der Erzgänge als Kriterium zur Unterscheidung des kolloiden Charakters von Erzlösungen. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 417—419.
- Johan, Z. (1963): Die Applikation einiger Beziehungen des Cu—As-Phasensystems zur Genesis der Kupferarseniden von der Lagerstätte Černý důl. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 420—424.
- Kormilitsyn, V. S. [Кормилицын, В. С.] (1963): О явлениях сепарации и пластической деформации минерального вещества в период формирования рудных тел. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 425—428. (On the phenomena of separation and plastic deformation of mineral substance in the process of ore-bodies formation. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Korzhinskii, D. S. [Коржинский, Д. С.] (1963): Гипотеза опережающей волны кислотности в постмагматических растворах. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 429—433. (Hypothesis of the advancing wave of acidic components in postmagmatic solutions. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Krauskopf, K. B. [Краускопф, К. Б.] (1958): Осадочные месторождения редких металлов. — Сб. „Пробл. рудн. месторожд.“ Москва. (Sedimentary deposits of rare metals. — Sbor. “Problems of ore deposits”. Moscow.)
- (1963): Relation of volatilities to ore-metal associations. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 434—437.
- Laffitte, P. (1963): Mécanisme et durée de la formation des dépôts filoniens (Régime thermique — role de la pression — le coefficient de diffusion thermique en géochronologie). — Probl. Postmagm. Dep. 1, 438—445.
- Lindgren, W. (1933): Mineral deposits. New York, London.
- Lovering, T. S. (1961): Sulfide ores formed from sulfide-deficient solutions. — Econ. Geol., 56, 1, 68.
- Mrňa, F. [Мрня, Ф.] (1963): К вопросу генезиса рудных жил в Яхимове (Рудные горы, Чехословакия). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 446—449. (On the genesis of ore veins in Jáchymov [Krušné hory Mts., Czechoslovakia]. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Oľshanskii, Ya. I. - Ivanenko, V. V. [Ольшанский, Я. И. - Иваненко, В. В.] (1958): Механизм переноса веществ при образовании гидротермальных месторождений сульфидов. — Тр. Инст. геол. Акад. наук СССР, № 6, 1. (The mechanism of transport of substances in the formation of hydrothermal sulphidic ore deposits. — Tr. Inst. Geol. Akad. nauk USSR.)

- Pavlov, D. I. [Павлов, Д. И.] (1963): Хлор, натрий и железо в постагматических растворах габбровой интрузии Анзасского магматитового месторождения. — Сб. „Пробл. постагм. рудообр.“ 1, 450—453. (Chlorine, sodium and iron in postmagmatic solutions of the gabbroic intrusion in the Anzas magnetite deposit. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Pulchart, M. (1963): Beitrag der experimentellen Mineralogie zum Studium des Charakters von erzführenden Lösungen. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 454—455.
- Sawkins, F. J. - Huebner, J. S. (1963): Postmagmatic ore deposition in the light of fluid inclusion studies Providencia Mine, Zacatecas, Mexico. — *Probl. Postmagm. Dep. Suppl. Vol.*, 64—73.
- Sazonov, V. D. [Сазонов, В. Д.] (1963): Некоторые физико-химические свойства гипогенных минералообразующих растворов на примере Курусайского рудного поля. — Сб. „Пробл. постагм. рудообр.“ 1, 456—458. (Some physico-chemical properties of hypogene mineralizing solutions as shown by the Kurusai ore field. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Shcherbina, V. V. [Щербина, В. В.] (1956): Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. — Сб. „Вопросы геохимии и минералогии“, Москва. (The forms of transport of chemical elements in the mineral-forming and conditions of their concentration. — *Sbor. "Problems of geochemistry and mineralogy"*.)
- Takahashi, T. - Myers, C. E. (1963): Nature of ore-forming fluid for the Franklin and Sterling Hill deposits in New Jersey, U.S.A. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 459—465.
- Zharikov, V. A. [Жариков, В. А.] (1963): Экспериментальное исследование кислотно-основного фильтрационного эффекта. — Сб. „Пробл. постагм. рудообр.“ 1, 466—471. (Experimental investigation of the acid-base filtration effect. — *Probl. Postmagm. Dep.*)

**НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ
КВАРЦЕВО-ЗОЛОТОРУДНЫХ ЖИЛ**

С. Т. БАДАЛОВ, СССР

**SOME CONSIDERATIONS ON THE GENESIS OF GOLD-BEARING
QUARTZ VEINS**

S. T. BADALOV, U.S.S.R.

В последние годы в опубликованной литературе появляется много работ, посвященных учету активной роли вмещающих пород в качестве источника рудных компонентов при образовании различных типов эндогенных месторождений.

Из них особо следует отметить работы Беуса (1963), Воларовича (1963), Саукова (1960), Слободского (1963), Уклонского (1955), а также доклады некоторых участников настоящего Симпозиума, опубликованные в 1-ом томе: Бойля, Гундлах, Ициксон, Коржинского, Казицына, Рундквиста, Богданова и Кутырева и других.

По Бойлю возникновение подобных перемещенных месторождений контролируется зонами пониженного давления, степенью мобилизации компонентов вмещающих пород, а также первичной обогащенностью их этими компонентами.

На Симпозиуме наиболее интересными по данному вопросу были выступления Коржинского и Шнейдер-Щербини.

Переходя к вопросу о генезисе некоторых жильных кварцеворудных тел следует отметить, что в природных условиях все случаи концентрации полезных ископаемых по их источнику могут быть подразделены на 3 группы: 1. первичные в самой породе или автохтонные по Шнейдер-Щербине; 2. вторичные или перемещенные (по Уклонскому 1955) — как результат различных предшествующих процессов изменений вмещающих пород и руд и 3. собственно эндогенные или аллохтонные по Шнейдер-Щербине.

В настоящем сообщении приводятся некоторые соображения в пользу перемещенного или вторичного характера концентрации золота в мощных кварцевых жилах, известных в пределах Средней Азии.

При этом мы стремились оценивать все факторы, влиявшие на образование

кварцево-золоторудных жил „с мерой и весом“ (по С. С. Смирнову), а также пытались провести их рассмотрение исходя из взаимосвязанности всех процессов предшествующих и сопровождающих их возникновение.

Ниже, в очень кратком изложении, приводятся наиболее важные факторы, характеризующие процесс образования кварцево-золоторудных жил:

1. Отношение объемов измененных пород к масштабам жильных тел. Как по литературным данным, так и по нашим наблюдениям обычно это отношение находится в пределах от 30 : 1 до 100 : 1. Оно зависит от первичного состава пород, интенсивности их изменения и глубины становления всей системы в целом.

2. В самих кварцевых жилах существуют определенные оптимальные соотношения раннего кварца, обычно очень бедного золотом (в пределах до 1—2 г/т), к кварцу более позднему, носителю резко повышенных содержаний золота. Как правило, количество раннего кварца составляет более 90% от общей массы всего кварца.

Промышленные концентрации золота приурочиваются к участкам, обогащенным поздним кварцем, цементирующим ранний кварц и замещающим боковые породы. Последним обусловлены случаи высоких содержаний золота в зальбандах бедных золотом кварцевых жил.

3. Одной из причин гнездового (кустового) характера распределения высоких содержаний золота в пределах жильных тел является, по нашему мнению, влияние силы кристаллизации кремнезема на возникновение трещиноватости в отдельных участках зальбандов мощных жильных тел. При этом, как правило, трещиноватость возникает после кристаллизации подавляющей массы кремнезема. Данный фактор до сих пор не учитывался, хотя его значение в этих процессах вполне допустимо.

Примерно аналогичную роль играет, отмечавшаяся нами ранее (Бадалов 1955) массовая гидратация жильного ангидрита, приводящая к возникновению мелкой трещиноватости вмещающих пород до глубин 500 м.

4. Масштаб трещинообразования в момент кристаллизации позднего кварца полностью соответствует объему кристаллизующегося золоторудного кварца, образующего линзовидные тела, приуроченные к неровностям поверхности контакта жилы с породой. Локальный характер нахождения золоторудного кварца свидетельствует о локальных причинах возникновения трещин. Нередко отдельные гнезда с кварцем (золотоносные) совершенно изолированы от подобных же гнезд, расположенных в этой же жиле.

5. Ранний и поздний кварц отложились из единого раствора, т. е. образование золоторудного (позднего) кварца является результатом (или следствием) кристаллизации основной массы кремнезема. Из этого вытекает, что промышленные концентрации золота возможны, как правило, в наиболее мощных и протяженных жилах, тогда как более мелкие жилы практического интереса обычно не имеют. При этом, следует полагать, что все жилы рудного поля представляли

собой единую систему, в которой среднее содержание золота в раннем кварце примерно одинаковое, а наибольшие количества золоторудного кварца естественно тяготеют к максимальным количествам раннего кварца. В связи с этим в кварцево-золоторудных месторождениях подобного типа промышленными обычно являются лишь отдельные, наиболее мощные жилы, составляющие, чаще всего, незначительный процент от общего числа жил (2–3 из 40 жил по Воляровичу или 5–6 из 140 в одном из районов Средней Азии).

6. Перспективность жильных тел на глубину находится в прямой зависимости от мощности жил и их протяженности. Обычно наиболее протяженные жилы (от 1 км до десятков км) являются промышленными на глубину до 1 км, тогда как жилы, имеющие небольшие размеры, очень часто с глубиной быстро выклиниваются. Наблюдается зональность в распределении золота: с глубиной обычно падает его содержание и соответственно уменьшается его размерность.

7. Активная роль вмещающих пород нередко выражается в первичной их золотоносности, создавшей при процессах изменений пород условия для концентрации золота. В случае обычных содержаний золота в породах необходимы более значительные по масштабам изменения вмещающих пород.

8. Все процессы, предшествующие образованию кварцево-золоторудных жил, протекают, как правило, с выносом из пород щелочей и кремнезема. Несомненно, что вместе с кремнеземом из породы извлекались и рудные компоненты (в том числе и золото).

Кристаллизация кремнезема увеличивала содержание щелочей в растворе, что в свою очередь отражалось на резком повышении окислительного потенциала среды. Кристаллизация кремнезема вероятно протекала одновременно во всем объеме из первичного метакolloидного состояния. По этой причине в мощных участках жил отсутствуют какие-либо признаки зонального строения; кварц имеет массивную текстуру. Очевидно кристаллизация вещества в жильной системе начинается с более глубоких частей, откуда содержание золота к близповерхностным участкам увеличивается за счет кристаллизации огромных масс кремнезема и отгонки золота к остаточным порциям кремнезема, которые иногда обособляются в самостоятельные жильные образования или метасоматические тела. Об этом свидетельствует почти одинаковая пробоность золота в раннем и позднем кварце, а также большое сходство кварцев между собой.

9. Увеличение содержания щелочей в растворе к концу процесса кристаллизации кремнезема (в растворе кремнезем, вероятнее всего, находился в форме метасиликата натрия — наиболее растворимого соединения) приводило к выпадению таких минералов, как гематит, барит и алунит, образующихся в резко окислительной обстановке. Указанные минералы нередко являются типичными для подобных кварцево-золоторудных жил. Одной из причин повышения окислительного потенциала в щелочной среде является переход гидроксила в воду, сопровождающийся выделением кислорода (Уклонский 1953, Бадалов 1960, Коржинский 1963).

10. Сульфиды, образующиеся в кварцево-золоторудных жилах при выпадении золота играют осаждающую роль.

Отношение количества сульфидов к золоту в них составляет обычно более 1000. В связи с этим абсолютное содержание сульфидов в жилах не имеет прямого отношения к их золотоносности, и следовательно не может служить критерием классификации золоторудных месторождений.

В заключение отметим, что для кварцево-золоторудных жил перемещенного типа (вторичных по концентрации) наиболее характерными признаками являются:

1. благоприятные процессы изменений потенциально золотоносных вмещающих пород, их значительные масштабы и щелочной метасоматоз;

2. наличие значительных масс раннего жильного массивного кварца, обычно бедного по содержанию золота (около 1 г/т);

3. присутствие более позднего кварца, являющегося основным носителем промышленных содержаний золота. Следует учитывать при этом, что основная масса золота (по запасам) в рассеянном состоянии находится в раннем кварце, тогда как неравномерно распределенный золотоносный поздний кварц с высоким содержанием золота составляет лишь небольшую часть от общего количества кварца в месторождении.

*Институт геологии АН УзССР
Ташкент*

Литература

- Бадалов, С. Т. (1955): Новые данные о гидротермальном ангидрите из Средней Азии. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 1.
- (1960): О сульфатах в рудах эндогенных месторождений. — Геол. рудн. месторожд., № 2.
- Беус, А. А. - Северов, Э. А. - Ситнин, А. А. - Субботин, К. Д. (1963): Альбитизированные и грейзенизированные граниты. — Изд. Акад. наук СССР, Москва.
- Богданов, Ю. В. - Кутырев, Э. И. (1963): Условия образования жил альпийского типа в меденосной толще Удоканского месторождения (северо-восточное Забайкалье). — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 374—376.
- Воларович, Г. П. (1963): Типы эндогенных месторождений золота Дальнего Востока. — Труды ЦНИГРИ, вып. 52.
- Ициксон, Г. В. (1963): Влияние химически контрастных вмещающих пород на эволюцию взаимодействующего с ними рудоносного раствора. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 286—292.
- Казицын, Ю. В. (1963): Метасоматическое рудообразование в рудных жилах и околорудных измененных породах. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 560—566.
- Коржинский, Д. С. (1963): Гипотеза опережающей волны кислотности в постмагматических растворах. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 429—433.
- Рундквист, Д. В. (1963): О влиянии химического состава вмещающих и подстилающих пород на развитие эндогенной минерализации. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 584—588.

- Сауков, А. А. (1960): Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях. — Вопросы геохимии, II, вып. 46, Труды ИГЕМ.
- Слободской, Р. М. (1963): О мобилизации рудного вещества при процессах автометаморфизма гранитоидов. — Докл. Акад. наук СССР, 151, № 4.
- Уклонский, А. С. (1953): К вопросу о геохимии эндогенных месторождений железа. — Вопр. петрогр. и минерал., т. 1, Изд. Акад. наук СССР.
- (1955): О перемещенных минералах. — Изв. Акад. наук Уз. ССР, № 8.
- Boyle, R. W. (1963): Diffusion in vein genesis. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 377—383.
- Gundlach, H. (1963): Chemische Aspekte des Transportes von Metallen in hydrothermalen Lösungen. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 402—409.

ПРИЧИНЫ ДВИЖЕНИЯ РУДОНОСНЫХ РАСТВОРОВ

Я. Н. БЕЛЕВЦЕВ, СССР

CAUSES OF THE MOVEMENT OF ORE-BEARING SOLUTIONS

YA. N. BELEVCEV, U.S.S.R.

Рудоносными растворами в геологии принято считать такие естественные водные или газо-водные потоки в горных породах, которые содержат в своем составе различные металлы. Эти растворы имеют магматическое, гипергенное, метаморфическое происхождение или они сформировались за счет ресурсов глубинных подземных вод. На различных стадиях развития рудоносные растворы меняют свои свойства, в зависимости от термодинамических условий и химической активности растворенных веществ. Проходя через породы, растворы вступают с ними в химические взаимодействия, пополняются новыми компонентами и отдают находящиеся в растворенном состоянии металлы и другие элементы.

Вероятно допустить, что различного происхождения растворы в природных условиях могут смешиваться или приобретать сходный состав и свойства, вследствие чего при изучении месторождений часто бывает затруднительным определить его генетический тип.

Так в настоящее время являются общеизвестными источники термальных вод с значительной концентрацией растворенных компонентов, имеющие как гипергенное, так и вулканическое происхождение. Поэтому рудоносные гидротермальные растворы, обладающие температурами от 50–60 до 400°, образуются не только за счет магматической деятельности, но и возникают при метаморфизме или во время вулканических извержений, а также формируются из глубинных подземных вод благодаря химическим реакциям с породами.

Причины движения эндогенных рудоносных растворов в породах изучаются очень давно многими геологами — рудниками, однако, до настоящего времени не найдено однозначного решения этого сложного вопроса. Если о путях движения растворов мы все же без грубых ошибок можем судить по зональности минеральных образований, возникших в процессе рудообразования, то говорить о причинах движения рудоносных растворов мы обычно не имеем достаточного количества фактических материалов.

Если обратиться к теории гидротермального процесса рудообразования, то не найдется единого мнения о причинах подъема рудоносных гидротермальных растворов. Линдгрэн (1934) считает движущей силой непрерывное выделение газов, толкающих впереди себя столб раствора. Грейтон (1946)

усматривает причину подъема гидротермальных растворов во внешних силах: в обрушении свода и давлении столба выжимающих пород. Эммонс (1937) причину движения гидротермальных растворов видит в давлении пара, скапливающегося в вершине кристаллизующего батолита. Он считает это давление достаточным для образования трещин в затвердевшей кровле и выжимания металлоносных растворов из магм.

Все эти точки зрения отражают некоторые частные вопросы без учета всех сторон геологического процесса, частью которого является гидротермальное рудообразование.

Бетехтин (1955) причину движения гидротермальных растворов видит в возникновении разности давлений, которая в различных частях земной коры может быть вызвана многими причинами в зависимости от того, какие геологические движения совершаются в окружающей среде. Имеется в виду конкретная геологическая обстановка и те процессы, которые вызвали трещинообразование и перемещение растворов.

С позиции тектонофизики все горные породы в земной коре находятся под действием всестороннего или гидростатического давления и испытывают состояние временного равновесия или всестороннего сжатия. Тектонические силы, вызывающие движение пород, выражаются в наложении на всесторонне сжатое геологическое тело одного из простых напряжений — одноосное растяжение, сжатие или сдвиг, это выводит породу из равновесного состояния, она изгибается, течет или разрушается. Деформация породы естественно вызовет разность напряжений, возникнут зоны высокого давления и участки пород со снятыми напряжениями. При этом растворы, насыщающие породы, придут в движение, образуют потоки, которые нагнетаются в участки со снятым пониженным давлением. Растворы будут нагнетаться и отсасываться в места вакуумов, которые образуются в связи с открытием различных тектонических полостей.

Рудообразующие растворы, освобожденные из магматического очага или выжатые из пород при метаморфизме или образовавшиеся иным путем, будут перемещаться в породах или подниматься снизу вверх из области высоких давлений в участки с малыми давлениями.

Участки проницаемых пород, проводящие растворы, обычно возникают в породах периодически подвергшихся односторонним напряжениям, вызывающим непрерывные, во времени пульсирующие движения. Благодаря такому поочередному — пульсирующему движению пород в области складкообразования или глубинных разломов возникают условия проталкивания порций растворов через породы.

Изменение условий проницаемости и даже закупорки пород по пути движения растворов часто определяет направление движения, а также приводит к замедлениям и ускорениям течения растворов. Таким образом, рудные растворы приходят в движение вследствие возникновения различных тектонических

полей напряжения, которые в ходе процесса меняют свое положение в пространстве и во времени.

(а) Области выжимания возникают в тех местах, где внешние сжимающие усилия направлены перпендикулярно слоистости. Такие условия создаются при вертикальных напряжениях в ядрах складок или в местах касательных напряжений на крыльях складок.

В области выжимания господствуют сжимающие односторонние усилия, которые прежде всего будут вызывать отток рудных растворов в сторону меньших давлений.

(б) Области нагнетания возникают в местах с продольными растягивающими усилиями, располагающимися с выпуклой стороны пластов, образующих антиклинали, или при действии внешних сжимающих сил, направленных параллельно слоистости. К этим местам приурочено возникновение межслоевых трещин скалывания и отрыва, которые создают условия ослабленного давления. Особенно характерны зоны ослабленного давления для выпуклых и вогнутых частей складок с оптимальной трещиноватостью скалывания и отрыва. Зоны ослабленного давления являются весьма благоприятными для прохождения и накопления здесь рудных растворов, поступающих из участков выжимания.

Таким образом, в областях поперечного изгиба возникают зоны повышенной проницаемости, благодаря снижению всестороннего сжатия и поэтому очень благоприятных для движения растворов.

(в) Области тектонических разрывов характеризуются одинаковыми полями напряжения. По обе стороны средней части разрывов наблюдаются поля пониженных касательных напряжений, а на ближайших участках окончания разрывов наблюдаются повышенные напряжения. Вследствие этого при разрывах будут отжиматься к срединным частям разрывов из периферических участков, где наблюдаются повышенные напряжения.

Таким образом, рудные растворы будут перемещаться в горных породах от участков выжимания в поля с пониженными или снятыми напряжениями. Перемена во времени и пространстве полей напряжения естественно вызывает движение или подъем рудоносных растворов. Снижение тектонических движений вызовет затухание односторонних (внешних) напряжений, что незамедлительно скажется на замедлении и полном прекращении движения рудных растворов и рудообразования.

Таким образом, главной причиной движения гипогенных рудных растворов является одностороннее тектоническое напряжение. Вне тектонических напряжений невозможно представить себе движение рудных растворов.

*Институт геологии АН УССР
Киев*

COPRECIPITATION OF MANGANESE AND STRONTIUM WITH CALCITE

M. W. BODINE, JR.¹ - H. D. HOLLAND - M. BORCSIK, U.S.A.

СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ МАРГАНЦА И СТРОНЦИЯ С КАЛЬЦИТОМ

М. В. БОДАЙН, - Г. Д. ХОЛЛЕНД - М. БОРЧИК, США

Introduction. Current research on the nature of ore-forming fluids is concentrated in three major areas of investigation. The most direct approach is the analysis of the fluids themselves where ingenious sampling and analytical techniques developed by Roedder (1958, 1962) and others have permitted at least partial analysis of the minute amounts of the aqueous and vapor phases contained in the fluid inclusions of hydrothermal minerals. A second approach, proposed by Barton (1957, 1959), utilizes the data of phase equilibria studies to provide rather strict compositional limitations for some components present in ore-forming fluids. A third line of investigation proposed by Holland (1956) examines the potential use of the trace and major element composition of individual or coexisting phases as reflecting the composition of their parent solution.

Specifically, the foreign ion activity in a particular phase precipitated from homogeneous solution will be determined by the activity of that ion in the parent solution through an equilibrium constant. Such equilibrium constants, where known for systems of geologic interest, may thus be used to reconstruct ionic ratios in fluids from analytical data on the composition of the solid phases. The purpose of this paper is to present the experimentally determined distribution coefficients for the manganese and strontium fractionation between calcite and its parent solution under varying conditions of temperature, pressure, and ionic strength.

Experimental procedure. The experiments were conducted in standard hydrothermal synthesis equipment in which calcite was precipitated from homogeneous chloride solutions of calcium with trace amounts of manganese or strontium. Manganese 54 or strontium 85 were used as spikes to simplify analytical procedures. Precipitation of carbonates was induced through the addition of a calcium-organic-acid-salt solution (formic, trichloroacetic, trifluoroacetic, or propionic acid) which slowly hydrolyzes to yield bicarbonate ion with resultant carbonate precipitation. The selection of a particular organic acid salt is based on its temperature of decomposition to insure relatively slow bicarbonate production in order to maintain homogeneity in the solution during carbonate precipitation.

¹ Present address: Department of Geology, Harpur College, Binghamton, N.Y.

The distribution coefficient. The results of several experiments at 175°C for manganese coprecipitated with calcite are shown in figure 1 where per cent manganese precipitated is plotted against per cent calcium precipitated. In this case there is very rapid removal of manganese from solution, such that when forty per cent

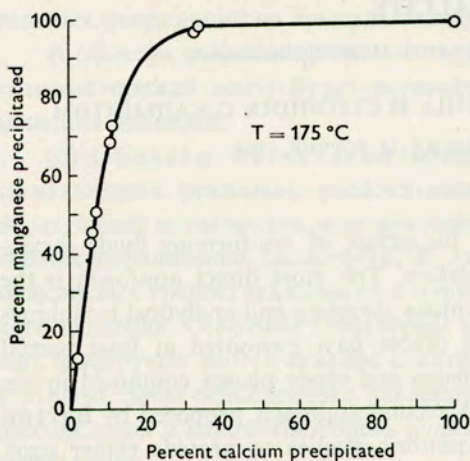


Fig. 1. Per cent manganese precipitated plotted against per cent calcium precipitated at 175°C

or rearranging:

$$\left(\frac{m_{\text{Mn}^{++}}}{m_{\text{Ca}^{++}}}\right)_c = K_{\text{Mn}}^C \left(\frac{m_{\text{Mn}^{++}}}{m_{\text{Ca}^{++}}}\right)_{\text{aq}} \quad (3)$$

These distribution coefficients may be determined empirically by the simple precipitation experiments described above with the use of equation (3) providing

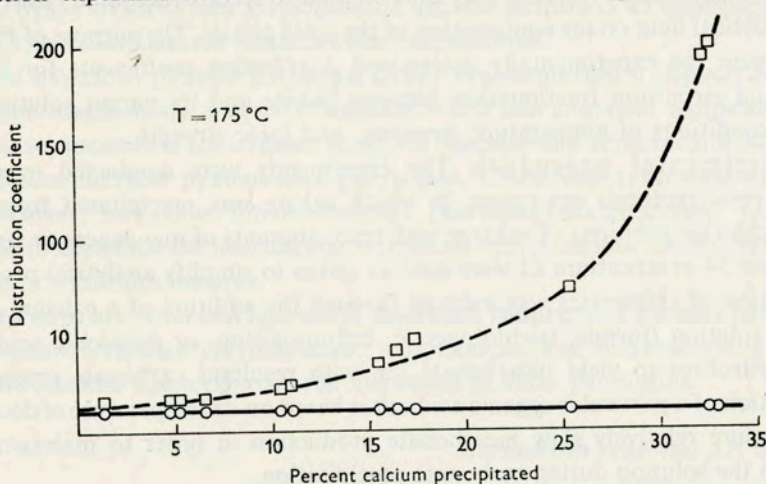


Fig. 2. The distribution coefficient, K_{Mn}^C , for manganese with calcite plotted against per cent calcium precipitated

that complete, homogeneous equilibrium is maintained throughout the course of precipitation by continuous reaction of the solid phase with the solution. However, where equilibrium is maintained only between the surface of crystals and the homogeneous solution resulting in the growth of crystals with compositional gradients, Doerner and Hoskins (1925) have shown that the following relation defines the distribution coefficient:

$$\log \left(\frac{m_{\text{Mn}^{++}}^i}{m_{\text{Mn}^{++}}^f} \right)_{\text{aq}} = K_{\text{Mn}}^{\text{C}} \log \left(\frac{m_{\text{Ca}^{++}}^i}{m_{\text{Ca}^{++}}^f} \right)_{\text{aq}} \quad (4)$$

where the superscripts (i) and (f) refer to the initial and final solutions respectively. Figure 2 is the plot of a number of experiments where manganese is coprecipitated with calcite at 175°C in which the value of the distribution coefficient, K_{Mn}^{C} , is plotted against the percentage of the initial calcium content precipitated. Square points represent a distribution coefficient calculated from equation (3) which markedly increases with increasing precipitation, while the distribution coefficient calculated from equation (4), represented by the circular points remains constant regardless of the extent of precipitation. In all of the coprecipitation experiments of calcite with strontium or manganese it is this relationship which satisfactorily defines the distribution coefficients.

Variations of the distribution coefficient. The variations of the empirically determined distribution coefficients were examined as functions of (1) total

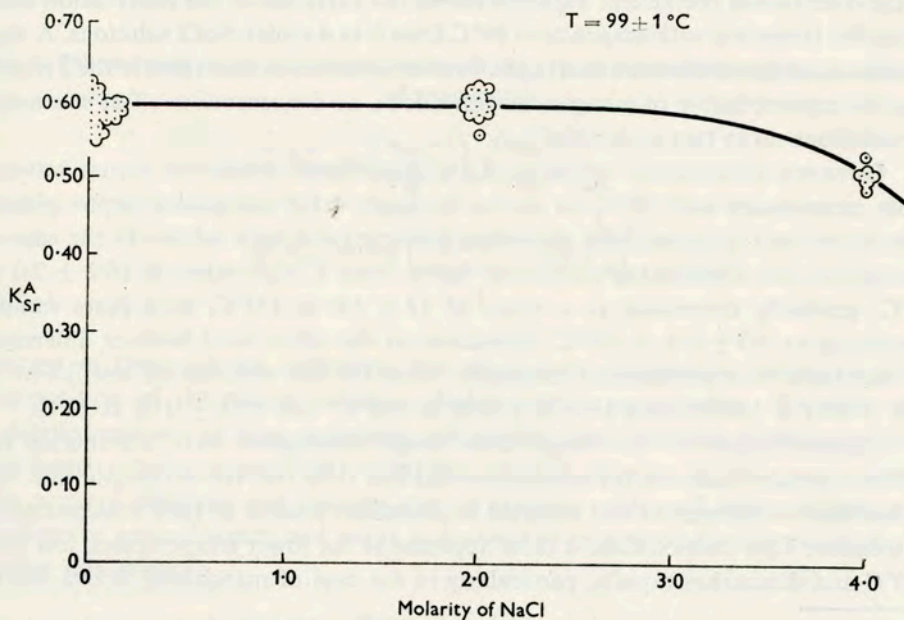


Fig. 3. Variation of the distribution coefficient, K_{Sr}^{A} , for strontium with aragonite at 99°C with increasing molarity (NaCl) of the solution

pressure, (2) total ionic strength, and (3) temperature. For manganese coprecipitation pressures from 65 to 750 bars do not cause variation outside of the limits of error at 175°C. Pressures from 65 to 1150 bars for the strontium coprecipitation also show no significant change in the value of the distribution coefficient.

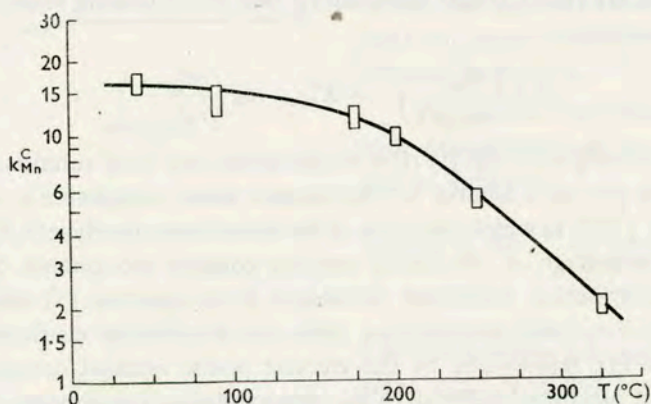


Fig. 4. The variation of the distribution coefficient, K_{Mn}^C , for manganese with calcite as a function of temperature

The variation of total ionic strength also results in little or no effect on the value of the distribution coefficient. Figure 3 shows the variation of the distribution coefficient for strontium with aragonite at 99°C from 0 to 4 molar NaCl solutions. A very small concentration effect is noted in the 4 molar solutions and no effect in the 2 molar. For the coprecipitation of manganese with calcite, no concentration effect was noted for solutions up to two molar NaCl.

However, pronounced variation of the distribution coefficient occurs between room temperature and 325°C as shown in figure 4 for manganese coprecipitated with calcite and in figure 5 for strontium coprecipitated with calcite. In the case of manganese, the distribution coefficient varies from a high value of 16.2 ± 2.0 at 40°C, gradually decreasing to a value of 12 ± 1.0 at 175°C, then more rapidly decreasing to 2.0 ± 0.2 at 325°C. Strontium on the other hand behaves differently in that there is a pronounced minimum value for the distribution coefficient of 0.07 ± 0.01 at 100°C rising to 0.16 ± 0.01 at 250°C² and 0.13 ± 0.01 at 20°C.

Calcites formed in the temperature range investigated have distribution coefficients greater than one for manganese and less than one for strontium, thus will be enriched in manganese and depleted in strontium relative to their concentrations in solution. This fractionation is most apparent at the lower temperatures, less than 150°C and diminishes rapidly, particularly in the case of manganese, above 300°C.

² Recent experiments indicate that the value of K_{Sr}^C at 150°C is 0.065 ± 0.010 , and that K_{Sr}^C rises only slowly toward higher temperatures. See also Holland - Borcsik - Munoz - Oxburgh (1963) and Holland, H. D. - Holland, H. J. - Munoz (1964).

Application to the study of the ore-forming fluid. The Pb-Zn-Ag deposits at Providencia, Mexico contain several distinct generations of calcite whose temperature of formation is known from fluid inclusion data. Preliminary analytical results show marked and consistent variations in the manganese and strontium

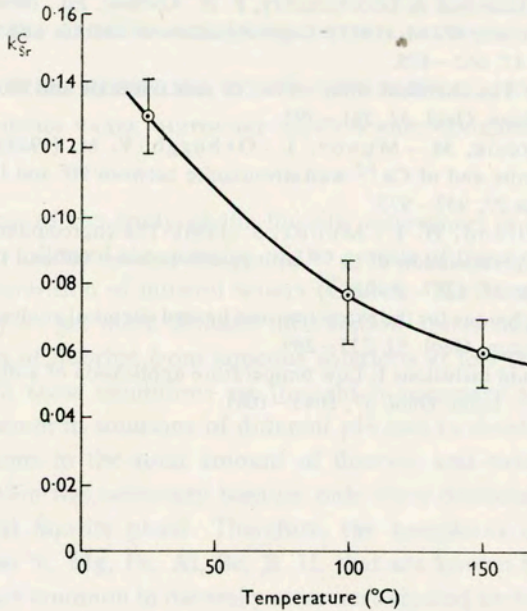


Fig. 5. The variation of the distribution coefficient, K_{Sr}^C , for strontium with calcite as a function of temperature

$$\square K_{Mn}^C = \left(\frac{m_{Mn^{++}}}{m_{Ca^{++}}} \right)_C \left(\frac{m_{Ca^{++}}}{m_{Mn^{++}}} \right)_{aq}$$

$$\ominus K_{Mn}^C = \log \left(\frac{m_{Mn^{+2}}^i}{m_{Mn^{+2}}^f} \right)_{aq} / \log \left(\frac{m_{Ca^{+2}}^i}{m_{Ca^{+2}}^f} \right)_{aq}$$

content of these calcites, indicating that there were pronounced variations in the composition of the parent solutions during calcite precipitation. We hope that a detailed analysis of these variations will provide data regarding the history of the ore-forming fluids, in particular, regarding possible changes in the composition of the primary solutions and changes due to reaction with wall rocks, mixing with connate or ground water, and gains or losses due to precipitation or resolution of earlier vein minerals.

Princeton University
Princeton, N. J.

References

- Barton, P. B., Jr. (1957): Some limitations on the possible composition of the ore forming fluid. — *Econ. Geol.* 52, 333–353.
- (1959): The chemical environment of ore deposition and the problem of low-temperature ore transport. — *Researches in Geochemistry*, P. H. Abelson, Ed., New York.
- Doerner, H. A. - Hoskins, W. M. (1925): Coprecipitation of radium and barium sulfates. — *J. Am. Chem. Soc.* 47, 662–675.
- Holland, H. D. (1956): The chemical composition of vein minerals and the nature of the ore-forming fluids. — *Econ. Geol.* 51, 781–797.
- Holland, H. D. - Borcsik, M. - Munoz, J. - Oxburgh, V. M. (1963): The precipitation of Sr^{+2} with aragonite and of Ca^{+2} with strontianite between 90° and 100° C. — *Geochim. et Cosmochim. Acta* 27, 957–977.
- Holland, H. D. - Holland, H. J. - Munoz, J. (1964): The coprecipitation of cations with calcite — II. The coprecipitation of Sr^{+2} with calcite between 90° and 100° C. — *Geochim. et Cosmochim. Acta* 28, 1287–1301.
- Roedder, E. (1958): Technique for the extraction and limited chemical analysis of fluid inclusions from minerals. — *Econ. Geol.* 53, 235–269.
- (1962 : Studies of fluid inclusions I: Low temperature application of a dual purpose freezing and heating stage. — *Econ. Geol.* 57, 1045–1061.

CONTRIBUTION TO THE PROBLEMS OF TRANSPORT OF FLUORINE AT LOW TEMPERATURES

JOSEF ČADEK - MIROSLAV MALKOVSKÝ, CZECHOSLOVAKIA¹

К ПРОБЛЕМЕ ПЕРЕНОСА ФТОРА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

ИОСИФ ЧАДЕК - МИРОСЛАВ МАЛКОВСКИЙ, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

In the course of the study of the fluorite occurrences in the vicinity of Teplice spa we have also followed the question of the genesis of these occurrences in dependence on the composition of mineral waters (Čadek - Kačura - Malšovský 1964). It was necessary to get more detailed information about transport conditions and the precipitation of fluorine from aqueous solutions at low temperatures.

To establish these conditions we thought it necessary to study the forms of fluorine and calcium in solutions of different pH and to determine the share of free Ca^{2+} and F^- ions in the total amount of fluorine and calcium in the solution². That determination was necessary because only these dissociated ions are in equilibrium with solid fluorite phase. Therefore, the complexes of fluorine with some elements, such as Si, Mg, Fe, Al, Be, B, U, that are known to form enough stable complexes and are common in natural waters were studied under standard conditions.

As an example a diagram may be shown (fig. 1), in which the existence of fluoro-silicious complexes is plotted as a function of pH and free fluoride ions.

Further, some complexes of calcium with anions and the aqueous systems in which the activity of calcium ions is limited — that is the carbonate, phosphate systems — were studied.

As an example we can show the diagrams in which the stability ranges of calcite and fluorite are plotted against pH and activity of Ca^{++} ions. The first diagram (fig. 2) is constructed for a temperature of 25°C, the second one (fig. 3) for a temperature of 100°C.

The transport of fluorine in solutions has been discussed by many authors. It was discussed mainly whether fluorine is transported in an acid or alkaline medium and whether it is transported simultaneously with calcium.

On the basis of theoretical considerations the transport of fluorine at low temperatures (25—100°C) can be characterized as follows:

¹ Delivered at the session.

² This study was made and diagrams were constructed on the basis of reviewed physico-chemical constants (Latimer 1952, Bjerrum et al. 1958). Only some of the studied problems are discussed in a complete form as these assumptions will be reviewed in another work, which is now being prepared.

In solutions with a high acidity ($\text{pH} < 2$) the transport of calcium and fluorine may be simultaneous, even at a considerable high activity of both ions. The transport of fluorine is possible, as fluoride ions have only a very low activity. Fluorine is bound predominantly in complexes with Al, Fe, B, Si — as well as in undissociated HF and

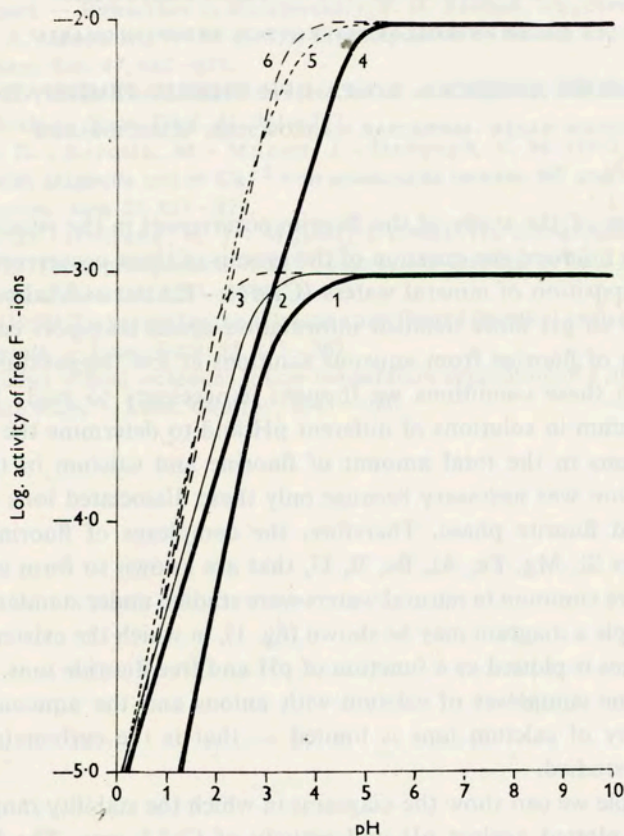


Fig. 1. The curves 1, 2, 3 are constructed for the total activity of fluorine 10^{-3} M, the curves 4, 5, 6 for activity 10^{-2} M. Curves 2, 3 express hypothetical relations between fluorosilicous complexes and fluoride ions. Curve 1 expresses the influence of this system on the fluoride-ions activity which in this activity range of fluorine is dependent only on the relation between HF and F^- . Curve 5 expresses hypothetical relation between HF and F^- and curve 6 the hypothetical relation between SiF_4 and F^- . The resulting effect is expressed by curve 4, which represents the relation between SiF_2^- and fluoride ions

its polymers. The activity of fluoride ions is in an acid medium by several orders lower than the total activity of F-components, which makes possible the transport of fluorine with a higher total activity than 10^{-2} M. Even higher temperatures do not alter this fact substantially. With great probability these considerations are valid for temperatures above 200°C .

In solutions with medium to low acidity (pH 2 up to pH 7), the transport of fluorine is more restricted. At pH above 3.5 the formation of HF is not more significant. From metals contained in these waters in sufficient quantities only aluminum and in some cases magnesium form more important complexes at this pH. Aluminum

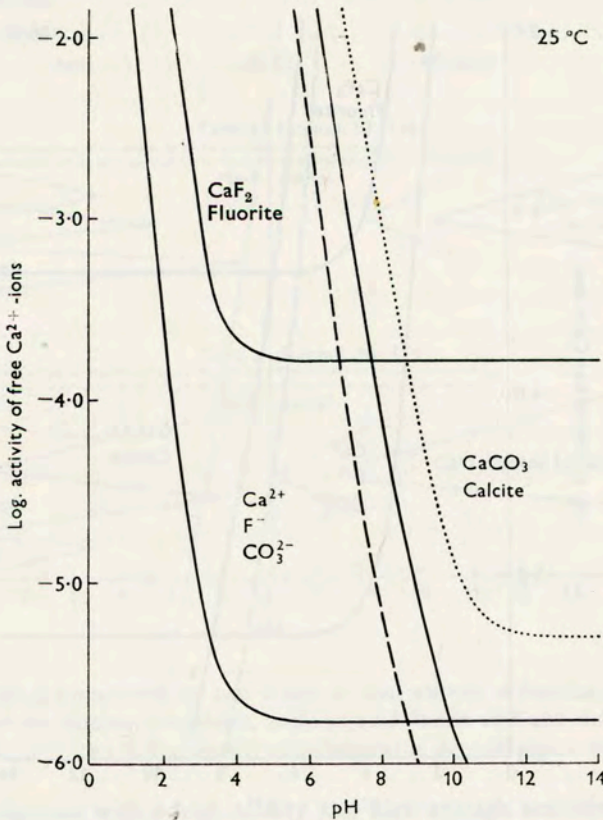


Fig. 2. There are two fields of existence of solid phases — one for fluorite and the second for calcite. The relations of these phases depend on the total activity of CO₃-compounds, activity of fluoride ions and pH. The curves are valid for the total activity of CO₃-compounds 10⁻² M and activity of fluorine 10⁻³ M. The equilibrium shifts toward alkaline region if the activity of fluorine is increasing

makes possible the transport of fluorine even if calcium is present in quantities exceeding the solubility product. In low acid region these possibilities are very limited, too, which is due to hydrolysis and the formation of several other mixed complexes.

In a neutral and low-alkaline medium (pH 7 — pH 9) the transport of fluorine can be influenced by the activity of Ca²⁺. The Ca²⁺ activity is regulated in natural environments by activities of some anions; with these (mainly with carbonate) Ca²⁺ forms insoluble compounds. At a very low activity of the CO₃ — components (10⁻³ M)

the Ca^{2+} activity permits at pH 9 a maximum fluorine activity of 10^{-3} M; and at high activity of CO_3 -compounds as much as 10^{-2} M of fluorine may be transported.

In the presence of Mg^{2+} with an activity of 10^{-2} M the complex MgF^+ is formed, which also renders possible the transport in solutions with activities higher

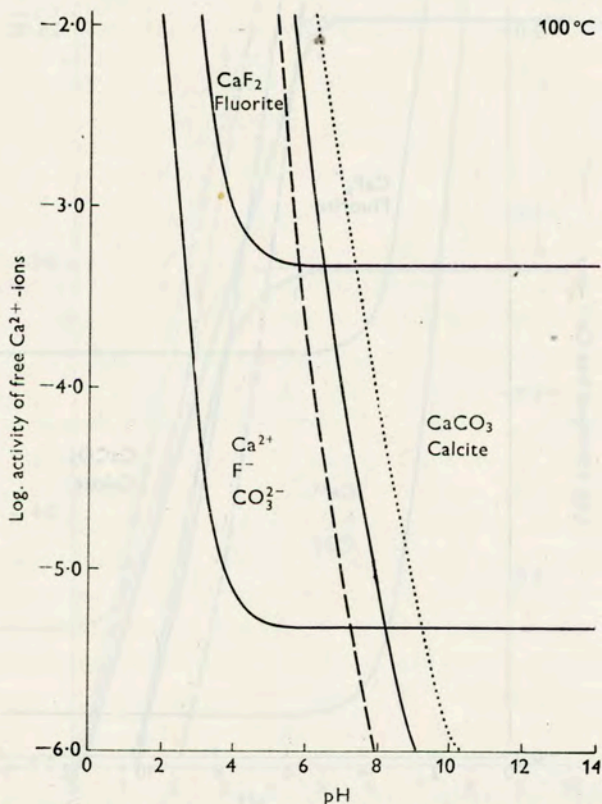


Fig. 3. Here are the same relations as in figure 2. Because of higher temperature the equilibrium relations are shifted toward acidic region

than the solubility product of CaF_2 . The existence of this complex restricts the precipitation of fluorite from sea water during its evaporation.

In strongly alkaline solutions ($\text{pH} > 9$) the activity of F^- can — with respect to the low activities of Ca^{2+} — be considerably high. At the activity 10^{-3} M of the CO_3 -components the highest activity of fluorine is $10^{-2.2}$ M.

On the last diagram (fig. 4) it can be seen that there are two main regions of pH, which are favourable for the transport of fluorine at low temperatures. The first one is the strong acid region. This type is represented in nature by acid fumarole waters, which are closely connected with volcanic activity. They contain 10^{-2} M up to 10^{-1} M (e.g. hundreds of milligrams per litre) of fluorine.

The second one ranges from neutral to weak and strong alkaline. To this type of solutions belong hot waters containing carbonates. They seldom contain more than 10^{-3} M (up to 20 milligrams per litre) of fluorine.

The precipitation of fluorite at low temperatures can take place under the following conditions:

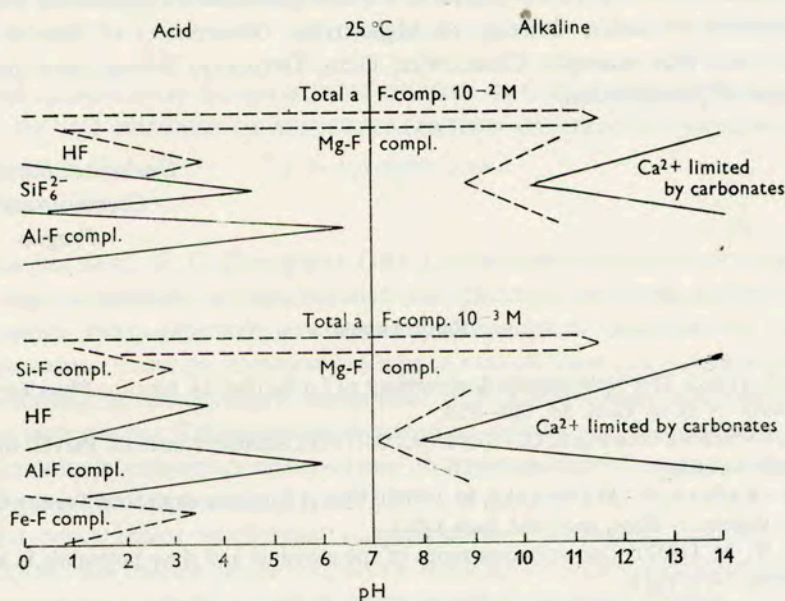


Fig. 4. The diagram is constructed for two values of total activity of fluorine and expresses the existence region of the different complexes, undissociated fluoric acid and shows the limitation of Ca^{2+} ions by the activity of carbonates in dependence on pH

1. From solutions with a high acidity and high enough activities of Ca and F. The precipitation is due to dissociation of HF and decomposition of fluoro-silicious, fluoro-aluminous and other complexes. The main cause of the decomposition are hydrolytic processes which take place owing to the increase of pH (for example, Vesuvius).

2. From neutral to strong alkaline solutions saturated in fluorine by the change of the carbonate equilibrium, which leads to the increase of the equilibrium activity of Ca^{2+} ions. This change is due to the decrease of pH or to the rise of pressure of the gaseous CO_2 in the presence of the solid calcium phase. As examples we quote the warm mineral waters and the fluorite veins in Ojo Caliente, New Mexico, USA, Wagon Wheel Gap, Colorado, USA, occurrences of fluorite in Saint-Père-sous-Vézelay, Yonne, France and the surroundings of Teplice spa in Czechoslovakia.

The precipitation of fluorite from alkaline solutions (pH till 12) was followed experimentally by Ames (1961). The results of his experiments agree with our

theoretical conclusions. But the precipitation of fluorite from highly alkaline solutions is conditioned by such a high activity of the F-components as was used by Ames.

3. Fluorite can be precipitated during the evaporation of ocean waters, if the activity of the F is high enough with respect to the Ca. This can be true but in the first stages of evaporation, as with increasing Mg activity it comes to the formation of the soluble fluoromagnesium complex. Further precipitation is possible only with a simultaneous or earlier decrease of Mg-activity. Occurrences of fluorite in the dolomitic beds (for example, Caaschwitz, Gera, Germany) belong most probably to this type of precipitation.

*Geological Survey of
Czechoslovakia
Prague*

References

- Ames, L. L. (1961): The Metasomatic Replacement of Limestones by Alkaline Fluoride-Bearing Solutions. — *Econ. Geol.* 56, 730—739.
- Bjerrum, I. - Schwarzenbach, G. - Sillén, L. G. (1958): Stability constants. Part II: Inorganic Ligands. London.
- Čadek, J. - Kačura, G. - Malkovský, M. (1964): Výskyt fluoritu v okolí lázní Teplíc v Čechách a jeho geneze. — *Sbor. geol. věd, řada LG 3.*
- Latimer, W. M. (1952): The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. New York.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА РУДОНОСНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНИТНОЙ МАГМЫ

И. Н. ГОВОРОВ, СССР¹

THE CHANGE OF COMPOSITION OF THE ORE-BEARING DISTILLATES IN THE PROCESS OF CRYSTALLIZATION OF GRANITE MAGMA

I. N. GOVOROV, U.S.S.R.

Как указывал С. С. Смирнов (1937), изменение состава растворов в процессе кристаллизации металлоносных материнских интрузий является одним из главных геохимических факторов пульсационной зональности. Большое значение этого фактора подчеркнуто в ряде статей тома I, а также в обобщающих докладах по зональности, сделанных В. И. Смирновым и Кутиной. В указанных материалах Конференции приведены обширные фактические данные, позволяющие составить представление об изменении состава растворов в ходе рудообразующего процесса.

Мы рассмотрим некоторые теоретические положения, дающие возможность наметить общие закономерности эволюции состава рудоносных растворов, связанных с гранитоидными интрузиями умеренных глубин.

Обобщение обширных данных, изложить которые в кратком выступлении не представляется возможным, показывает, что, несмотря на наличие многих дискуссионных вопросов, основные особенности процесса кристаллизации кислых расплавов и отделение от них летучей фазы установлены достаточно определенно.

Процесс кристаллизации гранитной магмы условно можно разделить на три непрерывно переходящие друг в друга стадии:

1. раннюю (щелочную), характеризующуюся относительно высокой щелочностью расплава и кристаллизацией темноцветных минералов, плагиоклазов, а затем основной массы калиевого полевого шпата;
2. среднюю (кислотную), характеризующуюся относительно кислым ростом расплава и кристаллизацией основной массы кварца;
3. позднюю (близнеитральную), характеризующуюся кристаллизацией поздних генераций биотита, щелочных полевых шпатов, кварца, аксессуарных минералов из остаточного расплава или флюида, относительно богатого щелочами.

На всем этом интервале температур (850–600°C) в процессе роста кри-

¹ Зачитано на заседании.

таллов и уменьшения количества расплава будет происходить образование газовой фазы, состоящей из летучих соединений (H_2O , CO_2 , CO , H_2 , HCl , H_2S , SO_2 , HF и др.) и растворенных в сжатом водяном газе труднолетучих, но легко растворимых веществ.

Последовательность выделения из расплава летучих компонентов в общем случае определяется их критическими температурами, т. е. состав дистиллятов будет меняться в направлении обогащения поздних порций менее летучими соединениями с более высокими критическими температурами. Вместе с тем процесс ретроградной дистилляции в значительной мере зависит от степени растворимости летучих в расплаве и возможности их существования при данных условиях, причем изменение состава расплава в ходе кристаллизации должно сказываться и на составе дистиллятов.

Экспериментальные и полученные нами расчетные данные по критическим температурам галогенидов редких и тяжелых металлов, а также термодинамические расчеты констант возможных в магматических условиях равновесий с летучими соединениями позволяют наметить последовательность выделения летучих компонентов при кристаллизации гранитной магмы. В раннюю стадию ретроградной дистилляции, когда идет кристаллизация полевых шпатов и расплав относительно богат щелочами, отделяющиеся надкритические водные растворы из летучих соединений будут содержать в основном лишь окислы углерода и водород, так как высокая щелочность расплава неблагоприятна для отделения галоидоводородных и сернистых кислот, а также таких легколетучих соединений как SiF_4 и BF_3 . Отделение кислых дистиллятов будет соответствовать в основном средней стадии кристаллизации гранитной магмы, т. е. периоду кристаллизации кварца. Благодаря высокому содержанию галоидоводородных кислот в дистиллятах этой стадии могут переноситься и галогениды металлов с критическими температурами, более или менее близкими к критическим температурам кислотных компонентов (WF_6 , MoF_6 , AsF_3 , $SnCl_4$, TaF_5 и некоторые другие). Что же касается большей части галогенидов, имеющих более высокие критические температуры и отстающие по времени отделения от кислот, то вынос их в газовой фазе едва ли возможен по причине легкой гидролизуемости. Кроме того, отделение галогенидов Zn , Pb и фторидов Be , Sn от расплава путем кипения вообще невозможно, т. е. критические температуры этих соединений гораздо выше температур кристаллизации гранитной магмы.

Растворимость труднолетучих веществ в газовой фазе находится в прямой зависимости от плотности газа, т. е. давления, существующего в системе. С другой стороны, изменение состава газовой фазы в части труднолетучих компонентов должно зависеть от растворимости труднолетучих веществ в водяном газе и от изменения состава самого магматического расплава.

Анализируя известные экспериментальные данные по растворимости солей в газовой фазе воды с использованием выводов Ньюмана (Neumann 1948)

о распределении растворимого вещества в системе магматический расплав — гидротермальный раствор, можно прийти к заключению, что в раннюю стадию дистилляции отделяющиеся надкритические растворы будут более обогащены силикатами калия и натрия, чем другими солями. В среднюю и позднюю стадии в газовой фазе начнут накапливаться легкорастворимые галогениды, карбонаты, сульфаты и сульфиды, причем концентрация их в дистиллятах будет, по-видимому, все более возрастать по мере убывания магматического остатка и его относительного обогащения легкорастворимыми соединениями.

Экспериментальные данные Спицина с сотрудниками (1952а, б) по испарению хлоридов щелочных металлов и данные Гиллингема (Gillingham 1948) по растворимости карбонатов калия и натрия в надкритических растворах позволяют считать, что в процессе дистилляции возможно фракционное разделение щелочей, при котором калий, литий, цезий и рубидий будут предпочтительно накапливаться в дистиллятах конца ранней и средней стадий, а натрий будет концентрироваться в растворах поздней стадии магматической дистилляции.

Закономерности разделения редких и тяжелых металлов в процессе магматической дистилляции, очевидно, также связаны с различной способностью их соединений к растворению в надкритической фазе воды. Как было показано выше, эти соединения в большинстве случаев не могут быть простыми галлоидными солями, и, безусловно, представляли сложные комплексы с щелочными катионами во внешней сфере и кислотными лигандами в анионных группах, образованных металлами. Следует считать, что время выделения металла-комплексобразователя в дистиллят определяется общим составом газовой фазы, способностью металла к образованию тех или иных комплексных соединений и их устойчивостью.

Так, в ранних порциях дистиллятов, имеющих, как показано выше, углекисло-кремнистощелочной состав, могут находиться по преимуществу те металлы, которые дают хорошо растворимые и устойчивые комплексные силикаты, например, кремнемолибдаты, и карбонаты типа $(K, Na)_k [Me_m(CO_3)_n]$, известные для титана, циркония, редких земель, бериллия, железа, ниобия. Как установлено нами при изучении комплексных карбонатов бериллия, растворимость и летучесть этих соединений возрастает, если в анионную группу дополнительно входят хлор или фтор (Говоров - Стунжас 1963). Следовательно, появление галогенсодержащих соединений в конце ранней стадии дистилляции должно существенно увеличивать концентрацию указанных металлов в дистилляте в форме комплексов типа $(K, Na)_k [Me_m(CO_3)_n (OH, F, Cl)_p]$.

В среднюю кислотную стадию дистилляции при значительной концентрации галоидоводородных кислот и галогенидов щелочных металлов в газовой фазе будут накапливаться все элементы, дающие прочные комплексные соединения типа $(K, Na)_k [Me(F, Cl, OH)_n]$. Они изучены для бериллия, алюминия, железа, ниобия, тантала, олова, цинка, свинца и некоторых других элементов.

Наконец, в позднюю (галогенидо-карбонатную) стадию ведущее значение должны снова приобретать галоидокарбонатные и гидроксогалоидные комплексные соединения. Однако в дистиллятах этой стадии сильно снижается содержание тех редких элементов, которые были вынесены в предыдущие стадии (Zr, Ti, TR, Nb, Ta, частично и Вe). Вместе с тем здесь будет происходить концентрация цинка, свинца, меди, олова и других металлов, которые вследствие сравнительно низкой устойчивости и растворимости их комплексных карбонатов и галогенидов мало выносятся из расплава в раннюю щелочную и среднюю кислотную стадии.

Признавая существенную роль в переносе халькофильных металлов би-сульфидных комплексных соединений, изученных Барнсом (Barnes 1960, 1963), следует подчеркнуть возможность совместного транспорта металлов и серы в форме сульфогалоидных и сульфоканбонатных комплексных соединений типа $(K, Na)_k [Me(Cl, SH)_n]$ и $(K, Na)_k [Me_m(CO_3)_n(OH, F, Cl, SH)_p]$. О возможности существования такого рода соединений говорят экспериментальные исследования советских авторов (Хитаров - Москалюк 1955, Ольшанский - Иваненко 1958, Кузьмина 1961, Икорникова 1962, Говоров - Благодарева - Мукосеева 1964).

Как видно из изложенного, выделенные Коржинским стадии метасоматизма — ранняя щелочная, кислотная и поздняя щелочная — имеют, очевидно, универсальное значение и могут сопоставляться с основными стадиями отделения рудоносных флюидов от кристаллизующейся гранитной магмы.

*Дальневосточный филиал СО АН СССР
Владивосток*

Литература

- Говоров, И. Н. - Благодарева, Н. С. - Мукосеева, З. Л. (1964): Роль карбонатов и галогенидов щелочей в гидротермальном переносе свинца и цинка. „Геохимия и минералогия магматогенных образований“, Владивосток.
- Говоров, И. Н. - Стунжас, А. А. (1963): О формах переноса бериллия при щелочном метасоматозе. — Геохимия, № 4.
- Икорникова, Н. Ю. (1962): Роль хлоридов в гидротермальном переносе металлов при рудообразовании. — Геол. рудн. месторожд., № 5.
- Коржинский, Д. С. (1953): Очерк метасоматических процессов. — Сб. „Основные проблемы в учении магматогенных рудных месторождений“, Изд. Акад. наук СССР.
- Кузьмина, И. П. (1961): Экспериментальное изучение образования PbS и ZnS в водных растворах хлористых солей. — Геол. рудн. месторожд., № 1.
- Ольшанский, Я. И. - Иваненко, В. В. (1958): Механизм переноса веществ при образовании гидротермальных месторождений сульфидов. — Труды инст. геол. рудн. месторожд., петрограф., минерал. и геох. Акад. наук СССР, вып. 16.
- Смирнов, С. С. (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 6.

- Спицын, В. И. - Шостак, В. И. (1952): Влияние природы газообразной среды на скорость испарения щелочных хлоридов. — Журн. общ. химии, т. 22, вып. 7.
- Спицын, В. И. - Шостак, В. И. - Мееров, М. А. (1952): Исследование летучести хлоридов щелочных элементов при высокой температуре. — Журн. общ. химии, т. 22, вып. 5.
- Хитаров, Н. И. - Москалюк, А. А. (1955): Экспериментальные данные к вопросам генезиса свинцового оруденения. — Сов. геол. 43.
- Barnes, H. L. (1960): Sphalerite solubilities in sulfide solutions. — Bull. Geol. Soc. Amer. 71, N 12.
- (1963): Chemistry of ore transport in epithermal and telethermal deposits. — Probl. Postmagm. Dep. 1, 369—373.
- Gillingham, T. E. (1948): The solubility and transport of silica and other nonvolatiles in steam. — Econ. Geol. 43, 241—272.
- Neumann, H. (1948): On hydrothermal differentiation. — Econ. Geol. 43.

ON THE SOLUTION OF CALCITE BY AND THE DEPOSITION OF CALCITE FROM HYDROTHERMAL SOLUTIONS

H. D. HOLLAND - M. BORCSIK, U.S.A.

О РАСТВОРЕНИИ КАЛЬЦИТА И ЕГО ВЫПАДЕНИИ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Г. Д. ХОЛЛЕНД - М. ВОРЧИК, США

Introduction. In this paper we wish to present a theoretical framework for understanding the variables which control the solution and precipitation of calcite in hydrothermal deposits, and to indicate what experimental data are at present available to fit into this framework. Hydrothermal solutions are complex mixtures whose behavior will be understood properly only when we know the nature of their component systems. This is a commonplace observation, and its application to the study of calcite solution and precipitation is obvious: we must first know the relationships in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and must then investigate the effects of adding those components which distinguish hydrothermal solutions from the solutions in this simple system.

The solubility of calcite in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Fortunately this basic system is fairly well understood, at least in the temperature range from 25°C up to 300°C. The equilibria between calcite, the various ions in solution, and the vapor phase have been discussed repeatedly (see for instance Miller 1952), and have been summarized by Garrels (1960) in an excellent chapter on carbonate chemistry at low temperatures. The first paper on the solubility of calcite at higher temperatures (Miller 1952) was followed by that of Ellis (1959) and by that of Segnit, Holland, and Biscardi (1962). The data in the latter two papers agree satisfactorily and are in fair agreement with Miller's data, especially in the range of low CO_2 pressures. All three papers show that at any given temperature the solubility of calcite is nearly proportional to the cube root of the CO_2 pressure in the vapor phase, and that at any given CO_2 pressure the solubility of calcite decreases markedly and continuously with increasing temperature. Segnit, Holland, and Biscardi (1962) have given a rather thorough analysis of their data in terms of the theory of electrolyte solutions; they have suggested that the complex ion CaCO_3^0 may be present in detectable amounts in hydrothermal solutions, and that in the absence of a vapor phase the solubility of calcite should increase with increasing total pressure.

The solubility of calcite in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. The addition of a new component to the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ can affect the concentration of calcium in a solution in equilibrium with calcite in a variety of ways.

This is best indicated by considering the equation defining the electrical neutrality of the solution. In the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ this equation takes the form

$$\underline{2m_{\text{Ca}^{+2}}} + m_{\text{H}^+} = \underline{m_{\text{HCO}_3^-}} + 2m_{\text{CO}_3^{=}} + m_{\text{OH}^-}$$

where the underlined terms are normally by far the largest. Charged complexes have here been neglected. If we add NaCl to the system the equation becomes

$$\underline{2m_{\text{Ca}^{+2}}} + m_{\text{H}^+} + \underline{m_{\text{Na}^+}} = \underline{m_{\text{HCO}_3^-}} + 2m_{\text{CO}_3^{=}} + m_{\text{OH}^-} + \underline{m_{\text{Cl}^-}}$$

where the terms m_{Na^+} and m_{Cl^-} are of equal magnitude in the absence of Na^+ and Cl^- complexes. Since the total charge of the new cations is equal or nearly equal to the total charge of the new anions, it can be shown that the only effects of the added component will be via the activity coefficients of the ions and via additional complexing of the anions and/or cations in solutions. Ellis (1963) has confirmed this prediction in his study of the solubility of calcite in NaCl solutions between 0 and 1 molar at temperatures up to 300°C and at a CO_2 pressure of 12 atmospheres in the vapor phase. The presence of NaCl increases the solubility of calcite, and this increase is proportionately greater at the higher temperatures. Ellis' results have been confirmed and extended in this laboratory at 150°C and 200°C . It has been shown that the effect of NaCl on the solubility of calcite becomes progressively smaller at NaCl concentrations between 1 and 4 molar, and that the variation of the solubility of calcite with CO_2 pressure at a particular temperature and salt concentration is nearly proportional to $\sqrt[3]{(P_{\text{CO}_2})}$ at least up to a CO_2 pressure of 40 atm. There appears to be a small amount of complexing due to the presence of the NaCl.

The solubility of calcite in the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$. In this system a new kind of anion but no new kind of cation has been added to the simple ternary system, and the electrical neutrality equation takes the form

$$\underline{2m_{\text{Ca}^{+2}}} + m_{\text{H}^+} = \underline{m_{\text{HCO}_3^-}} + 2m_{\text{CO}_3^{=}} + m_{\text{OH}^-} + \underline{m_{\text{Cl}^-}}$$

The calcium concentration can be considered to be the sum of the amount which is balanced by m_{Cl^-} and the amount which is balanced by the other anions, i.e. those which are also present in solutions in the ternary system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. It can be shown that the total Ca^{+2} concentration should be roughly equal to one half the Cl^- concentration plus the amount which would be present in solution at the particular temperature and CO_2 pressure in a chloride-free solution. We have confirmed this prediction at 100°C for Cl^- concentrations up to 0.10 m.

The solubility of calcite in the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaHCO}_3$. The equation for the electrical neutrality of solutions in this system is

$$\underline{2m_{\text{Ca}^{+2}}} + \underline{m_{\text{Na}^+}} + m_{\text{H}^+} = \underline{m_{\text{HCO}_3^-}} + 2m_{\text{CO}_3^{=}} + m_{\text{OH}^-}$$

A new kind of cation but no new kind of anion has been added to those of the simple ternary system, and it can be shown that the Ca^{+2} concentration should decrease

rapidly with increasing Na^+ concentration at a given temperature and CO_2 pressure. This prediction has not yet been tested.

The solubility of calcite in hydrothermal solutions. Studies of the contents of fluids in fluid inclusions from hydrothermal minerals have shown that in hydrothermal solutions the major cations are Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , and Mg^{+2} , and that the major anions are Cl^- , HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, and $\text{SO}_4^{=}$. The electrical neutrality equation in the absence of charged complexes for such a solution can be written in the form

$$2m_{\text{Ca}^{+2}} + m_{\text{H}^+} + \sum_i z_i m_i = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{=}} + m_{\text{OH}^-} + \sum_j z_j m_j$$

where m_i and z_i are the molality and charge of cation i , and where m_j and z_j are the molality and charge of anion j . When in a hydrothermal solution

$$\sum_i z_i m_i = \sum_j z_j m_j$$

the solution is formally equivalent to those in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. When

$$\sum_i z_i m_i < \sum_j z_j m_j$$

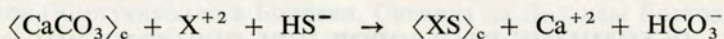
the solution is formally equivalent to those in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$, and when

$$\sum_i z_i m_i > \sum_j z_j m_j$$

the solution is formally equivalent to those in the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{NaHCO}_3$. The individuality of the ions in the sums will appear largely in the differences in their ability to form complexes in solution. A discussion of these individualities is given by Garrels (1962) in his discussion of ion activities and activity products in sea water, which can be considered an analogue of a very low temperature hydrothermal solution.

The application of data for the system $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ to the problem of the solution and precipitation of calcite in hydrothermal systems has been discussed in part by Ellis (1959, 1963) and by Segnit, Holland, and Biscardi (1962), who have pointed out that loss of CO_2 from the fluid phase is an efficient mechanism of calcite precipitation, that single phase fluids will dissolve calcite during their rise except when the thermal gradient in the vein system is so very small that the decrease in solubility due to the reduction of total pressure is less than the increase in solubility due to falling temperature. The new data in the systems $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ and $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$ do not alter these conclusions. It is obvious, however, that factors other than those mentioned above may play an important part in the solution and deposition of calcite in hydrothermal vein systems. In our study of the $\text{Pb} - \text{Zn} - \text{Ag}$ deposits at Providencia, Mexico, we have found

that much of the sulfide ore seems to have been deposited simultaneously with calcite solution, and that reactions of the type



may have played an important role in this process. There is also a good deal of evidence that relatively pure wall-rock calcite was replaced by manganiferous hydrothermal calcite. It seems likely that both types of processes have also played an important part in the formation of other hydrothermal ore deposits in limestone terranes.

*Princeton University
Princeton, N. J.*

References

- Ellis, A. J. (1959): The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. — *Amer. Jour. Sci.* 247, 354—365.
- (1963): The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures. — *Am. Jour. Sci.* 261, 259—267.
- Garrels, R. M. (1960): *Mineral equilibria at low temperature and pressure*. New York.
- Garrels, R. M. - Thompson, M. E. (1962): A chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total pressure. — *Amer. Jour. Sci.* 260, 57—66.
- Miller, J. P. (1952): A portion of the system calcium carbonate - carbon dioxide - water with geological implications. — *Amer. Jour. Sci.* 250, 161—203.
- Segnit, E. R. - Holland, H. D. - Biscardi, C. J. (1962): The solubility of calcite in aqueous solutions; I. The solubility of calcite in water between 75°C and 200°C at CO₂ pressures up to 60 atm. — *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 26, 1301—1331.

О ХИМИЗМЕ РАСТВОРОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ

Е. А. РАДКЕВИЧ, СССР¹

ON THE CHEMISM OF SOLUTIONS IN THE FORMATION
OF TIN DEPOSITS OF VARIOUS GENETIC TYPES

E. A. RADKEVICH, U.S.S.R.

Вопрос о природе, и в частности о щелочности — кислотности рудоносных растворов, следует рассматривать применительно к различным генетическим типам месторождений. В этом отношении интересны материалы, дающие месторождения олова, которые образуются в широком диапазоне физико-химических условий.

Наиболее высокотемпературные касситерито-кварцевые формации — кварцевые жилы и грейзены — образуются из кислых растворов, причем удается проследить изменение характера растворов от ранних щелочных, проявление которых устанавливается в зонах микроклинизации корневых частей жил, до кислых, из которых образуются приконтактовые грейзены. На этих же месторождениях устанавливаются проявления и поздней щелочной стадии в виде полевошпатовых поздних прожилков.

Мне представляется, что кислые растворы, исходящие от интрузива, довольно быстро должны нейтрализоваться по пути следования в результате взаимодействия с вмещающими породами.

Более поздние касситерито-сульфидные месторождения, протягивающиеся на значительное расстояние по падению и связанные с более глубокими активными очагами, характеризуются большой устойчивостью минерализации по вертикали. Судя по минеральному парагенезису жил (ассоциация с карбонатами) и характеру изменения боковых пород, можно предполагать, что растворы носили характер близкий к нейтральному, были слабо щелочными и находились в равновесии с вмещающими породами.

Можно представить, что при образовании касситерито-сульфидных месторождений, в которых касситерит тесно ассоциируется с сульфидами свинца, цинка, меди и др., перенос олова мог происходить в виде растворимых в щелочных растворах сульфосолей (Щербина 1956), что и обуславливало значительное удаление оловоносных растворов от активного очага. Выпадение касси-

¹ Зачитано на заседании.

терита могло происходить при изменении режима кислорода и серы, причем иногда касситерит выделяется из ранее выкристаллизованных минералов сульфостаннатов (Каргуанколло в Боливии, Синанча на Дальнем Востоке).

Колебания режима кислорода и серы играют важную роль в формировании и других минералов касситерито-сульфидных месторождений. О влиянии режима серы и состоянии ее окисления в свое время писал Бетехтин (1951), и нам приятно, что им высказанные идеи подтверждаются данными здесь данными Куллеруда (Kullerud 1965). Изучение руд коллоидного происхождения позволяет предполагать, что отложение рудных компонентов иногда совершается из высококонцентрированных растворов, одновременно заполняющих трещину, при последующем ритмичном осаждении рудного вещества.

*Дальневосточный филиал СО АН СССР
Владивосток*

Литература

- Бетехтин, А. Г. (1951): Явления разложения рудных минералов под влиянием изменения режима серы и кислорода в растворах. — Тр. Федоровской научной сессии 1949. — Сб. „Кристаллография“. Гос. научн.-техн. изд. по черным и цветным металлам.
- Щербина, В. В. (1956): Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. — Сб. „Вопросы геохимии и минералогии“, Изд. Акад. наук СССР, 72—82.
- Kullerud, G. - Yoder, H. S., Jr. (1965): Sulfide-silicate reaction and their bearing on ore formation under magmatic, postmagmatic, and metamorphic conditions. — *Probl. Postmagm. Dep.* 2.

**POSTMAGMATIC ORE DEPOSITION IN THE LIGHT OF FLUID
INCLUSIONS STUDIES PROVIDENCIA MINE, ZACATECAS,
MEXICO**

F. J. SAWKINS - J. S. HUEBNER, U.S.A.

ПОСТМАГМАТИЧЕСКОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ В СВЕТЕ ИЗУЧЕНИЯ
ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ. РУДНИК ПРОВИДЕНЦИЯ, ЗАКАТЕКАС, МЕКСИКА

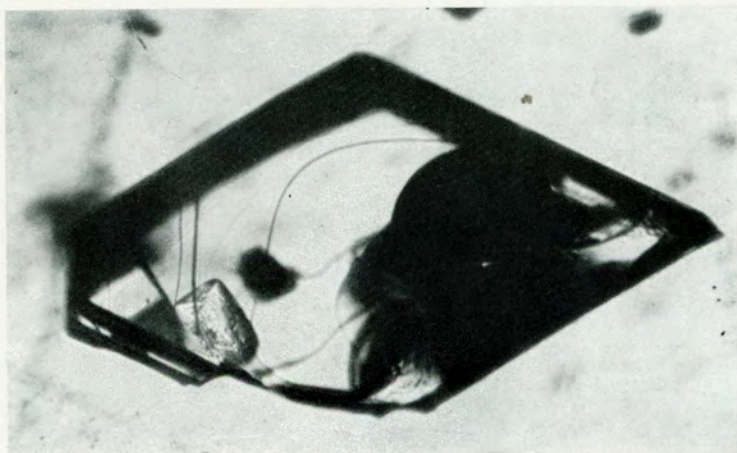
Ф. И. СОКИНС - И. С. ГЮБНЕР, США

Setting. In the Providencia mining area pipe-like bodies of Ag-Pb-Zn-sulfide ore occur in steeply dipping Upper Jurassic and Cretaceous limestones. The ore bodies have a close spatial relationship to a quartz monzonite stock that has been intruded into the core of a large anticline (Rogers et al. 1956, Snively 1954). The nearby Concepcion del Oro stock is approximately 40 million years old (Buseck 1961), and it seems most likely that the Providencia stock is of the same age. At the contact between the monzonite and the carbonate country rock a zone of lime silicate of variable thickness has been formed. The field relations indicate that a large part of the lime silicates was probably produced by postmagmatic solutions; only minor amounts appear to have been produced by direct reaction of monzonite magma with limestone.

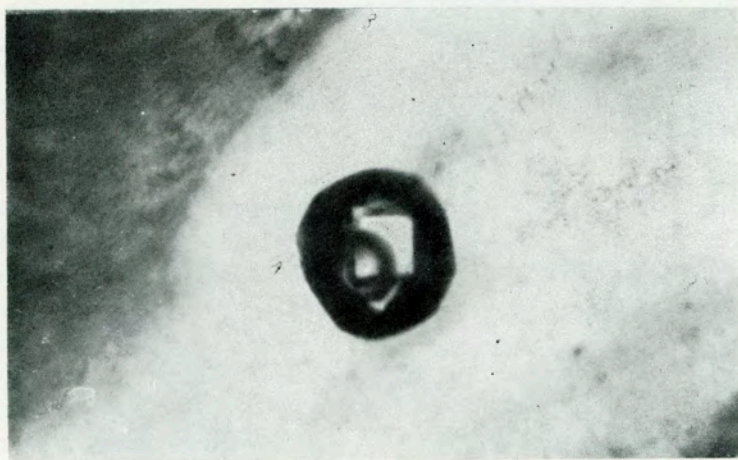
Wall-rock alteration in the intrusive. No ore has been found within the intrusive itself, but many pyrite stringers, some containing fluorite and small amounts of sphalerite, galena and chalcopyrite do occur, and are flanked by alteration zones. The spatial relationship of the ore bodies and the monzonite suggests that the hydrothermal ore-forming solutions have emanated from the monzonite at depth, and that the alteration zones in the monzonite resulted from the action of solutions essentially similar to those that were responsible for the formation of the ore bodies. The alteration is primarily muscovitic, and sulfur and iron have been introduced into the alteration zones.

Structural control of ore bodies. The bulk of the ore in the camp occurs in the narrow zone of recrystallized limestone between the monzonite and the La Caja shale; this shale, which was altered to hornfels by the monzonite, probably prevented the ore solutions from passing easily into the limestones beyond it (fig. 1).

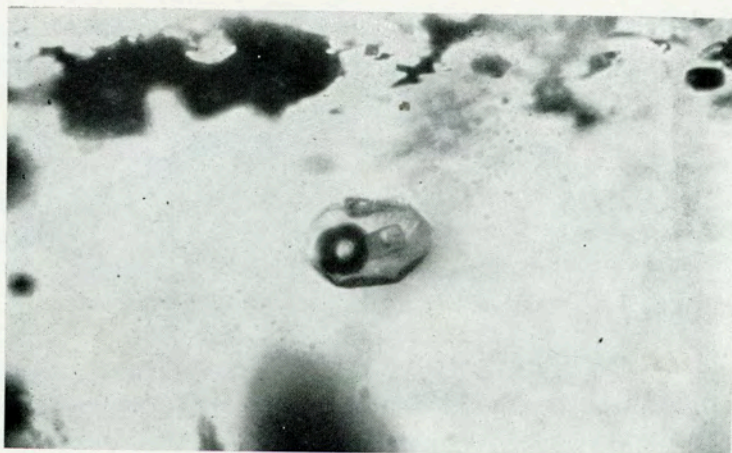
The ore controls within these recrystallized limestones are not easy to define, but as the ore bodies have such definite, pipe-like forms (fig. 2), they may well be related to the intersection of throughgoing fractures. The two largest ore bodies in the camp, Zinc West and Animas, owe their position, at least in part, to the Zinc West fault; this fault can be defined by plotting the offset of the monzonite-limestone



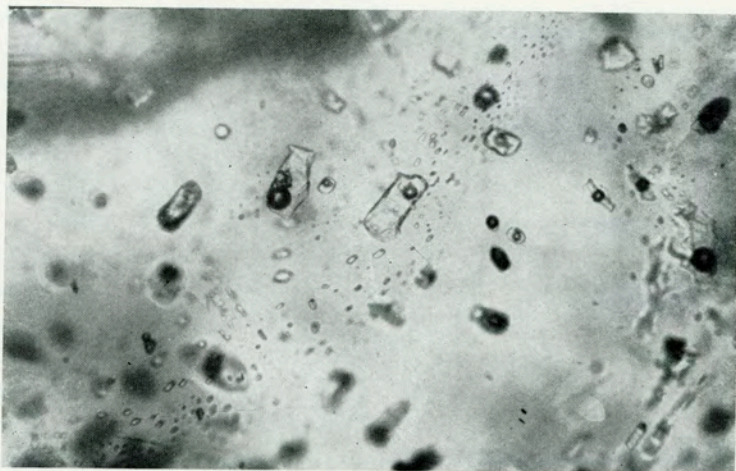
1. Primary fluid inclusion in sphalerite that contains two cubic daughter minerals — probably NaCl and KCl. $\times 480$.



2. Primary fluid inclusion in sphalerite that contains a large cubic daughter mineral. $\times 1000$.



3. Primary fluid inclusion in calcite that contains a cubic daughter mineral. $\times 480$.



4. Fluid inclusions in fluorite, some containing a cubic daughter mineral. These inclusions are probably secondary and contain variable gas/liquid volume ratios. $\times 480$.

and of the shale-limestone contact as revealed by mining and exploration drilling.

The Animas ore body lies in the finer grained, less pure limestones of the Taraises-Cupido formation (Snively 1954) above the La Caja shale. The ore body has a rather complex shape: mantolike between the 15 and 17 levels, and pipe-like below and above (fig. 2). From the 18 level down the Animas ore body lies on the Zinc West

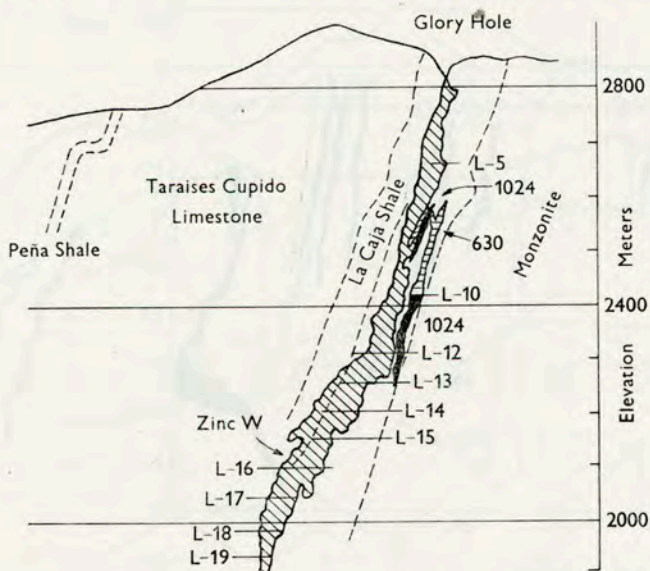


Fig. 1. Section showing relationship of Zinc West and related ore bodies to monzonite contact (Modified after Triplett 1952)

fault, and the pipe actually approaches the La Caja shale, so that in the deepest levels of the mine the Zinc West and the Animas pipes are separated only by the La Caja shale itself. There seems to be little doubt that both ore bodies owe their origin to hydrothermal solutions which used the same conduit at depth.

Mineralogy and paragenesis. The mineralogy of the ore bodies is comparatively simple: sphalerite, galena, and pyrite are the major sulfide minerals; the major gangue minerals are quartz and calcite in several crystallographic forms. Chalcopyrite and tetrahedrite are present in varying, but generally small amounts throughout the ore, and in Animas bournonite and geocronite are often found as coatings on galena crystals. Fluorite is found only in those ore bodies that are close to the main monzonite stock, while kutnahorite and rhodochrosite are found locally in the Salaverna ore body.

The deposition of most of the ore involved the replacement of limestone; however, a significant fraction of the ore was deposited in open cavities. The paragenesis has been worked out largely by studying the superposition of minerals in specimens taken from vugs. Each pipe was studied in this manner throughout its exposed depth,

and a compilation of data from the various sampling localities showed that the ore bodies have had a very similar history (fig. 3). Conclusions drawn from the study of underground exposures and polished sections were in general agreement with the results obtained from the study of the vug material. During the growth of zoned sphalerite crystals from levels 20, 21, and 22 of the Animas ore body several breaks

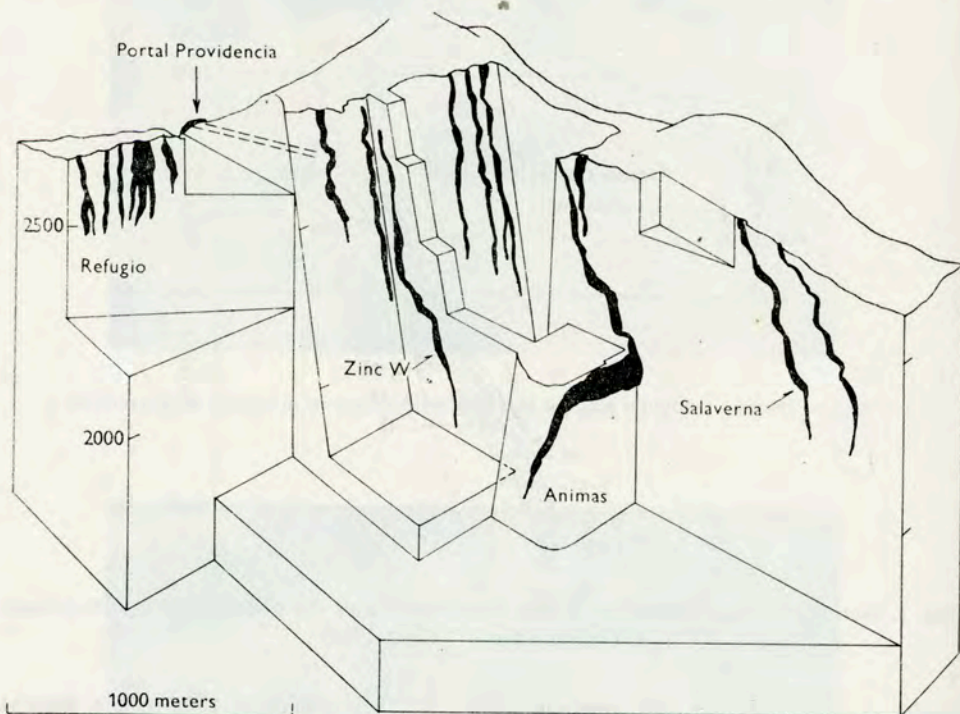


Fig. 2. Perspective diagram showing some of the ore pipes, Providencia. (Modified from Congreso Internacional Geologico XX. Mexico 1956, Excursion C-3)

in sphalerite precipitation occurred, and during some of these solution of early sphalerite preceded resumption of sphalerite deposition. Small crystals of chalcopyrite grew on sphalerite surfaces during one of these breaks in sphalerite deposition, whereas minute quartz crystals within the outermost zones of some specimens apparently grew simultaneously with their host.

Quartz is rare in the deeper levels of the mine and becomes more abundant as one approaches the surface. It appears that the quartz was able to grow at successively lower levels in the ore bodies during the general decrease in temperature toward the end of the period of mineralization. This conclusion can be interpreted in terms of the experimental data for the system $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Kennedy 1950, Morey et al. 1962).

At depth the ore bodies either pinch out, or, as in the case of Zinc West, become increasingly pyritic. The Pb/Zn ratio definitely decreases with depth, whereas the copper values increase downward.

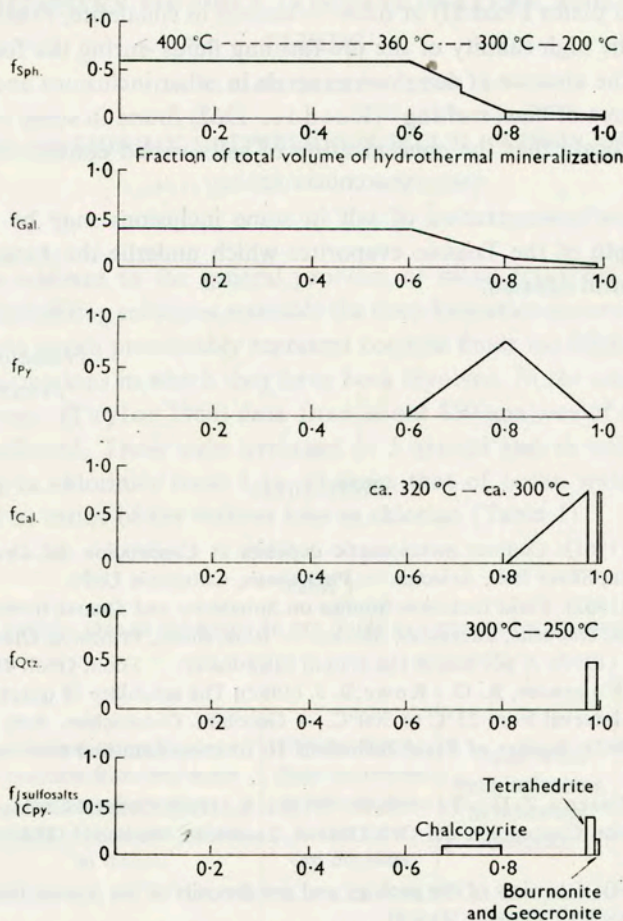


Fig. 3. Generalized paragenetic diagram showing temperatures of deposition for the unoxidized portions of the Zinc West and Animas ore bodies

Note: f_x is the ratio of the volume of mineral x to the total volume of the minerals deposited during a particular stage in the development of the deposits

Fluid inclusion studies. We have measured the temperature of gas phase disappearance on heating in a large number of fluid inclusions in sphalerite and quartz and in a smaller number of inclusions in calcite. The results suggest that the decrease of temperature with elevation in the pipes at a particular time was small compared to the variations in temperature during the period of ore deposition. The temperature structure in Zinc West during one deposition was very similar to that

in Animas despite the difference in distance of these ore bodies from the monzonite contact, and a generalized summary of our temperature data for both ore bodies has been combined with the paragenetic data in figure 3.

The presence of daughter minerals (cubic crystals, presumably largely NaCl — see photographs on plates I and II) in some inclusions in sphalerite, calcite, and fluorite demonstrates the high salinity of the ore-forming fluids during the formation of the host crystals. The absence of daughter minerals in other inclusions and the relatively high temperatures of “last melting” (Roedder 1962) found in some inclusions from Providencia indicate that the concentration of salts varied considerably during ore deposition.

The extreme concentration of salt in some inclusions may be related to the presence at depth of the Triassic evaporites which underlie the Jurassic limestones in north — central Mexico.

*Princeton University
Princeton, N. J.*

References

- Buseck, P. R. (1961): Contact metasomatic deposits at Concepcion del Oro, Mexico; Tem Piute, Nevada; Silver Bell, Arizona. — PhD thesis, Columbia Univ.
- Huebner, J. S. (1962): Fluid Inclusion Studies on Sphalerite and Quartz from the Providencia Lead and Zinc Deposits, Zacatecas, Mexico. — B. A. thesis, Princeton Univ.
- Kennedy, G. C. (1950): A portion of the system silica-water. — *Econ. Geol.* 45, 629—653.
- Morey, G. W. - Fournier, R. O. - Rowe, J. J. (1962): The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25°C to 300°C. — *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 1029—1043.
- Roedder, E. (1962): Studies of Fluid Inclusions II; freezing data and their interpretation. — Manuscript.
- Rogers, C. L. - Cserna, Z. D. - Tavera, E. - Ulloa, S. (1956): General Geology and Phosphate Deposits of the Concepcion del Oro District, Zacatecas, Mexico. — U.S. Geological Surv. Bull. 1037-A.
- Snively, N. (1954): A review of the geology and ore deposits of the Avalos District. — *Minera Mexicana Penoles Company Report.*
- Triplett, W. H. (1952): Geology of the Silver-Lead-Zinc Deposits of the Avalos-Providencia District of Mexico. — *Min. Eng. A. I. M. E. Trans.* 193, 583.

THE CHEMISTRY OF DEEP CONNATE WATERS AND OF ORE FLUIDS

J. H. TAYLOR, GREAT BRITAIN¹

ХИМИЗМ ГЛУБИННЫХ ПОГРЕБЕННЫХ ВОД И РУДНЫХ ФЛЮИДОВ

И. Г. ТЭЙЛОР, ВЕЛИКОБРИТАНИЯ

It may be relevant to the general problem of metal transport to consider to what extent mineralizing solutions resemble the deep formation waters of sedimentary basins, — waters which presumably represent connate fluids modified by the various mineral transformations in which they have been involved. In the course of a recent study of diagenesis (Taylor 1964) data from about 850 analyses of deep formation waters were collected. These were averaged in 5 groups and in order to compare waters ranging in chlorinity from 1 to 10 times that of ocean water, all the data were expressed as ratios of the various ions to chlorine (Table 1).

Table 1

Ratio of various ions to chlorinity in ore fluids as compared with connate waters

	1	2	3	4
	Normal range in composition from sea water to deep formation waters (sea water values in italics)	Water from fluid inclusions in Mississippi Valley type ore deposits	Water from fluid inclusions in other ore deposits	Water from Niland borehole in Salton Sea area of southern California
Na/Cl	0.439—0.556	0.475	0.495	0.294
K/Cl	0.005—0.020	0.032	0.062	0.129
Ca/Cl	0.021—0.137	0.110	0.190	0.217
Mg/Cl	0.011—0.067	0.039	0.39	low
Li/Cl	<i>0.000005—0.0002</i>	—	—	0.0017
Sr/Cl	<i>0.001—0.009</i>	—	—	0.011
SO ₄ /Cl	0.001—0.140	0.021	0.134	low
B/Cl	<i>0.00024—0.0005</i>	0.0012	0.0026	0.0027
Chlorinity in p. p. m.	<i>19,000—99,500</i>	102,100	64,800	184,000

¹ Delivered at the session.

Column 1 in the table shows the general range in composition between normal ocean water and the more concentrated connate brines. It should be emphasized that the extreme values quoted for the connate waters are average of a group of analyses not values from individual samples. It will be obvious that the data for the rarer constituents, Li, Sr and B come from a relatively small number of the total analyses.

The results show familiar trends. In all these brines Na, K, Mg, HCO_3 and SO_4 are reduced relatively to Cl as compared with ocean water, and Ca, Li, Sr and B are increased. Ba is almost certainly also increased but, in view of the danger of contamination from drilling mud, the data for Ba are not included.

In column 2 corresponding ratios are given for the average of 3 analyses of fluid inclusions from Mississippi Valley type deposits (from Roedder et al. 1963). Column 3 represents the average of 5 fluid inclusions from other hydrothermal deposits quoted from the same publication. Column 4 gives the ratios for the water from the recent geothermal borehole near Niland in the Salton Sea area of Southern California described in Dr. D. E. White's contribution to the discussion. No values for Mg and SO_4 are given in the account so far published (White et al. 1963) but from the text it is clear that they are very low.

In the fluids from the Mississippi Valley type deposits the ratios of Na, Ca, Mg and SO_4 to Cl are well within the range of Column 1, B is more concentrated than in connate waters and K is more concentrated than in sea water whereas normally connate waters are impoverished in K. Similar trends are recognizable in column 3. Both the K/Cl and B/Cl ratios show still higher values and the Ca/Cl ratio also is higher than that normal in connate waters. In the water from the Niland borehole the concentration of Ca, Li, Sr and B and the impoverishment in Na and presumably also in Mg and SO_4 are beyond the average range of evolution of connate brines. However for all these elements the evolution is in the same direction as in connate waters: ions which are concentrated in connate waters are concentrated in the Niland water and vice versa. As in the case of the fluid inclusions, the only element to move against the connate water trend is K.

Though data for mineralizing solutions are still very meagre, the resemblances to connate waters seem too close to be fortuitous. It may be suggested that all these mineralizing fluids contain a percentage of connate water, greatest in the case of the Mississippi Valley type deposits and least in the water from the Niland borehole. It also seems evident that some constituents, certainly K and possibly Li and B have been added from some other source.

In view of the widespread occurrence of deep connate brines it appears unlikely that mineral deposits could be formed in unmetamorphosed sediments except from solutions containing a substantial component of these waters. If this is so, metals must have been transported, in the latter stages of their journey at least, in systems low in sulphur and a source for the sulphur necessary for the formation of sulphides

must be sought elsewhere. More detailed investigation of deep connate waters might prove a valuable aid to the study of the problem of metal transport in ore genesis.

*University of London King's College
London, W. C. 2*

References

- Roedder, E. - Ingram, B. - Hall, W. E. (1963): Studies of fluid inclusions III: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range. — *Econ. Geol.* 58, 353—374.
- Taylor, J. H. (1964): Some aspects of diagenesis. — *The Advancement of Science*, 20, 417—436.
- White, D. E. - Anderson, E. T. - Grubbs, D. K. (1963): Geothermal brine well: mile-deep drill hole may tap ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism. — *Science* 139, 919—22.

METAL CONTENTS OF SOME GEOTHERMAL FLUIDS

D. E. WHITE, U.S.A.¹

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В НЕКОТОРЫХ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Д. Э. УАЙТ, США

The chemical compositions of subsurface waters, thermal and mineral springs, and volcanic emanations have been summarized recently (White - Hem - Waring 1963, White - Waring 1963). In general, the more soluble components, such as the alkali and halogen groups of elements, are the most useful in providing diagnostic characteristics for determining the origin and history of thermal and mineral waters (White 1957a, 1957b). The rare and valuable metals of most ore deposits are generally found in very low concentrations in natural waters and steam at and near the earth's surface. This paper is a summary of recent investigations of the metal content of some natural fluids, emphasizing fluids in geothermal rather than in "normal" temperature environments.

Volcanic fumaroles. Much qualitative work has been done on incrustations surrounding volcanic fumaroles (summarized briefly by White and Waring 1963, p. K 9—K 10). A major problem that seldom has been resolved with confidence is to determine which components were precipitated from vapor and which were derived by reaction with surrounding rocks.

Oana's careful search for many metals in condensed vapors from three volcanic fumaroles of different temperatures at Showa-shinzan, Japan (Nemoto - Hayakawa - Takahashi - Oana 1957, p. 122—123, White - Waring 1963, p. K 24) revealed relatively low concentrations of most metals, which is consistent with known low solubilities of compounds of low volatility in low-pressure gases (table 1, columns 1 to 3). The concentrations of most metals are highest in the hottest fumarole (760°C) and decrease with decreasing temperature.

A similar tendency has been found by Basharina (1961) in a recent thorough study of Kamchatkan volcanic gases. When reported metal concentrations in the evaporated residues are recalculated as concentrations in the original gases, a relationship to temperature is even more pronounced.

Relatively dilute chloride waters associated with geysers and high geothermal gradients. The thermal waters of geyser areas contain considerably more dissolved matter than dilute or potable water. Evaporated residues of geyser waters generally range from 1,000 to 5,000 ppm (White 1957a, White -

¹ Delivered at the session.

Hem - Waring 1963, table 17). The very high geothermal gradients found in near-surface drill holes, and the high rates of heat flow suggest a close relationship to volcanism. We might expect, therefore, to find evidence for associated epithermal ore deposits of volcanic origin; and we do in fact find sporadic traces of precipitated Au, Ag, Hg, As, and Sb. Almost all waters of this type are relatively high in As (table 1, columns 4, 5, and 6) and associated hydrothermal alterations are generally similar to those of epithermal Au-Ag deposits (White 1955, p. 109—116, 138 to 142; Sigvaldason - White 1961; White - Sigvaldason 1963). However, neither geothermal exploration nor other drilling has yet revealed any concentration of ore minerals in hot spring systems that approaches an economically attractive size and grade. The exceedingly low content of Cu, Pb, and Zn, in fact, suggests that these waters are either unrelated to base-metal ore deposits, or that very effective processes are precipitating these metals below presently explored depths — depths which range from 50 to 1,200 meters.

The dissolved ionic or molecular species of As, Sb, and the more valuable metals have not been identified with certainty at Steamboat Springs, Nevada, where near-maximum concentrations of As and Sb for natural waters occur. Below the surface these waters are close to 6 in pH, relatively high in CO₂, low in sulfide content, and nearly colorless. Chemical evidence from natural waters casts serious doubt on the theory, suggested by some experimental work, that As, Sb, and Hg are transported by alkaline sulfide solutions. Other complex ions stable at or near the neutral point are suspected but their identity is not yet known.

Thermal waters associated with mercury deposits. Sulphur Bank, California, is probably the most productive mineral deposit in the world that is unquestionably related closely to hot springs (White - Roberson 1962; table 1, column 8). The Hg deposit is localized in a Quaternary andesite lava flow and underlying rocks, and concentrations of Hg were immediately below the water table that existed prior to mining. Present temperatures of the active hot springs (80°C and less) and present rate of heat flow (about 0.2×10^6 cal/sec) are relatively low compared to other hot spring areas that are clearly related to volcanism. The excess heat is almost certainly related to the Quaternary volcanism, but the chemical and isotopic compositions of the water and gases now being discharged suggest a dominantly nonvolcanic origin, probably from sedimentary rocks that are being reconstituted in the thermal environment at depth. If the present fluids are indeed nonvolcanic, the mercury is probably also nonvolcanic.

Some evidence relates other Hg deposits of the California Coast Ranges to sedimentary rocks and organic processes. The Abbott mine 15 miles east of Sulphur Bank discharges mildly thermal water with alkali metal and halogen proportions similar to those of oilfield waters (White - Hem - Waring 1963, p. F 50 — F 51; table 1, column 9). Petroleum and hydrocarbon gases are also abundant in this mine, and froth veins (Bailey 1959) consisting of spherical shells of opal that enclose droplets of petroleum are common. Froth veins and hydrocarbons are also associated

Table 1

Reported metal contents of some

	1	2	3	4	5	6	7
Description and location	Volcanic gases, Showa-shinzan, hypersthene dacite dome, Hokkaido, Japan			Upper Basin, Yellowstone Park, Wyo.	Steam-boat N. T. No. 2 well, Washoe Co., Nev.	Bore 27 Wairakei New Zealand	Haukadalur, Iceland
Ore metals deposited	?	?	?	(As)	Hg, Sb, As, Ag, Au	Traces Au, Ag	none seen
Temperature at source, °C	~1,000 (?)	~1,000 (?)	~1,000	> 180	> 175	~260(?)	> 180(?)
Temperature, collecting point, °C	760	525	220	94 (non-erupted)	94 (erupted)	~100 (erupted)	100 (non-erupted)
Total dissolved matter, p.p.m.	33,432	28,698	16,685	1,320	2,650	4,390	980
Dominant components	H ₂ O, CO ₂ , SO ₂	H ₂ O, CO ₂	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , H ₂ S	Na, Cl, SiO ₂	Na, Cl, SiO ₂	Na, Cl, SiO ₂	SiO ₂ , Na, CO ₃ , Cl
pH (at air temperature)				9.6	8.5	8.4	9.7
H ₂ S and S (as p.p.m. H ₂ S)	12	44	1,080	22.6	22.0	22.0	22.7
Metal contents, in parts per million							
Cu	¹ 0.03	¹ 0.03	¹ 0.004	¹ 0.003	¹ 0.005	¹ 0.009	¹ 0.003
Ag	¹ 0.003	¹ 0.0007	¹ <0.0001		³ present		¹ 0.0008
Fe	1.3	1.2	5.9	.06	.00	1.13	.02
Mn				.0	.02	< ¹ 0.01	.00
Pb	¹ 0.03	¹ 0.03	¹ 0.005				¹ 0.02
Zn	¹ 1.5	¹ 1.4	¹ 0.02				
Ni	¹ <.01	¹ 0.0007	¹ 0.0007				¹ 0.006
Cr				¹ 0.001			¹ 0.002
V							
Mo	¹ trace	¹ trace	¹ trace	¹ 0.06			¹ 0.003
W				¹ 0.1			
Sn	¹ 0.03	¹ 0.006	¹ 0.001				
As	¹ 1.7	¹ 1.3	¹ 0.007	1.5	3.5	4.6	.06

geothermal fluids

8	9	10	11	12	13	14	15
Sulphur Bank Hg hot spring ore deposit, Lake Co., Calif.	Abbott Hg mine Colusa Co., Calif.	Amedee Hot Spring, Lassen Co., Calif.	Abraham hot spring ore deposit, Juab Co., Utah	Ouray hot spring ore deposit, Ouray Co., Colo.	Hot Lake, Yellowstone Park, Wyo.	Arima, Japan	Geothermal brine well, Imperial Co., Calif.
Hg, (Sb)	Hg	Hg	Mn	Mn, W	Mn	?	Cu, Ag, Fe, As, Sb, Bi
>150	≥33	(?)	(?)	(?)	>150(?)	?	>300
69.5	26	92	82	62	93	94	~200 (erupted)
6,970	7,250	841	3,640	1,760	622	71,800	330,00
Na, NH ₄ , HCO ₃ , Cl, B	Na, Mg, HCO ₃ , Cl	Na, SiO ₂ , SO ₄ , Cl	Na, Ca, Cl, SO ₄	Ca, Na, SO ₄ , HCO ₃	Na, HCO ₃ , SiO ₂	Na, Ca, K, Cl	Na, Ca, K, Cl
6.8	7.1	8.5	6.6	6.8	7.3	5.8	~5.5
² 12	<1(?)	² .2	0	0	0	.9	<10?
¹ .01	¹ 0.006	¹ .01	¹ 0.004	¹ .02 ¹ .002	¹ .02 ¹ .0006	.1 0	¹ 10 ¹ 1
.0	¹ .04	.01	¹ .02	.42	¹ .01	157	3,200
.1	.0	¹ .003 ¹ .009	.8	.92 ³ present ³ present	¹ .2	42 .4 .2	2,000 104 ¹ ~300
		¹ .02 ¹ .002		³ present ³ present ¹ .02 ³ present	¹ .003 ¹ .0006	.001 .09 5.7	³ present ³ present
		¹ .06 ¹ .2	³ present	³ present	¹ .002	.06	⁴ <.05
.00	.00	.16	.06	.00		.0005 0	⁴ .65 ⁴ 15

Table 1

	1	2	3	4	5	6	7
Description and location	Volcanic gases, Showa-shinzan, hypersthene dacite dome, Hokkaido, Japan			Upper Basin, Yellowstone Park, Wyo.	Steam-boat N. T. No. 2 well, Washoe Co., Nev.	Bore 27 Wairakei New Zealand	Haukadalur, Iceland
Metal contents in ppm (continued)							
Sb	¹ <.1	¹ <.01	¹ <.005		¹ .8	.1	
Hg					³ present		
Bi	¹ <.05	¹ <.005	¹ <.002				
Ca	4.6	4.3	21	.8	6.7	15.3	.4
Mg	32	14	7.9	.0	1.9	1.6	.5
Sr				¹ .004	1.1	¹ .2	¹ .02
Ba				¹ .1	¹ .2	¹ .06	¹ .02
Li				5.2	9.0	12.6	.2
Na	22	22	13	352	763	1,210	233
K	15	11	1.7	24	75	204	11
Rb				¹ .2	¹ 1.3	2.7	¹ .06
Cs				¹ .3	¹ 2.1	2.7	
Al	15	14	1.3	.2	.2	.0	.9
Ti				¹ .004			¹ .02
Zr							
SiO ₂	253	289	48	363	353	690	359
Reference	White and Waring 1963, p. K-24, recomputed from Oana (Nemoto et al. 1957, p. 122-123)			White, Hem, Waring 1963, p. F40-F41	Unpublished; See White, Hem, Waring 1963, p. F40-F41; White 1955	Unpublished anal. by J. A. Ritchie, Dominion Lab. New Zealand, and others	White, Hem, Waring 1963, p. F40-F41

¹ Spectrographic analysis of evaporated residues converted to ppm in original water; anal. 1-3 residues.

² Fixed at time of collection as CdS.

³ Found in solid phases being deposited, but below limit of detection in evaporated residue.

⁴ Determined by Ward, U.S. Geological Survey, who also reported Se < 0.5 and Te < 0.003.

(continued)

8	9	10	11	12	13	14	15
Sulphur Bank Hg hot spring ore deposit, Lake Co., Calif.	Abbott Hg mine Colusa Co., Calif.	Amedee Hot Spring, Lassen Co., Calif.	Abraham hot spring ore deposit, Juab Co., Utah	Ouray hot spring ore deposit, Ouray Co., Colo.	Hot Lake, Yellowstone Park, Wyo.	Arima, Japan	Geothermal brine well, Imperial Co., Calif.
³ present		³ present	³ present	³ present		0	4.5
³ present						0	4.008
20	64	16	352	376	14	3,880	40,000
55	443	·0	49	6·1	·07	38	35
¹ ·6	¹ ·5	¹ ·06	¹ 8	¹ 1·7	¹ ·01	2·0	740
¹ ·3	¹ ·2	¹ ·05	¹ 0·2	¹ ·05	¹ ·01	59	200
4·4	1·8	·0	¹ 1	1·0	·46	53	300
1,190	1,500	227	770	111	89	19,600	51,000
23	39	6·8	54	8·0	13	4,440	24,000
	¹ ·06		¹ 0·2		¹ ·08	3·3	168
					¹ ·06	2·4	22
·6	1·6	·23	·0	·14	¹ ·15	71	450
		¹ ·005	³ present	¹ ·02	¹ ·004	2·5	³ present
					¹ ·002		³ present
42	16	96	75	49	199	146	~100
White, Hem, Waring 1963, p. F50—F51			Hewett, Fleischer, Conklin 1963, p. 29—31		White unpublished	Summarized by White, Hem, Waring 1963 p. F38—F39	White, Anderson, Grubbs 1963; Unpublished analysis by J. D. Hem and others
White, Roberson, 1962							

by Oana, 4—15 by U.S. Geological Survey; blank spaces indicate below limit of detection in evaporated

with many other Hg deposits of western California. In addition the whole belt of Hg deposits of California contains many mildly thermal mineral springs characterized by a relatively high content of CO_2 , B, I, and NH_4 , but the proportions of alkali and halogen elements suggest a metamorphic or connate origin rather than magmatic (White 1957b, White - Hem - Waring 1963, p. F 11 — F 12).

Petroleum, natural gas, and the brines of the Cymric oilfield of southwestern California (Bailey - Snavely - White 1961) contain notable quantities of Hg; 0.1 to 0.5 ppm is reported in brines from rocks of early to middle Tertiary age, and the associated petroleum contains 2 to 20 ppm Hg, the highest content yet reported for natural fluids. Hg in the petroleum is probably contained in metal-organic compounds.

The chemical state of mercury in or associated with natural waters is not known with certainty, but Hg is probably present as one or more complex ions stable at nearly neutral pH, relatively high CO_2 pressure, and low to perhaps moderate sulfide content. In some situations, transport of mercury in a CO_2 -rich vapor phase has been suspected. The slightly alkaline waters of two spring systems with little associated vapor have deposited small quantities of Hg, but their sulfide content near the surface is low (Dickson and others 1957, White - Hem - Waring 1963, p. F 50 — F 51; table 1, column 10); these occurrences suggest transport in the liquid phase, perhaps as a bisulfide but not an alkaline sulfide complex.

Thermal waters depositing manganese oxides. Thermal springs known to be depositing Mn oxides (Hewett - Fleischer - Conklin 1963, p. 23—33, White - Hem - Waring 1963, p. F 50 — F 51, table 1; columns 11—13) are generally dilute slightly reducing bicarbonate waters that are nearly neutral in pH. Total dissolved matter seldom exceeds 5,000 ppm. The Mn is probably transported as the manganous bicarbonate complex (Hem 1963, p. A 31 — A 43); manganic oxides precipitate near the surface, either because of access to atmospheric oxygen or perhaps even more because of an increase in pH that accompanies exsolution of CO_2 (White - Sandberg - Brannock 1953, p. 496—499, Ellis 1959). The pH change is clearly responsible for precipitation of the abundant travertine usually associated with the Mn oxides.

Thermal waters of high salinity. Thermal waters of very high salinity are seldom found at or near the surface. A few examples that have been analyzed in considerable detail are listed by White, Hem, and Waring (1963, tables 15, 16, 17, and 27; see also table 1, columns 14, 15). Metals of particular significance to ore deposits are generally each reported in concentrations between 0.01 ppm and 0.1 ppm. Relatively high concentrations of many metals can remain undetected by emission spectrography of evaporated residues. The lower limit of detection of Pb, for example, is 10 ppm in the residue. Almost a part per million of Pb thus will not be detected in a brine of 10 percent salinity, but only 0.01 ppm of Pb will be found in a dilute water containing as little as 1,000 ppm of dissolved matter. The reporting of Cu in every analysis of table 1 is due largely to the high sensitivity of Cu in the emission

spectrograph (lower limit about 0.5 ppm). Zn, on the other hand, is seldom reported because its lower limit of detection in an evaporated residue is about 200 ppm. Probably for this reason, some metals were detected in the dilute waters of analyses 7, 10, and 13 of table 1 that were not found in the more saline waters.

The saline thermal waters of Arima, Japan (table 1, column 14), are significant for the relatively high contents of Cu, Pb, Zn, and other metals found by Ikeda and summarized by White, Hem, and Waring (1963, table 16). Because the spring waters are high in calcium chloride, they were compared to oilfield waters similarly high in Na, Ca, and Cl. Recently, however, Roedder and his associates of the U.S. Geological Survey (written communications, 1963) have demonstrated that fluid inclusions in minerals of a base metal deposit at the Creede Caldera, Colorado, are similarly high in Na, Ca, and Cl. The proportions of Na, K, Li, and B in the Creede fluid inclusions are more like those of the Arima waters than to oilfield waters. The relationships to volcanism, the presence of a crystalline basement, and the absence of any known marine source rocks for connate waters within 50 miles of the Creede deposit point almost conclusively to a magmatic origin for the brine in the inclusions. The similarity of the Arima brine suggests that it, too, may be of magmatic origin. Czamanske, Roedder, and Burns (1963) have recently found that in the Creede fluid inclusions the concentrations of Cu, Mn, and Zn are each a few hundred ppm as compared to the lower concentrations in the Arima brine.

A spectacular geothermal brine has been discovered recently in Southern California at depths of 1,500 to 2,000 meters and at temperatures in the order of 300°C or more (White - Anderson - Grubbs 1963). This brine is a potential ore fluid — the first active ore fluid penetrated by a drill hole and available for direct study.

The area is in a structural trough that is the northward continuation of the Gulf of California, and is also near the southern limit of the recognized San Andreas fault. Near the geothermal area, geophysical evidence indicates a depth to the pre-Tertiary basement of 4,000 to 6,000 meters; the upper 2,000 meters are dominantly fine-grained homogeneous siltstones of probable late Tertiary and Quaternary age. A line of rhyolite and obsidian domes of late Quaternary age were erupted from the magma chamber that must be the source of the great geothermal anomaly of the area. The geothermal anomaly is large, perhaps with a diameter at depth of at least 15 kilometers.

The dissolved salts of the brine consist dominantly of Na, Ca, and Cl, with very high K, Li, Rb, and Cs (see table 2). Note the low Br/Cl ratio of less than 0.001. This suggests that the brine is not connate to salt deposits, and is also not consistent with solution of end-stage evaporites.

Contents of heavy metals are shown in table 1, column 15. The Cu, Pb, Zn, Ag, As, and Sn are higher than in any other known near-neutral water, with the exception of the fluid inclusions in ore minerals mentioned by Roedder (this volume). We do not yet have agreement on the Zn content, reported from about 200 to 900 ppm, depending on the method of analysis.

Note in particular the low content of reduced sulfur species; total S as SO_4 is less than 60 ppm. As will be seen, at least a little sulfide is present, but the brine is clearly deficient in total sulfur (Lovering 1961); sulfide complexes must be minor, with most of the metals present as chlorides. Access to some other source of sulfur is essential to precipitate most of these metals as sulfides.

Table 2

Some components of Salton Sea geothermal brine I. I. D. No. 1, California

Ca	40,000 p.p.m.	Cl	185,000 p.p.m.
Mg	35	F	18
Sr	740	Br	146
Ba	200	I	22
Na	51,000	HCO_3	—
K	25,000	SO_4	56
Li	300	NO_3	35
Rb	168	B	300
Cs	22		
NH_4	482		

Table 3

Deposits in discharge pipes of I. I. D. No. 1, Salton Sea, California

Temp., °C	~220	~200	~150
Si	major	major	major
Fe	4.8%	7.0%	6.0%
Mn	.06	.4	.3
Cu	> 20	~20	~18
Ag	~ 7	1.3	2.8
Pb	.01	.01	.007
As	.18	< .1	.1
Sb	.72	.17	.25
Bi	.11	.004	.009
S	~ 7	~ 8	~ 5

Deposits were formed in discharge pipes from the erupting brine during a 90-day production test; an estimated 5 to 8 tons were deposited. Note the very high contents of Cu and Ag (table 3); also note the relative concentration of Bi in the highest-temperature deposit, with Sb and As concentrated to lesser extents in the same deposit. Mn is enriched at lower temperatures. The soluble components, here even including Zn, nearly all Pb, and most Fe and Mn, were transported on beyond these sites of deposition. Thus, a crude mineral zoning is evident. Ore minerals identified by Skinner, U.S. Geological Survey (written communication, 1963) include bornite, digenite, high-temperature djurleite, pyrite, chalcopyrite, stromeyerite, native silver, tetrahedrite, arsenopyrite, galena, and fluorite. These were not all in the same sample.

The origin of the brine and dissolved matter is critical. Doe and Hedge of U.S. Geological Survey (written communication, 1963) have studied the Pb and Sr isotopes of the brine and also of Quaternary obsidian from the largest dome of the geothermal area, presumably erupted from the magma chamber that supplies the heat. Their work will be reported more fully elsewhere, but in summary the Pb and Sr of the brine and the obsidian cannot be derived from a single homogenized magma chamber. The Sr of the brine is more enriched in Sr^{87} than sea water, which suggests a strong influence by a crustal environment, but Sr^{87} of the obsidian is near the minimum

for young continental rocks of the western United States, and is even within the range for oceanic basalts.

We have looked at the isotopic composition of the waters of many of the major hot spring areas of the world associated with Quaternary volcanism, on the assumption that those volcanic areas with extremely high rates of heat flow should contain at least some magmatic water. The hot spring waters of each system are systematically higher in O^{18} than nearby surface waters of each system, but the deuterium contents are virtually identical to the surface waters of each particular area (Craig - Boato - White 1956). We see no tendency for convergence of the trendlines toward a point or small range in isotopic composition that might be considered to be magmatic water. We must conclude that water of surface origin constitutes the overwhelmingly dominant source for each spring system, and that the "oxygen shift" demonstrated for each system is caused by exchange with the high O^{18} oxygen known to characterize silicate rocks. A very small contribution of magmatic water could be lost in the uncertainty; such a contribution could be as much as 1 or 2 percent at Steamboat Springs, Nevada, where our data are most extensive. Up to now, I have not considered waters of probable connate and metamorphic origin or the Salton Sea geothermal brine. As late as August, 1963, I still favored a magmatic origin for this geothermal brine, but was well aware that critical evidence was still lacking. The O^{18} and deuterium analyses of samples from the area were recently completed by Craig (written communication, 1963). The samples included the very saline brine from the I.I.D. No. 1 well; a brine from another geothermal well with two-thirds the salinity of the I.I.D. No 1; warm water high in CO_2 and moderately saline, from a well about 300 meters deep; a small thermal spring of moderate salinity that represents leakage from the geothermal system; and a cold spring from near the base of the Chocolate Mountains immediately east of the area that should be representative of surface water accessible to the system. These show progressive decrease in O^{18} in the order listed, but the deuterium content is virtually identical in all. This oxygen shift is similar in nature to that of other hot spring areas of volcanic association that have been observed, but is 3 times greater than the maximum previously recorded.

Can this be the mixing of a magmatic water that just happens by chance to have the same D content as the surface water of the area? This is possible, but the chance is exceedingly small, and is almost certainly less than 2 to 5 percent.

My tentative conclusions are that surface water gets underground, probably along faults at the base of the Chocolate Mountains, and this water probably dissolves salts from evaporites in the sediments of the basin. Then, in a high temperature environment and in intimate contact with sedimentary rocks, chemical and isotopic exchange occurs, and the high contents of heavy metals are acquired.

I urge great caution in extending this picture, if true, to all ore deposits, or even to more than a few. My own tentative conclusion is that Na-Ca-Cl brines with high ore-metal contents can form in at least three different ways; from surface water plus salts and high temperature reactions, as hypothesized for the Salton Sea geo-

thermal area; from a connate origin, as favored by accumulating evidence for the Mississippi Valley deposits; and from a magmatic origin, as favored by regional geologic environment and evidence from fluid inclusions, at Creede, Colorado. I suggest that an Na—Ca—Cl brine in intimate contact with rocks in an intense thermal environment is a potent solvent for many metals and that these metals are made accessible to the brine as the mineral phases are reconstituted. Let us be very cautious in accepting the greatly simplified models for origin of ore deposits that are usually presented to us. All possibilities for origin of an ore transporting fluid should be considered, and reliable criteria for distinguishing between different origins must be developed.

*U.S. Geological Survey
Menlo Park, Calif.*

References

- Bailey, E. H. (1959): Froth veins formed by immiscible hydrothermal fluids in mercury deposits, California. — *Geol. Soc. Amer. Bull.* 70, 661—663.
- Bailey, E. H. - Snavely, P. D., Jr. - White, D. E. (1961): Chemical analyses of brines and crude oil, Cymric Field, Kern Co., California. — *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 424-D, 306—309.
- Basharina, L. A. [Башарина, Л. А.] (1961): Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов. — *Труды Лаб. Вулканол. АН СССР* вып. 19, 69—79. (Volcanic gases of different stages of the activity of volcanoes. — *Trudy Lab. Vulkanol. AN U.S.S.R.*)
- Czaminske, G. K. - Roedder, E. - Burns, F. C. (1963): Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, manganese, and zinc. — *Science* 140, 401—403.
- Craig, H. - Boato, B. - White, D. E. (1956): The isotopic geochemistry of thermal waters in nuclear processes in geologic settings. — *Natl. Res. Coun. Comm. Nucl. Sci., Nuclear Sci. Ser. Rept. No. 19*, 29—38.
- Dickson, F. W. - Tunell, G. - Lawrence, E. F. - Horton, R. (1957): Deposition of mercuric sulfide at Amedee hot springs, California [abs.]. — *Geol. Soc. Amer. Bull.* 68, 1822.
- Ellis, A. J. (1959): The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. — *Amer. Jour. Sci.* 257, 354—365.
- Hem, J. D. (1963): Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. — *U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper* 1667-A, 1—64.
- Hewett, D. F. - Fleischer, M. - Conklin, N. (1963): Deposits of the manganese oxides: Supplement. — *Econ. Geol.* 58, 1—51.
- Lovering, T. (1961): Sulfide ores formed from sulfide-deficient solutions. — *Econ. Geol.* 56, 68—99.
- Nemoto, T. - Hayakawa, M. - Takahashi, K. - Oana, S. (1957): Report on the geological, geophysical, and geochemical studies of Showa-shinzan, Usu Volcano. — *Geol. Surv. Japan Rept.* 170 (in Japanese).
- Sigvaldason, G. E. - White, D. E. (1961): Hydrothermal alteration of rocks in two drill holes at Steamboat Springs, Washoe County, Nevada. — *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 424-D, 116—122.

- White, D. E. (1955): Thermal springs and epithermal ore deposits. — *Econ. Geology*, 50th Anniversary Volume, 99–154.
- (1957a): Thermal waters of volcanic origin. — *Geol. Soc. Amer. Bull.* 68, 1637–1658.
- (1957b): Magmatic, connate, and metamorphic waters. — *Geol. Soc. Amer. Bull.* 68, 1659 to 1682.
- White, D. E. - Anderson, E. T. - Grubbs, D. K. (1963): Geothermal brine well: Mile-deep drill hole may tap ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism. — *Science* 139, 919–922.
- White, D. E. - Hem, J. D. - Waring, G. A. (1963): Chemical compositions of subsurface waters, Chap. F of Data of geochemistry. — U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-F.
- White, D. E. - Roberson, C. E. (1962): Sulphur Bank, California, a major hot spring quick-silver deposit, in *Petrologic studies*. — A volume to honor A. F. Buddington, *Geol. Soc. Amer.* 397–428.
- White, D. E. - Sandberg, C. H. - Brannock, W. W. (1953): Geochemical and geophysical approaches to the problems of utilization of hot spring water and heat. — *Pacific Sci. Cong.*, 7th, Wellington, New Zealand, 1949, Proc., 2, *Geology*, 490–499.
- White, D. E. - Sigvaldason, G. E. (1963): Epidote in hot-spring systems, and depth of formation of propylitic epidote in epithermal ore deposits. — U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 450-E, 80–84.
- White, D. E. - Waring, G. A. (1963): Volcanic emanations, Chap. K of Data of geochemistry. — U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-K.

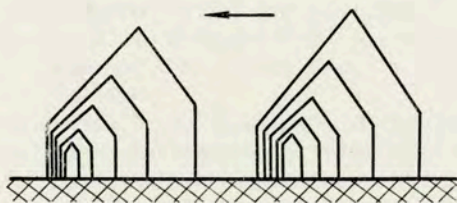
О КРИТЕРИЯХ НАПРАВЛЕННОСТИ ДВИЖЕНИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ И ИХ ЗНАЧЕНИИ ДЛЯ РАСШИФРОВКИ ЗОНАЛЬНОСТИ РУДНЫХ ТЕЛ

Г. Б. ЖИЛИНСКИЙ, СССР

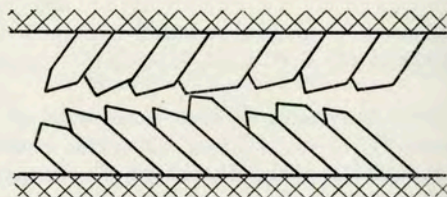
THE CRITERIA OF THE DIRECTION OF MOVEMENT OF ORE-BEARING SOLUTIONS AND THEIR IMPORTANCE FOR THE SOLUTION OF ZONING OF ORE BODIES

G. B. ZHILINSKII, U.S.S.R.

На гидротермальные рудообразующие растворы, как и на любые другие водные растворы, распространяются все основные законы гидравлики и они обладают всеми физическими параметрами, характеризующими их гидродинамическое состояние.



Фиг. 1. Закономерно асимметричное строение минералов



Фиг. 2. Односторонняя наклоненность друзовых выделений на обеих стенках трещины

При изучении гидротермальных месторождений пока акцентируется внимание только на выявление критериев химизма, температуры и давления. Однако, для расшифровки текстурных особенностей и зональности рудных тел могут иметь значение и такие наблюдения, которые свидетельствуют об изменении скорости и направления движения гидротерм или указывают на характер самого движения гидротерм во время рудоотложения (ламинарное, турбулентное).

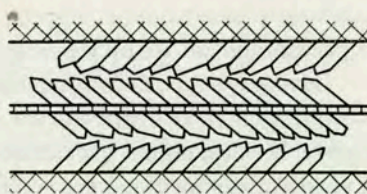
В ряде случаев текстурные особенности рудных тел свидетельствуют о несомненном изменении этих параметров и о различном термодинамическом состоянии гидротерм на разных стадиях заполнения трещин (о непрерывном или пульсационном поступлении растворов, о спокойном их истечении или длительном застое и т. д.).

Экспериментально доказано (Кузнецов 1953), что быстрее растут те

границ кристаллов, которые лучше омываются маточным раствором, т. е. рост кристаллов идет быстрее в направлении обратном направлению движения растворов. Поэтому одним из критериев для суждения о направленности движения гидротерм является закономерно асимметричное строение слагающих рудное тело минералов (рис. 1). Особенно отчетливо это явление можно наблюдать в прозрачных шлифах при зонарном строении минералов.

О направлении движения гидротерм можно также судить и по многим другим фактам, например, по односторонней наклоненности друзовых выполнений на обеих стенках трещин (рис. 2). В тех случаях, когда в одном зальбанде друзы кристаллов наклонены в одну сторону, а на противоположном — в другую, мы имеем доказательство не движения растворов, а тектонических подвижек вдоль трещины.

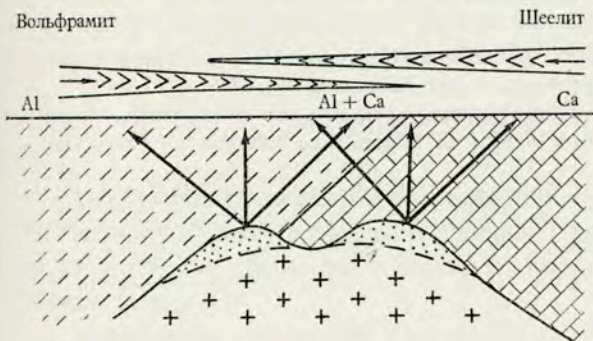
Нам приходилось наблюдать тонкополосчатую текстуру кварцевых жил, в которых шестоватые кристаллы кварца имели в смежных зонах выполнения трещины различную ориентировку (рис. 3). Это указывает на то, что в данном случае имело место изменение



Фиг. 3. Различная ориентировка кристаллов кварца в смежных зонах выполнения трещин

направления движения гидротерм в период между повторным приоткрытием трещины.

Иногда такие прожилки (зоны) отличаются и по составу, что указывает на поступление растворов из различных очагов или на то, что при изменении направления движения растворов они проходили через иную по химическому составу среду. Последнее легко может быть объяснено чисто местными условиями, например, особенностями геологического строения вмещающей среды. Таким путем может формироваться своеобразная зональность (рис. 4), которая может быть не только локальной (местной), но и региональной, как это было нами установлено (Жилинский 1959) для Центрального Казахстана в отношении распределения месторождений кварцево-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций и месторождений вольфрамитовой и шеелитовой формаций, а также редких металлов и золота.



Фиг. 4. Схема образования зональности при поступлении растворов через различную по химическому составу среду

ностями геологического строения вмещающей среды. Таким путем может формироваться своеобразная зональность (рис. 4), которая может быть не только локальной (местной), но и региональной, как это было нами установлено (Жилинский 1959) для Центрального Казахстана в отношении распределения месторождений кварцево-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций и месторождений вольфрамитовой и шеелитовой формаций, а также редких металлов и золота.

Приведенные нами некоторые критерии для суждения о направленности движения гидротерм, конечно, не исчерпывают всех возможных случаев. Общеизвестны, например, кристаллооптические методы изучения пространственной ориентировки минеральных зерен в прозрачных шлифах. Опубликованы наблюдения, свидетельствующие о перемещении растворами захваченных обломков вмещающих пород, о смещении жильного выполнения прожилков пересекающими их более мощными телами и др.

Из-за краткости сообщения я не могу здесь привести примеры, по которым можно судить о статическом состоянии растворов в период отложения руд, примеры внезапного „вскипания“ гидротерм, т. е. о резком падении давления и возникновении сильных турбулентных течений в растворе и другие примеры, характеризующие гидродинамическое состояние растворов.

Хочу только обратить внимание на необходимость более широкого изучения всех этих явлений, так как они имеют не только теоретическое, но и чисто практическое значение.

*Институт геологических наук АН КазССР
Алма-Ата*

Литература

- Жилинский, Г. Б. (1959): Оловоносность Центрального Казахстана (Оловоносные формации и их место в общей металлогении региона). — Изд. Акад. наук Каз. ССР.
- Кузнецов, В. Д. (1953): Кристаллы и кристаллизация. — Гос. изд. техн.-теор. литер., Москва.
- Newhouse, W. H. (1941): The Direction of Flow of Mineralizing Solutions. — Econ. Geol. No 6, 612—630.

Дискуссия

Discussion

LOSERT J. (PRAGUE, CZECHOSLOVAKIA)

G. Kullerud has found (Kullerud - Yoder, this volume) that the cordierite which had been influenced by sulphur-bearing solutions was changed into sillimanite + pyrite + SO₂. It is of interest that these results may also be used for the explanation of the formation of the sillimanite-pyrite association in high-metamorphic series where the replacement of cordierite by sillimanite (with pyrite) can often be observed. It is evident that the sillimanite-pyrite association might even originate from other rock silicates (as for example, from biotite and garnet) because the replacement of these minerals by sillimanite is also frequent in high metamorphic series. This is to emphasize that the sillimanite-pyrite association in the high metamorphic rocks is not to be explained only by the single isochemic recrystallization of the primary sedimentary series but also by the metamorphic reactions in the late periods of the metamorphic and migmatization processes when also sulphur-bearing solutions of magmatic or metatectic origin might be introduced.

SAWKINS F. J. (PRINCETON, U.S.A.)

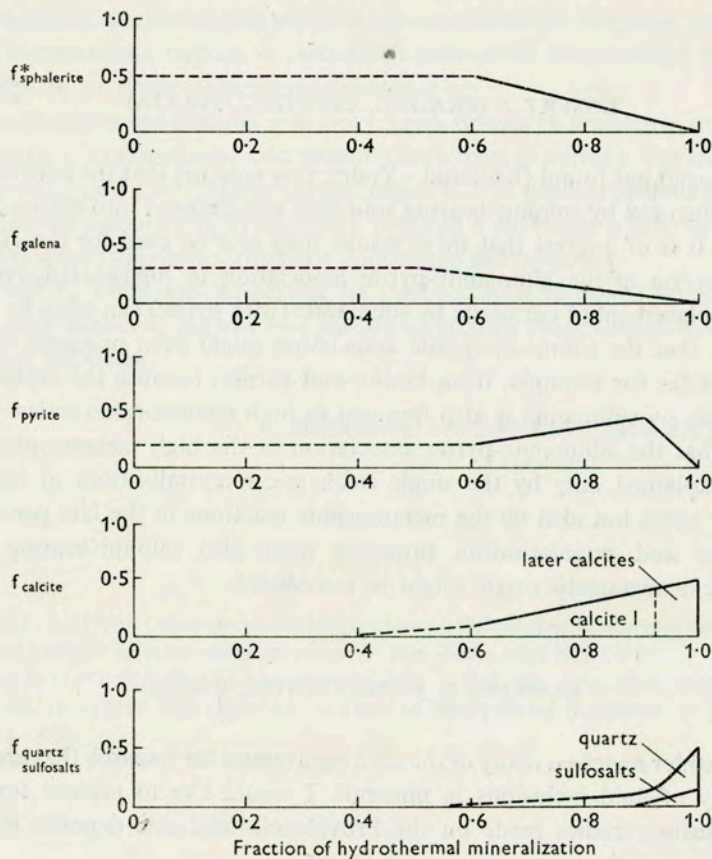
Dr. Roedder reviewed many of the exciting avenues for research that are provided by the study of fluid inclusions in minerals. I would like to present some results of fluid inclusion studies made on the Providencia lead-zinc deposits in northern Mexico.

A generalized paragenetic diagram for the Providencia ore bodies is shown in figure 1; an attempt has been made to present the paragenetic data in a quantitative form. The bulk of the ore consists of massive sphalerite, galena, and pyrite deposited by replacement of the carbonate wallrocks. The later ore is vuggy and it is on this material that the bulk of the fluid inclusion studies have had to be concentrated.

Figures 1, 2 and 3 (on pl. I and II) demonstrate the zoning of sphalerite crystals found in Providencia ore bodies. It is within the framework of this zoning that the temperature and salinity data obtained from fluid inclusions have been plotted.

The temperature data obtained by homogenization studies of inclusions in sphalerite from Zinc West and Animas Ore Bodies are summarized in figures 2 and 3 respectively. Note the shape of the temperature curve and the lack of evidence for any temperature gradient over the vertical range encompassed by the data.

The results indicate that sphalerite, and presumably galena, precipitated continuously over the temperature interval from above 375°C to approximately 200°C. The shape of the temperature curve suggests that the ore solutions were gradually decreasing in temperature with time until the very final stage of hydrothermal activity,



Also present in the ore locally or in small amounts: Lime silicates
Muscovite
Chalcopyrite
Mn carbonates
Fluorite

Fig. 1. Generalized paragenesis diagram — Providencia ore bodies

when a decrease in the velocity of the solutions resulted in both a decrease in depositional temperatures and in the volume of sphalerite precipitated.

The results of salinity studies, made on the Roedder cooling stage and by observation of the solution of NaCl daughter minerals with increasing temperature, are shown in figures 4 and 5. Note that the vertical axis is now a measure of equivalent wt.% NaCl whereas the horizontal axis is still a paragenetic one.

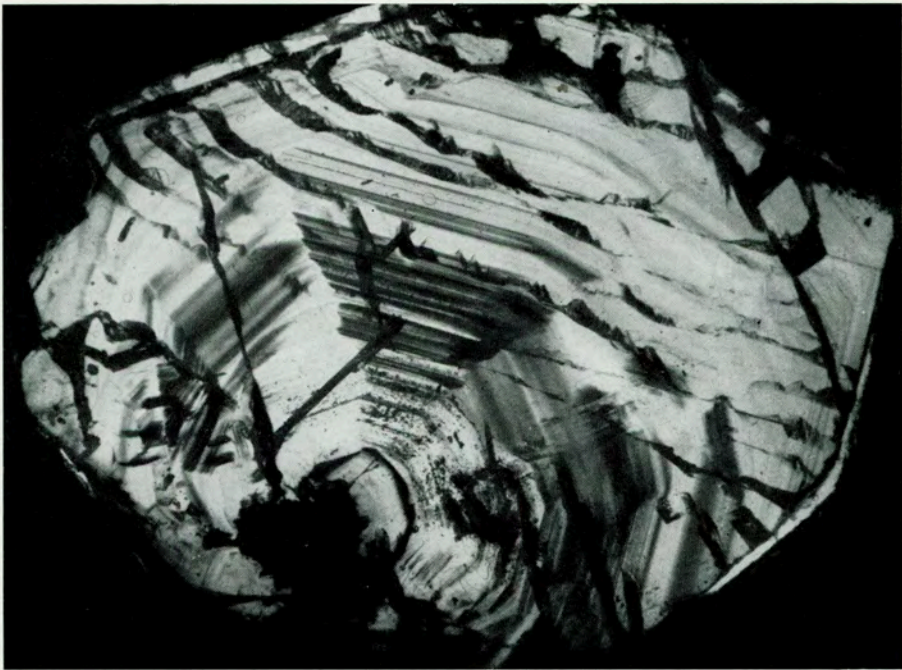


Fig. 1.

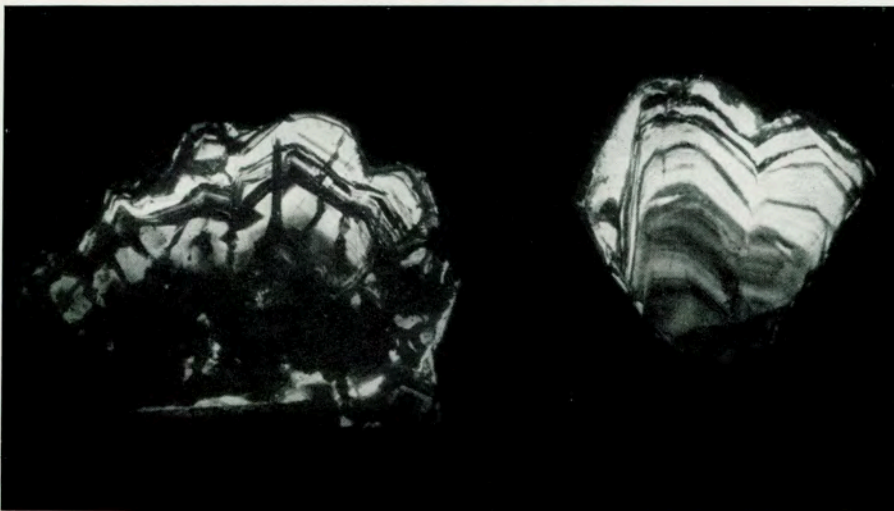


Fig. 2.

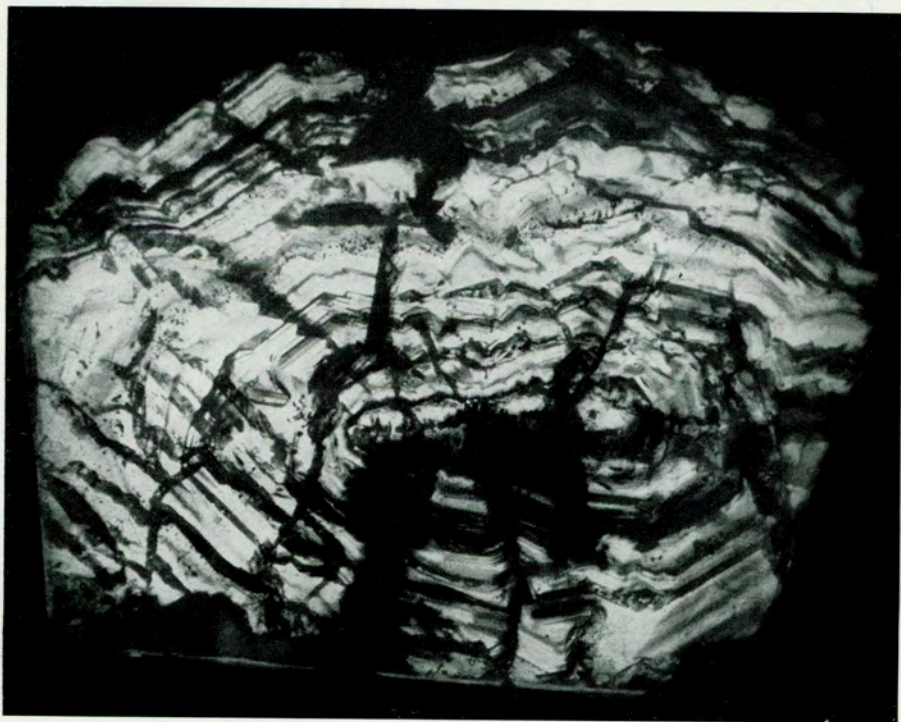
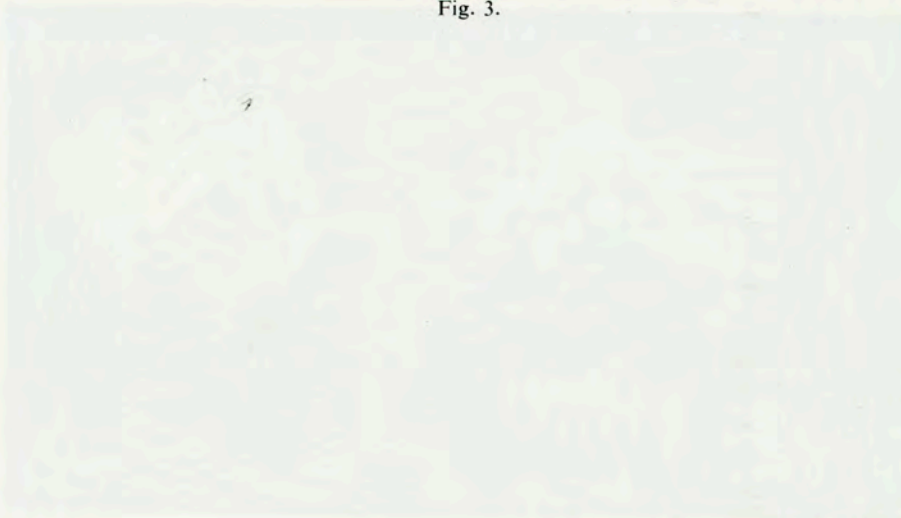


Fig. 3.



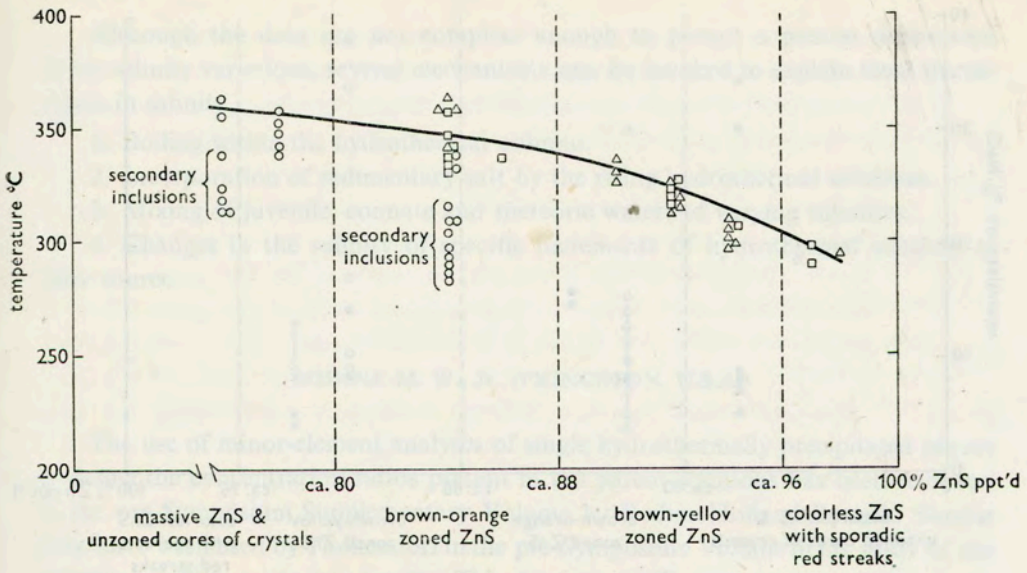


Fig. 2. Zinc West Ore Body - temperature results (sphalerite)

□ Level 11, △ Levels 14, 15, ○ Levels 17, 18

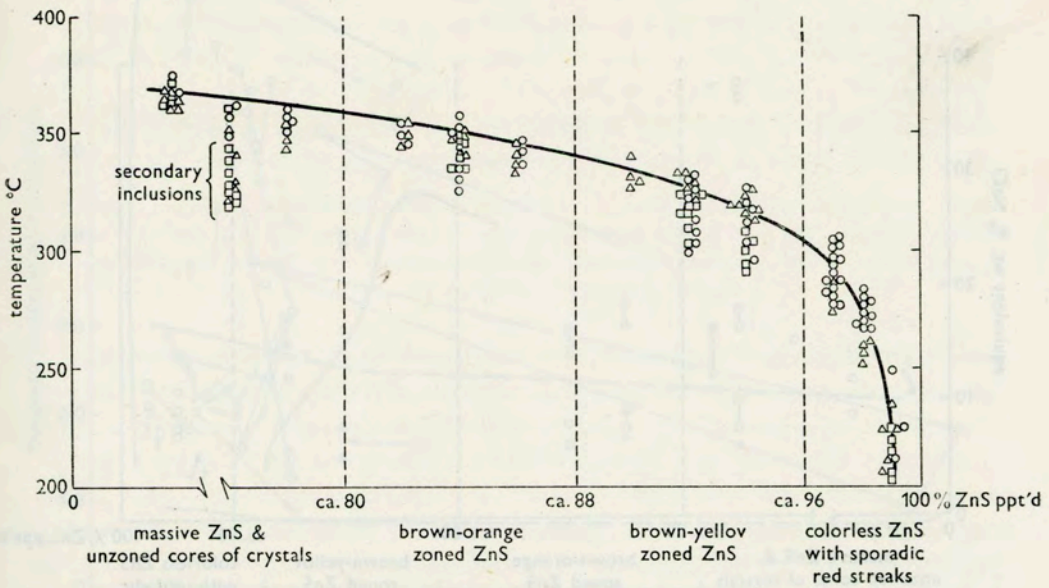


Fig. 3. Animas Ore Body - temperature results (sphalerite)

□ Levels 15, 16, 17, △ Levels 18, 19, 20, ○ Levels 21, 22

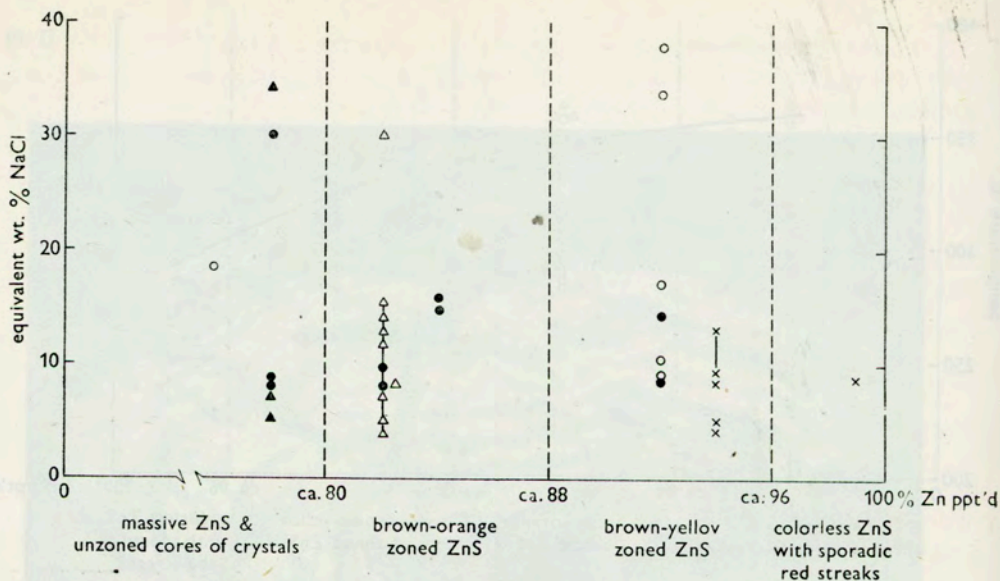


Fig. 4. Salinity data - Zinc West and Salaverna Ore Bodies
 Zinc West: ○ sphalerite, △ calcite I, × quartz
 Salaverna: ● sphalerite, ▲ calcite I

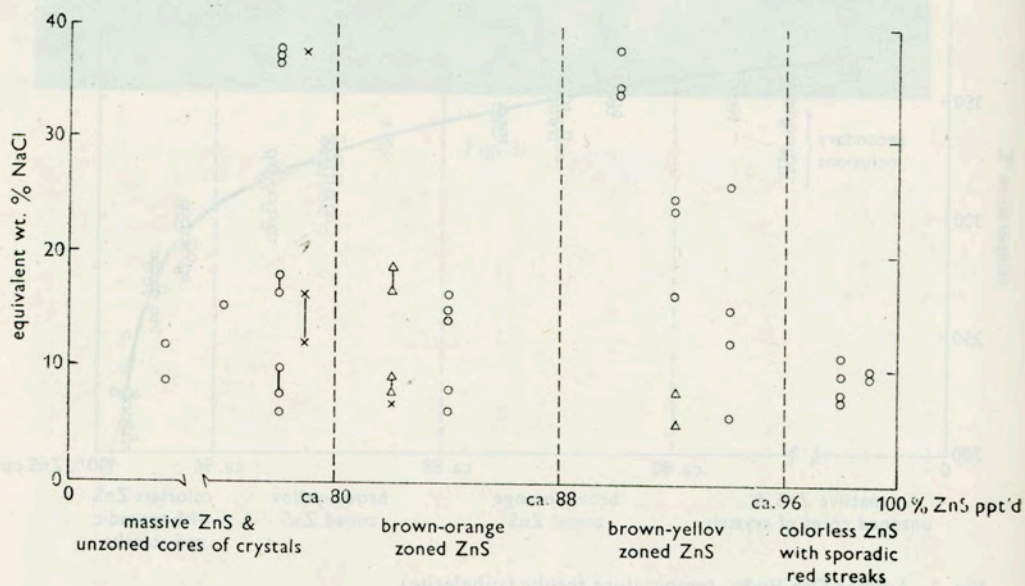


Fig. 5. Animas Ore Body - salinity results
 ○ sphalerite, × calcite, △ quartz

Although the data are not complete enough to permit a precise delineation of the salinity variations, several mechanisms can be invoked to explain these fluctuations in salinity.

1. Boiling within the hydrothermal column.
2. Incorporation of sedimentary salt by the rising hydrothermal solutions.
3. Mixing of juvenile, connate and meteoric waters of varying salinities.
4. Changes in the salinity of specific increments of hydrothermal solution at their source.

BODINE M. W., Jr. (PRINCETON, U.S.A.)

The use of minor-element analyses of single hydrothermally precipitated phases to define the concentration ratios present in the parent solutions has been reviewed in the pre-Symposium Supplementary Volume by Bodine-Holland-Borcsik. Similar data have been used by Tischendorf in the pre-Symposium Volume in his study of the strontium sulfate content in barites. This discussion will present some of the minor-element data obtained from calcites from the lead-zinc-silver deposit Providencia,

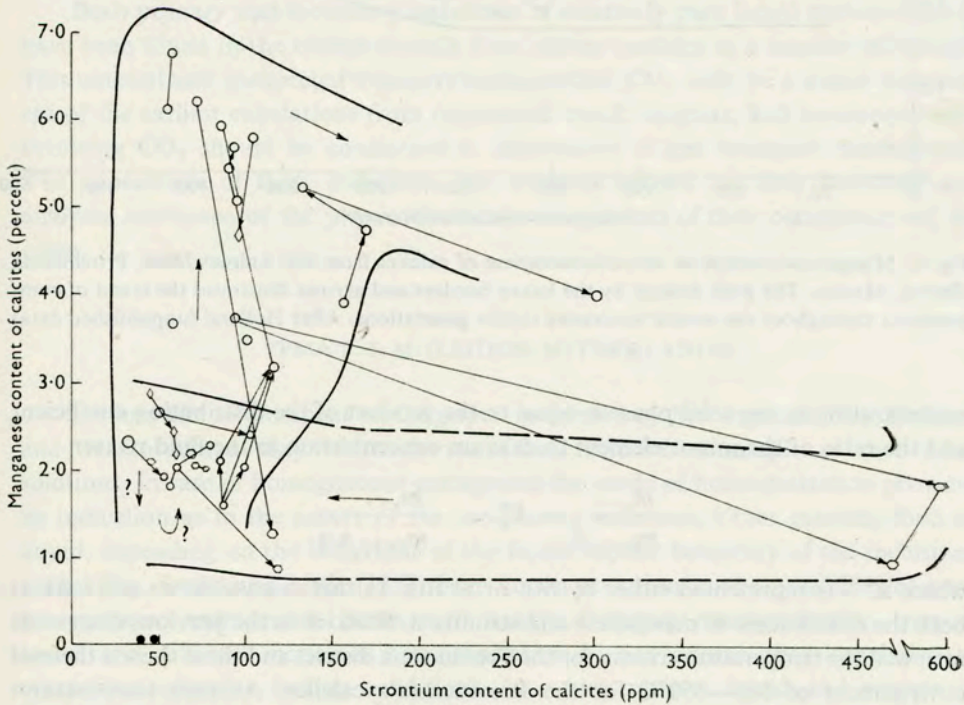


Fig. 1. Manganese content vs. strontium content of calcites from the Zinc West Mine, Providencia district, Mexico. The path defined by the heavy borders and arrows illustrates the trend of compositions throughout the several successive calcite generations. After Holland (unpublished data)

Mexico, where several calcite generations were deposited following the major sulfide mineralization as discussed by Sawkins.

The fractionation of an element between calcite and the parent solution is defined by the distribution coefficient $K_{x^{++}}^c$ where the ratio of the minor element to calcium

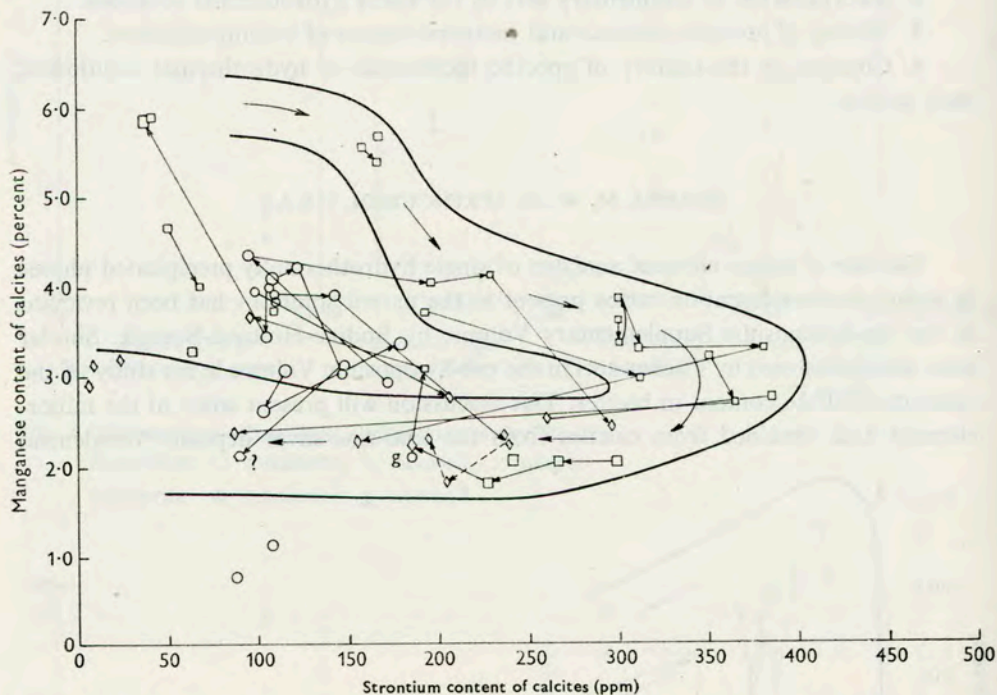


Fig. 2. Manganese content vs. strontium content of calcites from the Animas Mine, Providencia district, Mexico. The path defined by the heavy borders and arrows illustrates the trend of compositions throughout the several successive calcite generations. After Holland (unpublished data)

concentration in the solid phase is equal to the product of the distribution coefficient and the ratio of the minor element to calcium concentration in the fluid phase:

$$\frac{m_{x^{++}}}{m_{Ca^{++}c}} = K_{x^{++}}^c \frac{m_{x^{++}}}{m_{Ca^{++}aq}}$$

where x^{++} is represented either by Mn or Sr ion. In this discussion we will look at both the distribution of manganese and strontium. Sawkins in the previous discussion reviewed the temperature criteria for the Providencia district and these show a thermal environment of 300–350°C for the Providencia's calcites. At such temperatures the distribution coefficients for manganese and strontium in calcites K_{Mn}^c and K_{Sr}^c are 2.0 and 0.2 respectively. Preliminary trace-element studies in the calcite generations by Holland and others show variations in the calcite compositions from one

to seven weight per cent manganese and 50—600 ppm strontium. Such data would indicate variations in the cation ratios for the parent solution of 0.01—0.1 for the Mn/Ca ratio in the solution and 5×10^{-4} — 1×10^{-3} for the Sr/Ca ratio.

From a study of zoned crystals, Holland has shown that the changes in manganese and strontium content as a function of time follow a remarkably regular path. Figure 1 illustrates a diagram of calcite composition from the Zinc West ore body. The originally low Mn content increases with a constant low Sr content. This is followed by a gradual decrease of Mn content approaching the initial low value and is accompanied by an increase in the Sr content. Later calcite deposition contains little Mn but yields a gradual decrease in the Sr content. A similar, although less well-defined, path has been noted for paragenetically equivalent calcite sequence from the Animas Mine as shown in figure 2. This would tend to indicate that during the growth of these calcites, the concentration ratios, Mn/Ca and Sr/Ca within the hydrothermal fluid changed uniformly throughout the district as a function of time.

ROEDDER E. (WASHINGTON, U.S.A.)

Both primary and secondary inclusions of relatively pure liquid carbon dioxide have been found in the olivine crystals from olivine nodules in a number of basalts. This unusual and unexpected discovery indicates that CO₂ may be a major constituent of the earliest exhalations from deepseated basalt magmas, and hence equilibria involving CO₂ should be considered in discussions of gas transport mechanisms. The appearance of these inclusions, the methods needed for their detection and analysis, and some of the physicochemical consequences of their occurrence will be given.

YPMA P. J. M. (LEIDEN, NETHERLANDS)

I would like to comment on the papers presented by Mr. Ingerson, Mr. Holland and Mr. Roedder, as they refer to the use of fluid inclusions as samples of ore-bearing solutions. In case of homogeneous entrapment the mode of homogenization provides an indication as to the nature of the ore-bearing solutions, either gaseous, fluid or liquid, depending on the behaviour of the liquid-vapour boundary of the inclusions on heating. Smith and Little (1959) have drawn attention to the possibility of non-homogeneous entrapment. Because of widely diverging homogenization temperatures and different modes of homogenization in one crystal, they concluded to crystallization under boiling conditions, by which process liquid and vapour in different ratios were trapped by the growing crystal. I will not deny the possibility of crystallization under boiling conditions, but this will not count for all cases of heterogeneous entrapment, as will be shown in the following example.

Artificial crystals grown from a thermostatically controlled saturated salt solution often show small irregularities in the form of less transparent bands. These bands appear to consist of inclusions mostly filled with brine, occasionally, however also with air. The growth of these crystals took place in the interval of 60—30°C in an open vessel. The banding is due to irregularities of the thermostatic control, resulting in resorption or an increased rate of crystallization. The occurrence of large air bubbles is particularly interesting, since during the growth process no air bubbles can be observed in the brine. Apparently the sudden disturbance of equilibrium (if we may refer to the slow and even crystal growth as close to the state of equilibrium) brought about the exsolution of air, whereby the irregular surface of the crystal provided nuclei for the exsolution of air.

We thus have a clear example of heterogeneous entrapment from a largely homogeneous solution. One may expect this phenomenon also to occur in nature. Different filling degrees of inclusions in deposits of the 150—250°C temperature range may be explained in this way.

HOLLAND H. D. (PRINCETON, U.S.A.)

Professor Barnes suggested in his lecture that transport of zinc and of some other heavy metals takes place in the form of bisulfide complexes. That transport in this form is possible has been shown by Professor Barnes' beautiful experiments, but the application of this concept to ore deposits encounters serious difficulties. The very high concentration of bisulfide ion, ca. 1 molar, that must be present to transport zinc in sufficiently high concentrations to produce ore deposits has never been found in primary fluid inclusions. Instead, the sulfur content of these fluids is small, between 10^{-2} to 10^{-3} molar, and the sulfur is apparently present almost exclusively as sulfate ions, not as bisulfide ions.

This observation casts grave doubt on the significance of Barnes' experiments for the transport of heavy metals in ore-forming fluids, and it seems worthwhile to cast about for an alternative explanation. Some recent measurements at Princeton of the solubility of sphalerite at 80°C in aqueous solutions of NaCl in equilibrium with a vapor phase consisting of H_2S and H_2O by N. W. Hinners (1963) suggest such an alternative, at least for epithermal deposits. Hinners has shown that the solubility of sphalerite first decreases with increasing pH, then remains constant, and finally increases with increasing pH. Solubilities which are "geologically interesting" can be reached in the presence of large bisulfide ion concentrations — the Barnes region — or at quite small concentrations of reduced sulfur. I would like to propose that the second method of reaching sufficiently high zinc concentrations may be of considerable geological importance, as it is in agreement both with the present data on the composition of fluids in fluid inclusions and with the mineralogy of epithermal deposits. Precipitation of sphalerite can be produced by the reduction of sulfate ions, or by the admixture of H_2S or of solutions containing HS^- and $S^{=}$. The reduction

of sulfate at low temperatures by bacteria is a well-known phenomenon, and sulfate reduction by H_2 , CO , and CH_4 takes place quite rapidly in the laboratory above $225^\circ C$.

It seems entirely too early to settle on a single mechanism of ore metal transport in epithermal solutions at this time, and I do not feel that Barnes' mechanism should be rejected, but I believe that we should keep in mind that his mechanism does have shortcomings, and that at least one feasible alternative is available.

GUNDLACH H. (HANNOVER, G.F.R.)

Prof. Barnes gave us in his diagram of the sulphur anions only the following as stable: HSO_4^- (bisulphate), SO_4^{--} (sulphate), HS^- (bisulphide) and S^{--} (sulphide), in addition also H_2S (hydrogen-sulphide) and $S_{(L)}$ (sulphur as liquid).

In chemistry further sulphur anions are known, representing medium valences of sulphur between -2 (sulphide) and $+6$ (sulphate) some of which are also forming complexes with metals. The best known of these are the complexes of thiosulphate with silver used in photography.

These medium valences of sulphur are not stable in solutions. For a long time they exist only in equilibrium with the above-mentioned stable anions, that is along the boundaries between the stability ranges in the diagram given by Prof. Barnes. Garrels and Naeser (1958) calculated the maximum equilibrium concentrations of these anions, thiosulphate and different polythionates at a given total sulphur concentration.

In spite of these results the anions mentioned above were found in natura in much higher concentrations, viz. up to now in springs being connected with young volcanic activity: in 1911 and in 1940 in New Zealand and in 1923 in the United States, Lassen Peak. In volcanic areas, the existence of these compounds in waters is easily to be understood.

Last year I had the opportunity to investigate some sulphur-containing springs in Greece, which were closely related to sedimentary strata. In these springs, too, found polythionates and thiosulphates in concentrations, being several ranges of order higher than the maximum equilibrium concentrations calculated by Garrels and Naeser:

$S_2O_3^{--}$	0.02—0.05 me/l	against about 10^{-3} me/l maximum, in equilibrium,
$S_4O_6^{--}$	0—0.02 me/l	against about 10^{-17} me/l, maximum in equilibrium,
$S_5O_6^{--}$	0—0.03 me/l	against unknown equilibrium concentration.

The conclusion is that these compounds decompose only very slowly in order to reach equilibrium, if the solution concerned — in this case by reaching the surface — is getting under new physico-chemical conditions.

In the case of changes of the oxidation-reduction potential of the sulphur-containing metal-bearing solution, therefore we have to regard the existence, at least

temporary, of these sulphur-oxygen-anions. Discussing the transport and especially the precipitation of metals we have to consider their (probable selective) ability of forming metal complexes.

Of course, this is valid for low-temperature solutions only; at higher temperatures these sulphur-oxygen-anions are unstable, because the equilibria are then reached too quickly.

BARNES H. L. (UNIVERSITY PARK, U.S.A.)

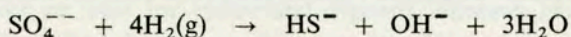
Response to Dr. Holland (A) and to Dr. Gundlach (B)

(A) 1. Although the high solubility of metallic chlorides or sulfates offers an easy mechanism for transport, this method is not geologically compatible. For example, transport by complex ions is necessary to produce zoning — transportation by simple sulfates and deposition by reduction to sulfides must give a sequence of precipitation the same as the sulfide oxidation potentials and not the same as commonly observed zoning.

2. Furthermore, the vertical distribution of minerals such as pyrrhotite and pyrite demonstrates that the oxidation state of ores decreases with increasing depth. The process of transport in the form of sulfates requires oxidizing conditions during transport followed by reduction to sulfides. This sequence is opposite to that observed in many vein deposits.

3. The high sulfate content of fluid inclusions is certainly expected if either H_2 or H_2S leak to any extent from the inclusion at any time. The easy passage of H_2 through steel and most materials particularly at high temperatures is well known. For this reason, we can not use fluid inclusions as indications of oxidation state but rather as indications of density, cation ratios, temperatures, and so forth, assuming of course, that the inclusion fluid was not a portion of corroding fluid instead of a depositing fluid.

4. Stoichiometrically, it is unlikely that sufficient reducing agents are available for reduction of the quantities of sulfates needed for sulfide ore deposition:

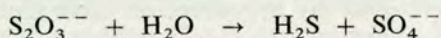


Using probably our most powerful reducing agent, hydrogen, four moles of hydrogen are needed per mole of deposited sulfide!

5. The textures of ores precipitated by contact of either a chloride or sulfate solution of the metals with a sulfide-forming environment must be considerably different from those of normal ores. The solubility products of the sulfides are so extremely small that all metals would most probably be deposited simultaneously in a fine-grained mass, producing neither equilibrium assemblages, paragenetic sequences, large crystals or replacement textures.

6. In addition, in a paper presented last year at the Annual Meeting of the Geological Society of America, I presented data showing that chloride and bisulfide complexes are of equal stability only when Cl^- is about 10^5 times the HS^- concentration. For chloride transport to be significant, the ore solution would have to be essentially free of any sulfide. In the natural reducing environment required by equilibration with many silicate rocks in depth, this low a bisulfide concentration is virtually impossible. It appears that the ore solution is probably a brine solution but that the presence of Cl^- contributes to no significant extent to sulfide solubilities. In fact, the presence of brine reduces the solubility of sphalerite.

(B) Certainly, thiosulfate solutions are commonly found at low temperatures. In fact thiosulfate complexes are used in analytical chemistry not only for silver but also for many other metals. However, complexes formed by $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, S_x^{--} and polythionates although common at low temperatures are definitely metastable as shown by Barnes and Kullerud, as well as Garrels and Naeser. Heating, ultra-violet light, and so forth cause the breakdown of these species to H_2S (or HS^- or S^{--} depending on pH) plus SO_4^{--} (or HSO_4^{--}) by reactions such as:



INGERSON E. (AUSTIN, U.S.A.)

Experimental studies of metal transport are very useful, but in applying these results to actual deposits it is necessary to make certain assumptions. Most of the recent studies appear to have assumed the following:

1. That the original water-content of the magma can be estimated fairly accurately.
2. That the difference between this amount and that now in the igneous rock was all available for transport, i.e., it all travelled through the veins of the deposit. This also involves an estimate of the total amount of igneous rock.
3. That all of this water was saturated with the postulated metal compound or complex.
4. That essentially all of the metal was deposited in the veins or other structures.

I should like to suggest that some of these assumptions may not be justified and that the differences between assumption and actual conditions may amount to several, or possibly many, orders of magnitude. These differences are likely to be in the direction of too much water. That is, the postulated solutions will be much more dilute than the actual ones.

Many of the theoretical and experimental studies lead to a result of only a few hundred p. p. m. of the metal(s) concerned. Such direct geological evidence as there is, however, indicates much higher concentrations. For example, liquid inclusions commonly contain some 10—15% solute and some (with solid chlorides at ordinary

temperatures) contained more than 50 weight per cent solutes, after most of the ore-forming components have been deposited.

In the Cedar City district, in southern Utah, there are quartz-monzonite intrusions with associated iron deposits. Detailed mapping and numerous chemical and mineralogical analyses have indicated that the iron, and the water that transported it, have been derived by deuteric alteration of selvages along joints in the intrusive rock. The quantities of iron and water are roughly equal. That is, the indicated concentration of iron in the ore-forming solution is of the order of 50%. Calculations show that the amount of iron derived from the selvages is about the same as that contained in the ore deposits.

We should look for more examples where quantitative data of this kind can be obtained in Nature. This could help to guide experimental work and its application to natural environments.

HOLLAND H. D. (PRINCETON, U.S.A.)

Professor Barnes criticized my hypothesis on three grounds and I would like to reply to them.

1. Zoning — We do not yet have sufficient information on the solubility of ore minerals at high temperatures to make meaningful statements on the origin of zoning. They may well serve as a useful criterion in choosing between the several methods of ore transport.

2. Oxidation — It should be pointed out that if Barnes' concept is correct, it is not only necessary to oxidize the HS^- to SO_4^- but also to remove 99% of the sulfur initially present in the fluid inclusion. This seems most unlikely.

3. Hydrogen supply — It is, of course, true that 4 moles of H_2 are needed to reduce one mole of SO_4^- to HS^- , but it looks as if there is enough H_2 , CO and CH_4 present in hydrothermal solutions to reduce a sufficient quantity of SO_4^- to account for the observed deposition of sulfides.

ROEDDER E. (WASHINGTON, U.S.A.)

I would like to raise some objections to three points made by my friend Dr. Ingerson.

1. He spoke of the need for high concentrations of ore elements in the ore fluid, because "unreasonable" quantities of water are needed if the ore elements are in low concentrations. I take exception to this statement. If one examines the quantities of water and ore elements available in geologically reasonable volumes of rocks, it becomes readily apparent that the ore-forming process must be a very *inefficient* one, or we would have far *more* ore deposits than we do have, even with the assumption of very dilute ore fluids.

2. Dr. Ingerson speaks of fluid inclusions as the "last residua" of the ore fluid, remaining after deposition of the ore and gangue minerals. I maintain that *primary* fluid inclusions, in various zones of zoned crystals of ore minerals or coprecipitated gangue minerals, are not residua from the ore-forming process, but are actual samples of the ore fluids from which these particular zones were crystallizing at the time of trapping, minus any constituents that might have leaked out later through the crystal.

3. Dr. Ingerson has proposed a mechanism of formation for an iron ore deposit in Utah that indicates the existence of ore fluids with more than 50% iron in solution. *If* such ore fluids existed, at least some small amounts should have been trapped as fluid inclusions in ore and gangue minerals in the deposit. I would like to see such inclusions. Thank you.

RIEDER M. (PRAGUE, CZECHOSLOVAKIA)

I would like to say only a few words on the question of metal transport. In Professor Krauskopf's lecture concerning the transport of metals by gases there was a section dealing with stabilities of various compounds of arsenic and antimony. The author noted that the stability field of Sb_2O_3 is much larger than that of As_2O_3 , which could probably be (in view of no known occurrences of hypogene Sb_2O_3) due to some mistake in the chemical data on the basis of which the stabilities were computed. I should like to draw attention to the fact that in the deposit Dúbrava (The Low Tatras) there is known hypogene senarmontite in the form of considerably thick veins belonging to the last mineralization stage (Jakeš 1963).¹ The hypogene origin of senarmontite in Dúbrava is beyond all doubt and therefore it seems that there need not be any mistake in the chemical data from which the stabilities were derived, but this rather indicates that Professor Krauskopf's theoretical assumptions are well confirmed by this.

BOYLE R. W. (OTTAWA, CANADA)

We have heard much about high temperature processes of ore deposition, but I would like to remind you that low temperature processes are also capable of moving the metals.

About half of Canada is underlain by permafrost, and in the permafrost zone we have a number of mines. In one at Yellowknife some years ago I found native gold in an ice lens in a fault (Boyle 1951).¹

¹ Příspěvek k poznání antimonitových žil na SZ svahu Nízkých Tater v oblasti lokality Dúbrava. — Acta Univ. Carol. (Geologica) No. 3, 159–178. (Studies in the stibnite veins on the north-western slope of Nízké Tatry Mts. in the area of the Dúbrava deposit.)

¹ An Occurrence of Native Gold in an Ice Lens, Giant Yellowknife Gold Mines, Yellowknife, Northwest Territories. — Econ. Geol. 46, 223–227.

Later while working at Keno Hill, Yukon, I found a number of occurrences of native silver in ice lenses (Boyle 1960)².

The zones in which these ice lenses occur are at a temperature of -5 to -1°C , and there is no movement of liquid ground waters but rather a migration of water vapour at low temperature. Perhaps the gold and silver were also transported in the water vapour at a low temperature. I really do not know the answer. I leave the problem with you to think about.

KULLERUD G. (WASHINGTON, U.S.A.)

In the preceding discussions on metal transport the correlation between dry and wet systems has not been pointed out. Whenever hydrates are not involved, it is quite clear that equilibrium relations obtained in dry systems must form the basis for solubility experiments. The results of studies of dry systems provide indications of the temperatures, and partial pressures (P_{S_2} , P_{O_2} etc.) which existed when ores formed and therefore indicate the physico-chemical conditions under which solubility experimentation must be undertaken.

² Occurrence and Geochemistry of Native Silver in the Lead-Zinc-Silver Lodes of the Keno Hill-Galena Hill Area, Yukon, Canada. — N. Jb. Miner., Abh. 94, 280–297, Festband Ramdohr.

*Доводы за и против выделения
пневматолитовой фазы в классификации
постмагматических процессов*



*Reasons For or Against the Distinguishing
of a Pneumatolytic Phase in the Classification
of Postmagmatic Processes*

THE CONCEPT OF A SEPARABLE PNEUMATOLYTIC STAGE
IN POST-MAGMATIC ORE FORMATION

EARL INGERSON, U.S.A.

ПОНЯТИЕ ОПРЕДЕЛЕННОЙ ПНЕВМАТОЛИТОВОЙ СТАДИИ В ОБРАЗОВАНИИ
ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ РУД

ЭРЛ ИНГЕРСОН, США

Abstract: The original definition of *pneumatolysis* was consistent with such terms as pyrolysis, electrolysis, etc., i.e., "decomposition by means of gases". It was extended to include transfer of material and deposition of minerals by means of volatile (gaseous) compounds, at least in part, because of a misunderstanding. That is, those who extended the meaning did not realize 1. that non-volatile solutes can be dissolved in a solvent above as well as below its critical temperature and 2. that, if the pressure is high enough, there is *no* discontinuity between these two states.

Therefore, all of the criteria that have been proposed for recognizing the agency of gases in mineral formation break down, including degree of filling of liquid inclusions, where this can be observed. The only way to be sure is to have a complete description of the ore-forming solution in terms of its temperature, pressure, and composition *at the time* a given mineral assemblage was formed. Since, with our current knowledge and techniques, such a description is always extremely difficult and commonly impossible, there is little point to trying to distinguish a separate phase where minerals are formed by means of gases. This is especially true with post-magmatic ore deposits, during the formation of which there is probably no discontinuity; features in such deposits that were formerly attributed to gases can easily be explained by the action of liquid solutions, and *vice versa*.

It is proposed, therefore that the term "pneumatolytic" either be abandoned entirely, or restricted to its original meaning, and that the classification of post-magmatic ore deposits rest on features that can be determined with greater ease and certainty. An extension of Lindgren's classification, based on temperature-pressure relations, is suggested as a more comprehensive and useful system than those in current use.

Introduction

The original definition of *pneumatolysis* was consistent with such terms as *pyrolysis* (chemical decomposition by means of heat) and *electrolysis* (chemical decomposition by the action of an electric current). Bunsen (1851, pp. 238—239) clearly specified that he had in mind the decompositional action of volcanic gases and vapors on pre-existing rocks in his description of the pneumatolytic process.

His description and analyses of the disintegration products (1851, pp. 242—243; analyses 78—81) show that this is the only process he is considering. These products consist of small amounts of chlorides and sulfates with decomposed lava debris, the end product of which is a waxy, plastic pipe clay. This is entirely different, of course, from the so-called pneumatolytic minerals, such as tourmaline, topaz, cassiterite fluorite, etc., which are well crystallized and are formed at some depth.

Application of "Pneumatolytic" to Ore Formation

During the early years of this century, when the ideas concerning the relations of ore deposits to magmatic action were developing, the term "pneumatolytic" was extended to include deposits that were believed to have been formed by the action of gases.

Fenner (1933), for example, frankly re-defines Bunsen's term as follows (p. 73):

"... I should define pneumatolytic as pertaining to processes or results effected by gases evolved from igneous magmas or entrained with gases of that origin".

He said that he had changed "the wording slightly, but the meaning almost not at all". Actually, the meaning was changed drastically, because Bunsen had specified *volcanic* gases and vapors. Fenner did not realize that highly compressed gases can carry important amounts of non-volatile material in solution (Ingerson 1934), so he pictured magmatic effusions as not significantly different from volcanic gases; i.e., consisting of "the volatile material that escapes into the walls as a gaseous emanation" (Fenner 1933, p. 73).

Many other authors have used this same assumption of intrinsically volatile compounds to explain the formation of ore-deposits. Lindgren (1933), for example, quotes figures compiled by Vogt (1926) to show that many compounds of heavy metals whose presence in magmas is conceivable, have critical temperatures about the same or lower than that of water, but he purposely avoids use of the term *pneumatolytic* in the discussion that follows. Bateman (1942) appears to assume the efficacy of volatile compounds, where they are available, but warns ... "that not all magmas may contain sufficient volatiles to effect large-scale metallization..." (p. 56).

In 1957 Krauskopf made a study of transport of heavy metals by vapors. His calculations show that many observed features of ore deposits (amounts of material,

relations of some elements, etc.) *could* be explained by the action of volatile compounds. His reflections demonstrate just as positively, however, that no hypothesis of simple vapor transport can account for the origin of ore deposits.

Concept of a Separable Phase of Ore-Formation Due Primarily to the Action of Gases

The above considerations are aimed largely at the mis-use of the term *pneumatolytic* to mean the formation of mineral deposits, or assemblages, by magma-derived gases. Much more to the point for the present discussion are the questions: 1. Are such deposits ever formed entirely, or even largely, by the action of gases? and 2. If so, can we recognize deposits formed by such action readily and consistently enough so that they should form a separate group in the current classification of post-magmatic ore deposits?

It would make no difference, for purposes of classification, whether the "gases" consist of mixtures of volatile compounds, or of gaseous solutions containing non-volatile materials. However, since water is very commonly, if not always, strongly dominant in magmatic as well as in volcanic emanations (data from liquid inclusions, Roedder 1962) and since (for most elements) there are many more soluble than volatile compounds, the probability is strong that compressed gaseous (aqueous) solutions have been more widely active than have mixtures of volatile compounds.

There is general agreement that gaseous solutions *can* effect large transfers of material, either as volatile or non-volatile compounds. The important questions are "Have they effected such transfers in Nature?" and, if so, "Can we recognize the resulting deposits easily enough to justify such a group in a useable classification of ore deposits?"

Bateman (1942, p. 85) states categorically:

"... there are no criteria to establish conclusively if mineral deposits have been actually deposited from gaseous emanations"

Let us examine some criteria that have been suggested and see whether we can locate any by which a sure and ready distinction can be made:

1. The presence of "pneumatolytic" minerals and assemblages, i.e., minerals containing elements known to form intrinsically volatile compounds. As pointed out above, for every volatile compound of most metals there are several soluble ones. Which ones will be stable in a given solution, of course, will depend upon the thermodynamic parameters of the solution.

For example, boron is commonly referred to as one of the "volatiles" or "mineralizers" in a residual or derived magmatic solution. It is doubtless *not* present as the highly non-volatile B_2O_3 . If only pure water were present then readily volatile boric acid would form, which seems to be the picture that many geologists have. In the actual solutions, however, considerable concentrations of metallic ions, such as Na^+ and Ca^{++} are present and it is probable that the borate is largely associated

with them in non-volatile, albeit relatively soluble, compounds. Similar reasoning can be applied to other "mineralizers" such as fluorine, for which NaF and CaF₂ are more probable compounds than HF, except under special conditions.

Supporting evidence for this point of view is found in the study of liquid inclusions in these mineral associations (Ingerson 1947; Smith 1949, 1953; Little 1960). For those studied, where estimates of pressure are available from depth of formation, it is probable that these "pneumatolytic" minerals actually crystallized from liquid solutions.

The lack of agreement and the unsatisfactory status of ideas on the formation of such minerals are illustrated by a recent compilation by Štemprok (1961) of opinions about the transport and deposition of tin. He cites 24 articles with dates from 1841 to 1959. Six of these indicate that the fluids can be either gaseous or liquid; altogether, there are 18 "votes" for liquid, 12 for gas.

2. Differences in position of typomorphic "pneumatolytic" minerals and "typical hydrothermal" ones (such as chalcopyrite, galena, bornite, tetrahedrite, etc.) with respect to preferential occurrence in wall rock or veins, consistent positions in veins, occurrence in vugs, etc., have been suggested as criteria for distinguishing a pneumatolytic stage of mineralization. When detailed studies are made, however, it is found that minerals of the two hypothetical groups actually occur together in such a way that no clear or consistent distinction can be made.

Štemprok (1963, pp. 132—135) after extensive studies of positions of minerals of the above-mentioned groups concludes that "...the position of minerals does not bring any criteria about the state of the solution from which a mineral originated".

3. The degree of filling of liquid inclusions in minerals has been used as a criterion as to whether a given mineral was formed from a liquid or gaseous solution. Ingerson (1947, p. 378) pointed out that liquid inclusions with a ratio of vapor to total volume less than about 0.70 at room temperature homogenize to a liquid on heating; those with higher ratios, to a gas or below the critical temperature, to a vapor.

Ermakov (1950) repeated the observation and called the two kinds of homogenization Type I and Type II, respectively. He also demonstrated the existence of both types in Nature and interpreted this to mean that the corresponding minerals were formed from liquid or gaseous solutions.

Subsequent writers have seized on these considerations as the valid criterion for distinguishing "pneumatolytic" from hydrothermal minerals, albeit with varying results. Smith (1949, 1953) and Little (1960), for example, have studied various assemblages of supposed "pneumatolytic" minerals and find that the fluid inclusions homogenize to liquid on heating. The minerals, therefore, are deemed by them to be of hydrothermal origin.

On the other hand, Lazarenko et al. (1963, pp. 176—177), Lesnyak (1963, p. 179) and Turovskii and Nosyrev (1963, p. 188) cite examples of inclusions that homogenize to a gaseous phase as indicating, by this criterion, that "pneumatolytic" minerals do occur more or less widely in Nature.

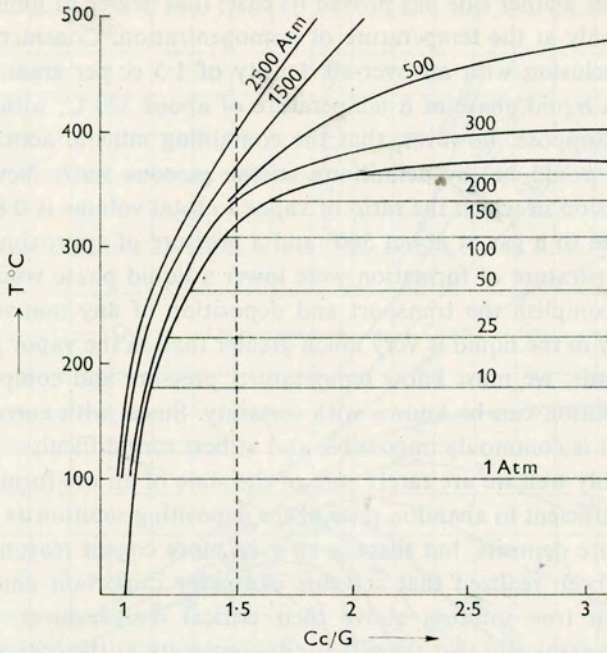


Fig. 1. Pressure-temperature-volume relations of water. After Ingerson (1947)

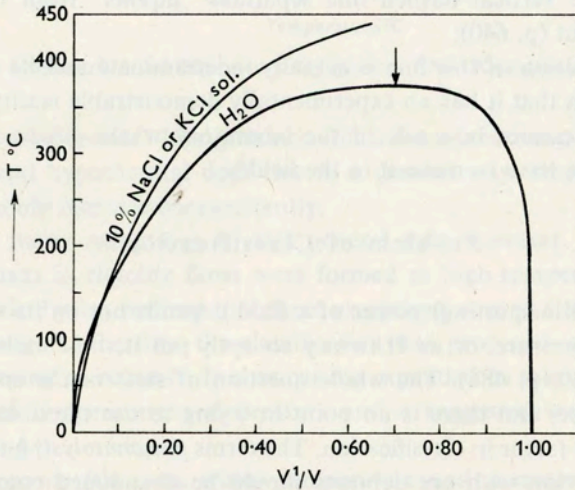


Fig. 2. Graph showing relation between degree of filling of inclusions and temperature at which they become filled with a homogeneous phase. For ratios less than about 0.70 to vapor to total volume (left side of dome) this phase is liquid; for higher ratios the phase is vapor. The curve marked "10 per cent NaCl or KCl solution" is probably usable for any solution with approximately 10 per cent of any combination of alkali halides with minor amounts of carbonates, silica, and other compounds. After Ingerson (1947)

I contend that neither side has proved its case; that degree of filling alone determines the state only at the temperature of homogenization. Consider, for example, in figure 1 an inclusion with an over-all density of 1.5 cc per gram. On heating it homogenizes to a liquid phase at a temperature of about 320°C, with a pressure of about 125 atm. Suppose, however, that the containing mineral actually formed at 450°C; the fluid would be, by definitions, in the gaseous state. Now consider, in figure 2, an inclusion in which the ratio of vapor to total volume is 0.85. On heating it will homogenize to a gas at about 360° and a pressure of approximately 200 atm. If the actual temperature of formation were lower a liquid phase would be present, which would accomplish the transport and deposition of any non-volatile matter, because solubility in the liquid is very much greater than in the vapor phase.

In other words, we must know temperature, pressure and composition before the state of a solution can be known with certainty. Since, with current knowledge and techniques, it is commonly impossible and at best very difficult even to estimate all three reasonably well we are rarely sure of the state of an ore forming fluid. This reason alone is sufficient to abandon state of the depositing solution as a factor in the classification of ore deposits, but there is an even more cogent reason for doing so.

It has long been realized that solvents can carry important amounts of non-volatile solutes in true solution above their critical temperatures. Smits (1911) showed thermodynamically that there is no discontinuity at the critical point in this respect, which has been verified experimentally. Figure 3 is a diagram from Kennedy (1950) showing the variation of the solubility of silica in water with temperature and pressure. The vertical dashed line separates "liquids" from "gases" but, as Kennedy points out (p. 640):

"The position of this line is actually indeterminate and its existence hypothetical in that it has no experimentally demonstrable reality".

If the distinction cannot be made in the laboratory where conditions are known, what chance do we have to make it in the field?

Problem of Classification

The solvent (transporting) power of a fluid depends not on its state, but on its temperature and pressure, or as Hannay so aptly put it, on "molecular closeness and *vis viva*" (1880, p. 486). The whole question of state of the solution becomes academic, therefore, and there is no point in trying to use the distinction between liquid and gas as a factor in classification. The terms *pneumatolysis* and *pneumatolytic* as used in connection with ore deposits should be abandoned completely. If they are retained they should be used only in the sense of Bunsen's original definition.

What, then, should serve as the basis of classification? As the methods of geologic thermometry improve and knowledge of the geologic history of areas becomes more complete, progressively more accurate estimates of temperatures and pressures of formation will be possible. Why not use these parameters for a classification of

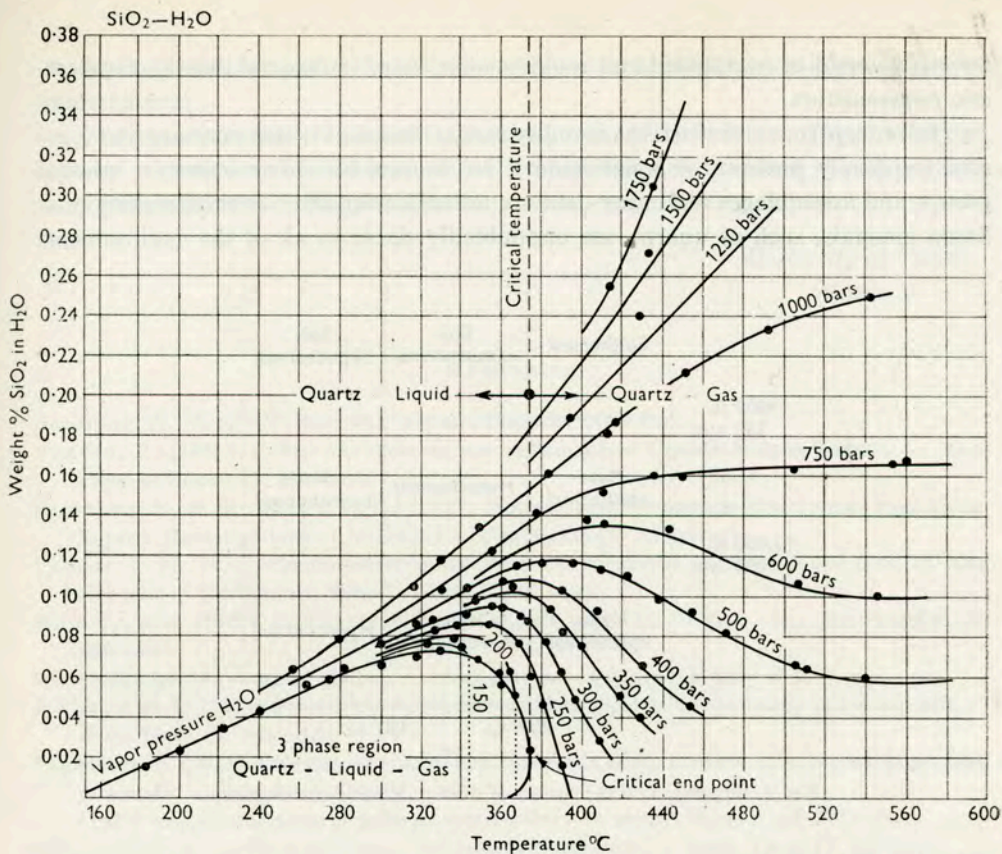


Fig. 3. Isobaric solubility curves for quartz. After Kennedy (1950)

magma-related ore-deposits? Lindgren's classification of these deposits as epithermal, mesothermal, and hypothermal does this in a general way, since temperature and pressure commonly increase concomitantly.

There are many exceptions to this general rule, however. For example, the cassiterite deposits in rhyolite flows were formed at high temperature, but at very low pressure. Lindgren realized that these exceptions existed (1933, p. 659) but the state of knowledge at the time the classification was proposed was such that there was no point trying to refine it. It now can be expanded to take care of all possible combinations of temperature and pressure and a suggested way of doing this is shown in figure 4.

Typical deposits (those in which temperature and pressure increase together normally) would still be encompassed in Lindgren's epithermal, mesothermal, and hypothermal categories. Deposits not on the "normal line" could readily be placed in the appropriate box. For example, the tin deposits referred to above would clearly be epi-hypothermal; perhaps Ducktown, Tenn., would be hypo-mesothermal, i.e., a high pressure, moderate temperature deposit. Terms like "telethermal" and "lepto-

thermal" would be overlapped and could be abandoned in favor of this more systematic nomenclature.

From experimental work the stability ranges, in terms of temperature and pressure (especially pressure of water vapor), are known for many minerals, mineral groups and assemblages and more data are accumulating at an ever-increasing rate. Some minerals, such as quartz, are undoubtedly stable in all of the environments

	Epithermal	Epi-mesothermal	Epi-hypothermal
4000 ft. 350 atm.			
+ ΔP ↓	Meso-epithermal	Mesothermal	Meso-hypothermal
12,000 ft. 1000 atm.			
	Hypo-epithermal	Hypo-mesothermal	Hypothermal
	200° C	450° C	
	+ ΔT →		

Fig. 4. Suggested classification of post-magmatic ore deposits

indicated. Others such as clay minerals, chlorites, micas, epidote-zoisite, etc., however, will be confined to one or a few kinds of deposits, so it will be possible to characterize the categories mineralogically and it will not always be necessary to make a detailed temperature-pressure study in order to classify a deposit.

For near-surface deposits it will probably be useful to distinguish sub-categories based on Eh-pH relations. For some types of deposits it would also be advantageous to extend these sub-divisions to greater depths (Holland 1959).

Summary

1. *Pneumatolysis* originally meant "decomposition by volcanic gases".
2. Extension of the term to include formation of deep-seated ore deposits was based at least partially on lack of understanding of the properties of gaseous solutions.
3. Water is the dominant solvent in ore forming solutions.
4. Under sufficient pressure to give them requisite density, solvents can dissolve as much, or more, non-volatile material above their critical temperatures than at any sub-critical temperature.
5. Therefore, none of the criteria that have been suggested for distinguishing between deposits formed by gases and those formed by liquids is generally valid.

6. For these reasons the term *pneumatolytic* as applied to ore deposits should be abandoned.

7. Expansion and refinement of Lindgren's classification of hydrothermal deposits to include all combinations of temperature and pressure should provide a comprehensive and useful classification of post-magmatic ore deposits.

University of Texas
Austin

References

- Bateman, A. M. (1942): *Economic Mineral Deposits*. New York.
- Bunsen, R. (1851): Ueber die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildung Islands. — *Ann. Phys. u. Chem.* 83, 238–265.
- Ермаков, Н. П. [Ермаков, Н. П.] (1950): Исследования минералообразующих растворов. Харьков. (Investigations of Mineral-Forming Solutions. Kharkov.)
- Fenner, C. N. (1933): Pneumatolytic processes in the formation of minerals and ores. In "Ore Deposits of the Western States", A.I.M.E., 58–196.
- Hannay, J. B. (1880): On the solubility of solids in gases, II. — *Proc. Roy. Soc. London* 30, 484–489.
- (1881): On the states of matter. — *Proc. Roy. Soc. London* 32, 408–413.
- Holland, H. D. (1959): Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. — *Econ. Geol.* 54, 184–233.
- Ingerson, E. (1934): Relation of critical and supercritical phenomena of solutions to geologic processes. — *Econ. Geol.* 29, 454–470.
- (1947): Liquid inclusions in geologic thermometry. — *Amer. Mineral.* 32, 375–388.
- Kennedy, G. C. (1950): A portion of the system silica-water. — *Econ. Geol.* 45, 629–653.
- Krauskopf, K. B. (1957): The heavy metal content of magmatic vapor at 600°C. — *Econ. Geol.* 52, 786–807.
- Lazarenko, E. K. et al. (1963): On the question of pneumatolytic processes of mineralization and on pneumatolytic deposits. — *Probl. Postmagm. Dep. Appendix to Vol. 1*, 175–177.
- Lesnyak, V. F. (1963): On the stage character of ore-forming processes according to the study of inclusions of solutions and melts in minerals. — *Probl. Postmagm. Dep. Appendix to Vol. 1*, 178–180.
- Lindgren, W. (1933): *Mineral Deposits*. New York.
- Little, W. M. (1960): Inclusions in cassiterite and associated minerals. — *Econ. Geol.* 55, 485–509.
- Roedder, E. (1962): Studies of fluid inclusions, I. — *Econ. Geol.* 57, 1045–1061.
- Smith, F. G. (1949): Laboratory testing of "pneumatolytic" deposits. — *Econ. Geol.* 44, 624–625.
- (1953): *Historical Development of Inclusion Thermometry*. Toronto.
- Smits, A. (1911): *Koninkl. Akad. Wetenschapen Amsterdam, Proc.* 14, 170.
- Štemprok, M. (1961): Přehled názorů na přenos cínu v rudonosných roztocích (Review of opinions on the transport of tin in ore-depositing fluids.) — *Čas. pro min. a geol.* 6, 339–345.
- (1963): The distinguishing of a pneumatolytic phase in the classification of postmagmatic processes. — *Sbor. geol. věd* 1, 107–145.
- Turovskii, S. D. - Nosyrev, I. V. (1963): On the problem of independence of pneumatolytic processes in the magmatogenic ore deposition. — *Probl. Postmagm. Dep. Appendix to Vol. 1*, 184–189.
- Vogt, J. H. L. (1926): Magmas and igneous ore deposits. — *Econ. Geol.* 21, 207–233.

GENETIC FEATURES OF THE DEPOSITS OF TIN, TUNGSTEN AND MOLYBDENUM FORMATION

MIROSLAV ŠTEMPROK, CZECHOSLOVAKIA

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОЛОВЯННО- ВОЛЬФРАМО-МОЛИБДЕНОВОЙ ФОРМАЦИИ

МИРОСЛАВ ШТЕМПРОК, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

One of the problems of present theoretical economic geology showing greatest disagreement between individual schools is the phaseous state of solutions which form the vein or greisen deposits of tin, tungsten, or molybdenum. This group of deposits which are closely associated with granites is regarded by some geologists as the product of gaseous solutions, whereas other geologists designate the same deposits as hydrothermal, i.e. formed by liquid ore-bearing solutions.

The subject of this paper will be the discussion on the genetic features of the deposits of this group which I will call according to Cissarz (1928) the deposits of tin, tungsten and molybdenum formation.

The almost universal association of these deposits with granites was one of the strongest arguments for the conquest of the magmatic theory of ore deposition in the past century. This genetic feature was put forward by French geologists, such as Daubrée (1841) and Elie de Beaumont (1850), and was confirmed afterwards by a number of authors, such as Fergusson-Bateman (1912), S. S. Smirnov et al. (1947), Abdullaev (1954), Nakovnik (1954) etc.

The present author has made a statistical analysis of the geological position and material content of 363 different ore deposits or fields which carry tin, tungsten, or molybdenum primary mineralization. The data has been compiled on the basis of the various literature sources available. It could be shown that 285 deposits or mining fields are closely associated with granites, 11 with igneous rocks more basic than granites, 31 with effusive rocks or various dyke rocks. In 36 deposits no close association with igneous activity could be ascertained. It seems, therefore, that the fact that the close relation of tin, tungsten, and molybdenum deposits to granite intrusions may be regarded, on the basis of literature data, as confirmed by mining activity as well as scientific research.

The deposits of tin, tungsten, and molybdenum formation are classified by Schneiderhöhn (1941) as pneumatolytic veins and impregnations, by Lindgren (1933) as hypothermal deposits, by Ahlfeld (1958) as pneumatolytic and kathermal ones. Some Soviet geologist classify tin deposits as the deposits of cassiterite-quartz or cassiterite-quartz-sulphide formation (S. S. Smirnov et al. 1948). The

prevailing part of these deposits were termed by Cissarz (1928) as so-called "transitional deposits" (Übergangslagerstätten).

The possible state of solutions which produce this type of deposits may be discussed from different viewpoints. Among them are for example, temperature of the origin of minerals based on geothermometrical measurements, probable state of the residual solutions which are left by the crystallizing granite melt, geological position of these deposits in the sequence of geological activity, experimental study of transport of components in the solutions of different aggregate state, and so on.

From numerous possible state points I wish to discuss in the present paper the mineralogical association of the vein and greisen deposits of this formation and its possible significance in the discussion on the distinguishing of a pneumatolytic phase in the classification of ore-bearing processes.

Mineral Composition

The result of the analysis of the mineral composition of 285 deposits distinctly related to granites is shown in figure 1. In the histograms are included the minerals which were found in more than thirty discussed deposits. It may be easily seen that the most common and almost universal mineral in this type of deposits is quartz. Besides the principal ores of tin, tungsten, and molybdenum i.e., cassiterite, wolframite, and molybdenite very commonly also arsenopyrite, chalcopyrite, pyrite, sphalerite, galena, bismuthinite, pyrrhotite, and stannite are present. Among native metals bismuth prevails. The vein minerals are besides quartz represented by mica, fluorite, feldspar, tourmaline, topaz, chlorite, beryl, calcite, apatite, and sericite.

It is interesting to note that among the sulphides most common are simple sulphides, whereas complicated sulphides as well as sulphosalts are very rarely present. Fluorite belongs to typical representatives of tin, tungsten, and molybdenum association but its presence is not universal, as was supposed by some adherents of the pneumatolytic hypothesis. The very common presence of pyrite in this type of deposits contrasts in some respect with the conception of pyrrhotite as a typical high-temperature member of the iron sulphides series. Note the very interesting absence of antimony minerals in comparison with the compounds of bismuth and arsenic universally present.

I should like to emphasize that these data are based on the papers which differ considerably in the thoroughness of elaboration. I think, however, that the large amount of data may eliminate some difference which may be caused by local inaccuracy of description.

Which deduction may be taken from the analysis of the deposits of tin, tungsten and molybdenum formation?

In the middle of the past century Daubrée expressed his idea that specific mineral association of tin deposits is due to the role of fluorine which serves as the carrier of some other elements. Daubrée (1841) supposed that tin is transported

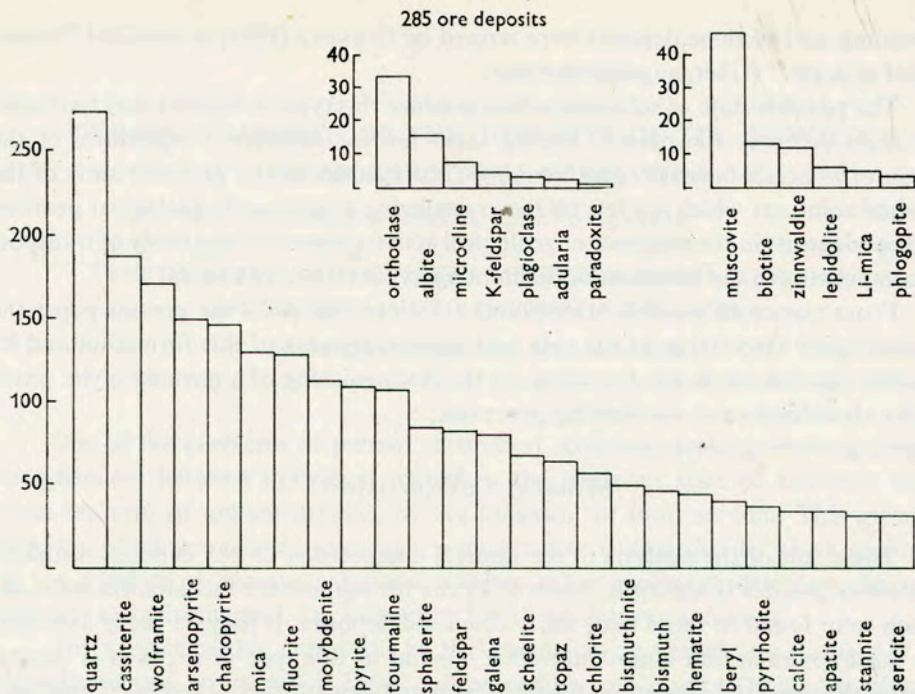


Fig. 1. The frequency of the distribution of principal vein and ore minerals in the deposits of tungsten and molybdenum formation. In the histograms are the minerals which were found in more than thirty deposits out of the 285 deposits taken into consideration

in the form of stanniferous fluoride and a similar means of transport may be valid for silicon, phosphorus, etc. This idea was at that time so attractive that it was included almost in all the textbooks of economic geology. It was extended by Vogt (1894) who supposed that tin deposits are formed by fluorine extraction from granites, whereas the apatite veins are produced by the extraction of material by chlorine from basic rocks.

All these explanations paved the way to elucidating the process of the strong differentiation of parageneses — the existence of different formations of ore deposition. The opinion was naturally influenced by the level of the chemical knowledge of that time, that is the idea about the chemical affinity between elements which is now considerably changed.

Volatility of Fluorides

Let us compare the volatility of simple fluorides of metals with the elements present in the mineral association of tin, tungsten and molybdenum formation. The next figure (fig. 2) shows the typical assemblage of elements characteristic of the tin,

tungsten and molybdenum formation. Note the assemblage of metals of this type of deposits where As, Bi, Sn, W, Mo and common Cu, Fe, Mn, Pb and Zn are most typical.

H										
Li	Be	B	C	N	O	F				He
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ne
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ar
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Kr
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Xe
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U					Rn

Fig. 2. The typical assemblage of elements characteristic of the tin, tungsten and molybdenum formation (are marked by heavy type)

Table 1 shows the boiling points of simple volatile fluorides ex Simons after Burg (1950). It is interesting to observe that stanniferous fluoride has a relatively high boiling point as compared with fluorides of other typical elements of this formation, i.e. tungsten and molybdenum. How is it possible to explain the fact that in the deposits of this type the compounds of tin on the one hand and of tungsten and molybdenum on the other commonly occur? The boiling points and hence the pressure curves of the corresponding volatile fluorides differ even by several hundred degrees. It is quite certain that the relation of volatility to the mineral association is not as simple as is traditionally given in many text-books of economic geology.

A very interesting fact may be observed when comparing the behaviour of the elements of the fifth group of elements, which occur in mineral deposits. They are phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. The elements of the fifth group form with fluorine volatile fluorides, the boiling points of which increase with the increasing atomic number. Thus, arsenic fluorides have boiling points at +63°C (AsF₃) and -53°C

Table 1
Boiling points of simple volatile fluorides, °C, after Burg (1951) in Simons

Groups									
III	IV	V	V _s	VI	VI _s	VII	VII _s	VIII _a	VIII _b
BF ₃ -100°	CF ₄ -128°	NF ₃ -129°		OF ₂ -145°		F ₂ -187°			
AlF ₃ high	SiF ₄ -95°	PF ₃ -101° PF ₅ -85°	VF ₅ +111°	SF ₄ -40° SF ₆ -64°	CrF ₅ volatile	ClF -101° ClF ₃ +11°			
	GeF ₂ salt	AsF ₃ +63°		SeF ₄ +93°		BrF -20°			
	GeF ₄ -35°	AsF ₅ -53°	NbF ₅ +220°	SeF ₆ -46°	MoF ₆ +35°	BrF ₃ +128° BrF ₅ +41°		RuF ₅ +270°	RhF ₅ >300°
	SnF ₄ 705°	SbF ₃ >300° SbF ₅ +150°	TaF ₅ +230°	TeF ₄ high TeF ₆ -38°	WF ₆ +17°	JF ₅ +98° JF ₇ +4°	ReF ₆ +48°	OsF ₆ +205°	IrF ₆ +53°
	PbF ₄ high	BiF ₅ 550°			UF ₆ +56°		ReF ₄ high	OsF ₈ +47°	

(AsF₅) antimony fluorides SbF₃ at >300°C, SbF₅ + at 150°C, and bismuth fluoride at about 550°C. If the idea about the primary role of volatility in the deposition of tin and tungsten was correct, we may expect that compounds of these elements would be present in the vein deposits in certain proportion to the volatility. In fact the statistical analysis provided no data proving this assumption. Arsenic is commonly present in the deposits of this formation as arsenopyrite while bismuth is found as

bismuthinite or as native element. Although the boiling points of antimony fluorides are lower than the boiling points of fluorides of bismuth, antimony compounds are only very exceptionally present in Sn—W—Mo deposits related to granites.

In my opinion this may be explained either by the fact that antimony was not captured in the minerals of this formation or that the tin, tungsten and molybdenum deposits are not differentiated from the same source as the deposits of base metals, but the differentiation of various groups of deposits proceeds along quite independent lines of evolution.

Pulsation Origin

Let us return to the problem of the basic characteristic of the vein deposits of tin, tungsten and molybdenum formation. Are they formed in the course of an interrupted or uninterrupted ascent of solutions? Detailed investigation of ore textures, as well as the sequence of crystallization distinctly show that the pulsation origin of ore deposits is more general than the origin during a single flow of solutions. It is valid also for the deposits of tin, tungsten and molybdenum formation as shown by investigations carried out recently.

In the deposit Cínovec the present author determined four mineralization stages which are mutually separated by more or less distinct tectonic movements. They are as follows: the quartz stage, the greisen stage, the feldspar stage and the sulphide stage. In the sulphide stage the following periods (sub-stages) of mineralization could be distinguished: earlier sulphide, fluorite-barite, torbernite, late sulphide.

Also the same parageneses in the deposits at Krupka were not formed in a single stage. A later superimposed origin is especially distinct as far as the deposition of sulphides in quartz-cassiterite veins is concerned.

Such an interpretation of the origin of tin, tungsten and molybdenum vein deposits is not exceptional. The detailed investigation of tin-bearing veins in western Cornwall carried out by Cronshaw (1921) has shown that they are formed in the course of ten stages of mineralization which represent quite distinctly the periods of inflows of solutions separated by the intervals of tectonic disturbances. The deposition started by the precipitation of quartz with wolframite, arsenopyrite, feldspar, and in places tourmaline, cassiterite, and topaz. It was finished by the deposition of calcite in the tenth stage of mineralization. A very similar explanation was adopted by Garnett in the paper published in the pre-Symposium Volume. He also supposes that the deposition in the lodes of Geevor Tin Mine took place interruptedly during 13 stages of deposition. The deposit offers an example of normal and reverse polyascendent zoning as defined by Kutina.

Very convincing are the results of investigation in the Transbaikalia (U.S.S.R.) which were carried out recently. The papers by Shcheglov (1956) and Dolomanova (1959) show that many deposits originated in several stages of mineralization which were usually separated by tectonic movements. It is very interesting to note

that deposits were regarded formerly as the product of a continuous process of ore deposition (e.g. Fersman 1940).

A similar explanation is valid also for the deposits in the North-East of the U.S.S.R. (see Chaikovskii) and for tin-tungsten deposits in Kazakhstan (see Dmitrievskii 1956).

These opinions are usually based on a great amount of factual material. They differ in the conception of the purity of individual pulses, but both stress the fact that the ore-forming process is interrupted and takes place very similarly as in the case of hydrothermal deposits.

In American literature an explanation of the interrupted process of tin deposition may also be found. Glass, Koshman, and Vhay (1958) describing the deposit Irish Creek in Virginia adopted the opinion that the deposit originated in several stages, the first representing the formation of barren quartz. Thus, the veins were formed as a result of penetration of greisenization into the vein filling of pure quartz.

From Asia a recent paper by Davis (1961) suggests the explanation that the deposit of Needle Hill in Hong-Kong was formed in a pulsation way in the course of several stages of mineralization, the first being the stage of barren quartz. This short review of data shows quite distinctly that the mineral associations of the deposits of the formation discussed cannot be regarded in general as produced by a single independent process. It is evident that minerals are the products of various inflows of solutions which are mostly independent of earlier ones.

The mineralogical association of tin, tungsten and molybdenum deposits in the Krušné hory Mts. and in the Slavkovský les Mts. provided some data which support this explanation. In these deposits barite commonly occurs in places intergrown with minerals characterizing the high-temperature formation. It is, e.g. barite occurring at Cínovec, Horní Krupka, Horní Slavkov, from the German side Altenberg, Geyer etc. The common presence of barite especially in the Krušné hory deposits of tin, tungsten and molybdenum formation was also described by Cissarz (1928).

It is very interesting to observe that barite is very common also in the low-temperature formations in this area, which are termed as the veins of so-called fluorite-barite formation. Barite occurs as separate veins of a monomineral character or is associated with low-temperature fluorite. These veins are dispersed in many places of the Krušné hory, Slavkovský les and Vogtland. In the Cínovec deposit it was observed that monomineral barite veins intersect greisen bodies or that barite offshoots with sulphides cut across flat veins with quartz-wolframite mineralization. I think that penetration of later barite mineralization in the deposits of this type must influence the composition of earlier parageneses.

The same is valid for the occurrences of fluorite which are very common in the tin and tungsten deposits of the Krušné hory Mts. Now it is very difficult to say which is the part of low-temperature and which of high-temperature fluorite in these deposits. It is, however, highly probable that part of fluorite has no relation to the cycle of the origin of tin veins but is connected with the deposition of low-temperature fluorite

veins. According to Hanuš - Krs (1963) the veins of the formation originated during the Tertiary period of mineralization, whereas the tin-bearing veins are of Variscan age. The occurrences of dispersed torbernite in the broader area of Cínovec, which in places extend up into the fluorite veins of the neighbouring Vrchoslav deposit also clearly indicate that the deposition of torbernite occurred independently of the earlier greisenization.

The investigation of the sulphide paragenesis in the deposits of this type suggests that the high-temperature sulphides have in places the character of association typical for a certain massif, but the low-temperature have a more regional significance. For instance, the deposit of Telnice with pyrite having the broader scale of effect, Horní Krupka and Cínovec both having similar low-temperature paragenesis of sulphides and so on.

I wanted to show by these examples that it is not correct to regard the mineral content of the tin, tungsten and molybdenum deposits as a product of one single cycle which would be limited only to a small area of a deposit. It could be proved that many minerals are not formed as the last products of solutions which deposited ores but they sometimes represent mineral association which may be separated from the preceding one by a large time interval.

If we return to the whole paragenesis compiled by the literature data it seems quite evident that calcite and pyrite occurring commonly in this type of deposits are more products of later mineralizations than a typical association of the solutions which carried and deposited tin. The same may be valid also for other, not so common minerals which were characterized by some authors as the associates of tin, tungsten and molybdenum paragenesis, as zeolites, sulphides of silver, some phosphates, pitchblende, arsenides of nickel and cobalt.

Classification

The detailed analysis of the mineral associations of the deposits of the given formation as made by Cissarz (1928) clearly showed that the prevailing part of the deposits belongs to so-called transitional deposits (that is Übergangslagerstätten in German). In the term of the pulsation hypothesis it means that these deposits are always affected by other stages or phases of mineralization which followed the fissures early mineralized by high-temperature associations.

The most common mineral in this type of deposits is quartz. In the thirties of this century Hulin (1929) expressed a very interesting opinion that quartz in the quartz-sulphide deposits is the first mineral to crystallize thus sealing the open fissures. Glass, Koshman, and Vhay (1958) applied a very similar explanation to the deposit of cassiterite at Irish Creek, Davis (1961) for the deposit of Needle Hill, and the present author to the deposit of Cínovec (Štemprok 1960). It is very probable that the quartz vein filling was the background to which later minerals including cassiterite and later sulphides were added.

From this point of view it is necessary to consider the principles of classifications of these groups of deposits. The most widespread classification was mainly based on the physico-chemical data therefrom concerning the probable state of solutions. In a short contribution printed in the Symposium Volume I wished to express that many theoretical postulates of the pneumatolytical hypothesis rest on weak points. They may be named as follows: The universal origin of granites by magmas, the differentiation of a residual liquid, the thermometrical measurements showing that typomorphic minerals are usually not a criterion for attributing a deposit to pneumatolytic, the evidence of recent volcanic activity, the position of minerals in ore textures and structures, the disagreement in the problem of the transport of tin etc. These criteria, as well as the analysis of genetic features and mineralogical associations of this type of deposits leads to the conclusion that the division of the deposits according to the probable state of solutions is not practical. It is more useful, in my opinion, to build up the classification on the mineralogical and geological criteria which reflect different associations of different pulses of solutions. These are the trends of classifications used recently by some investigators of ore deposits, e.g. the classification used in the book by S. S. Smirnov and recent classifications by Abdullaev (1954), Vol'fson (1953), Vakhromeev (1961), or the geologist of Bilbin's school (General principles 1957).

I feel that the classification according to geological and mineralogical criteria is more objective, easily comprehensible, indisputable, and should therefore become the basis for the elaboration of the generally accepted classification of ore deposits. It should reflect and emphasize the increasing knowledge about the chemical composition of ore-bearing solutions and the fact about the combination of the inflow of solutions of contrasting chemical composition with the repeated tectonic activity

*Geological Survey
of Czechoslovakia, Prague*

References

- Abdullaev, Kh. M. [Абдуллаев, Х. М.] (1954): Генетическая связь оруденения с гранитоидными интрузиями. Москва. (Genetic relation of mineralization to granitoid intrusions. Moscow.)
- de Beaumont, E. (1850): Ueber die vulkanischen und metallischen Emanationen oder Ausströmungen. — Bull. Soc. Géol. Franc., in Cotta's Gangstudien 1, 329—436. Freiberg.
- Cissarz, A. (1928): Übergangslagerstätten innerhalb der intrusivmagmatischen Abfolge Teil I. Zinn-Wolfram und Molybdänformationen. — N. Jb. Min. Geol. Pal. LVI, B. Bd., 100—262.
- Cronshaw, H. B. (1921): The structure and genesis of some tin-lodes occurring in the Camborne District of West Cornwall. — Trans. Inst. Min. Met. 30, 408—467.
- Daubrée, M. (1841): Sur le gisement, la constitution et l'origine des amas de minerai d'étain. — Annales des mines, 20, 65—112.
- Davis, S. G. (1961): Mineralogy and genesis of the wolframite ore deposits, Needle Hill Mine, New Territories, Hong Kong. — Econ. Geol. 56, 1238—1249.

- Dmitrievskii, V. S. [Дмитриевский, В. С.] (1956): Основные этапы минералообразования грейзенового процесса. — Докл. Акад. наук СССР *111*, 670—672. (Principal stages of the mineral formation of the greisen process. — Dokl. Akad. nauk U.S.S.R.)
- Dolomanova, E. I. [Доломанова, Е. И.] (1959): Оловянно-вольфрамовые месторождения Ингодинского рудного узла и их генетические особенности. — Труды инст. геол. руд. мест., petr., мин. и геох., вып. 23. (Tin-tungsten deposits of the Ingoda ore knot and their genetic features. — Trudy inst. geol. rud. mest., petr., min. i geoch.)
- Chaikovskii, V. K. [Чайковский, В. К.] (1960): Геология оловоносных месторождений северо-востока СССР. Москва. (Geology of tin-bearing deposits of North-East of the U.S.S.R. Moscow.)
- Ferguson, H. G. - Bateman, A. M. (1912): Geologic features of tin deposits. — *Econ. Geol.* 7, 209—255.
- Fersman, A. E. [Ферсман, А. Е.] (1940): Перматиты, т. 1. Москва. (Pegmatites. Moscow.)
- Garnett, R. H. T. (1963): Local mineral zoning in Geevor tin mine, Cornwall. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 91—96.
- Glass, J. J. - Koshman, O. H. - Vhay, J. S. (1958): Minerals of the cassiterite-bearing veins at Creek, Virginia. — *Econ. Geol.* 53, 65—84.
- Hulin, C. D. (1929): Structural control of ore deposition. — *Econ. Geol.* 24, 15—49.
- Lindgren, W. (1933): Mineral deposits. New York-London.
- Nakovnik, N. I. [Наковник, Н. И.] (1954): Измененные околорудные породы и их поисковое значение. Грейзены, 53-81. (Altered wall rocks and their significance for exploration. Greisens.)
- Общие принципы регионального металлогенического анализа. Материалы ВСЕГЕИ, вып. 22. Москва. (General principles of regional metallogenic analysis. Moscow.)
- Schneiderhöhn, H. (1941): Lehrbuch der Erzlagertstättenkunde. Jena.
- Simons, J. H. (1950): Fluorine chemistry, vol. 1. New York.
- Smirnov, S. S. - Levitskii, E. A. - Radkevich, E. A. - Gotman, Ya. D. - Kosov, B. M. - Strel'kin, M. F. - Shadlun, T. N. - Shcherbina, V. V. [Смирнов, С. С. - Левицкий, Е. А. - Радкевич, Е. А. - Готман, Я. Д. - Косов, Б. М. - Стрелькин, М. Ф. - Шадлун, Т. Н. - Щербина, В. В.] (1947): Геология олова. — Труды инст. геол. наук, вып. 82. (Geology of tin. — Trudy Inst. geol. nauk.)
- Hanuš, V. - Krs, M. (1963): Über die Anwendung des Paläomagnetismus zur Alterbestimmung hydrothermaler Erzlagertstätten. — *N. Jb. Miner. Abh.* 100, 87—100.
- Sheglov, A. D. [Щеглов, А. Д.] (1956): К вопросу о вертикальной зональности некоторых вольфрамовых месторождений Забайкалья. Вопросы геологии южной части Дальнего Востока и Забайкалья. — Труды инст. геол. руд. мест., petr., минер. и геох., вып. 3. (On the question of some wolframite deposits of Transbaikalia. Problems of the geology of Southern Far East and Transbaikalia. — Trudy inst. geol. rud. mest., petr., miner. i geoch.)
- Štemprok, M. (1955): Postavení antimonu na hydrotermálních rudních ložiskách. — *Věst. ÚÚG* 30, 141—142. (The position of antimony in hydrothermal ore deposits. — *Věst. ÚÚG*)
- Štemprok, M. (1960): On the genesis of the ore deposit of Cinovec (Zinnwald). — *Inter. Geol. Congr., XXI session, part 16*, 43—53.
- Vakhromeev, S. A. [Вахромеев, С. А.] (1961): Месторождения полезных ископаемых, их классификация и условия образования. Москва. (Mineral deposits, their classification and conditions of formation. Moscow.)
- Vogt, J. H. L. (1894): Ueber die durch pneumatolytische Prozesse an Granit gebundenen Mineral-Neubildungen. — *Zeit. prakt. Geol.* 2, 458—465.
- Vogt, J. H. L. (1926): Magmas and igneous ore deposits. — *Econ. Geol.* 21, 309—324.
- Vol'fson, F. I. [Вольфсон, Ф. И.] (1953): Проблемы изучения гидротермальных месторождений. Москва. (Problems of the study of hydrothermal deposits. Moscow.)

ОБ УЧАСТИИ ГАЗОВ В ПОСТМАГМАТИЧЕСКОМ РУДООБРАЗОВАНИИ И ВЫДЕЛЕНИИ ПНЕВМАТОЛИТОВОЙ ФАЗЫ

Л. Н. ОВЧИННИКОВ, СССР

ON THE PARTICIPATION OF GASES IN POSTMAGMATIC ORE DEPOSITION AND THE DISTINGUISHING OF A PNEUMATOLYTIC PHASE

L. N. OVCHINNIKOV, U.S.S.R.

В дискуссии о существовании пневматолитовой фазы в постмагматическом процессе неизбежно затрагивается вопрос участия газов в эндогенном рудообразовании вообще, иногда с его полным отрицанием. В докладе нами обсуждается как этот главный вопрос, так и одна из частных сторон проблемы — существование особой пневматолитовой фазы в ходе постмагматического рудообразующего процесса и особенность выделения пневматолитового класса в генетической классификации эндогенных рудных месторождений.

Растворение и перенос вещества газами

Отрицательное мнение о газах как мобилизаторах и переносчиках рудного вещества, вследствие якобы малой растворимости металлов в них, основано на недоразумении. Водяной пар в докритическом состоянии и газ в надкритическом состоянии, так же, как и другие, участвующие в рудообразовании, пары и газы, обладают значительной способностью растворения нелетучих веществ, вполне обеспечивающей перенос компонентов, слагающих как рудную так и нерудную части постмагматических месторождений. Об этом свидетельствуют многие экспериментальные данные, часть из которых относится еще к прошлому веку (Hannay 1879—1880, 1881; Nieuwenburg - Blumendal 1930, 1931, 1934; Gillis 1933; Сыромятников 1935, Nieuwenburg - Zon 1935; Хитаров и другие 1944, 1953, 1956, 1957; Kennedy 1950; Morey 1957; Straub 1946; Gillingham 1948; Both - Bidwell 1949; Morey - Hesselgesser 1951, 1952; Попов 1962).

Нами совместно с Максеновым и Меттих (Овчинников - Меттих 1958; Овчинников - Максенов 1962; Овчинников 1963) было проведено несколько серий опытов, моделирующих участие водяного пара и других газов в отделении рудного вещества от магматического расплава, его перемещении и отложении. Полученные результаты свидетельствуют: (а) о больших возможностях паров и газов в собирании и извлечении металлов, рассеянных в магматическом

резервуаре и переносе этих металлов, (б) об агрессивном воздействии водяного пара на твердые горные породы и интенсивном выносе им из этих пород не только породообразующих элементов, но и металлов-примесей, (в) о водяном паре, как благоприятной среде для контактового воздействия и реакционного обмена компонентами между различными породами.

Образование большинства постмагматических месторождений происходит в таком интервале температур и давлений (200—800°C, 100—1000 атм), который обязательно включает в себя близкритическую (флюидную) область, область важнейшую, так как в ней совершаются агрегатные преобразования растворяющей среды, что влечет за собой и изменение поведения растворенных металлов. Поэтому в первую очередь следует остановиться на закономерностях растворимости при температурах и давлениях, отвечающих этой близкритической области.

Наибольшее число опубликованных данных относится к главному компоненту постмагматических растворов — кремнию. Зависимость его растворимости в H_2O от температуры и давления хорошо изучена Хитаровым (1944, 1952) и Кеннеди (Kennedy 1950), диаграмма изобар растворимости которого достаточно общеизвестна (рис. 1). Растворяющая способность воды в жидкой фазе по отношению к кварцу достигает максимума в области, близкой к критической температуре. При нагревании выше критической температуры растворимость кремнезема резко падает до определенного минимума и тем резче, чем меньше давление, а при дальнейшем нагревании снова начинает повышаться, но уже медленнее. При давлениях свыше 700 атм растворимость кремнезема повышается уже непрерывно с повышением температуры и тем сильнее, чем больше давление, так что при давлениях свыше 1000 атм замедления растворения кремнезема в области надкритических температур уже не наблюдается.

Такой же характер зависимости от температуры и давления растворимости, или связанной с последней степеню выноса элементов из минералов, наблюдается и для других веществ (Хитаров 1957, Попов 1962, Сендеров 1962).

Аномальный ход изобар растворимости кварца в области близкой к критической температуре (рис. 1), связывается с изменением свойств воды, характером ее перехода из жидкого в газообразное состояние в надкритической области. Смит (Smith 1953) в обзоре физико-химических свойств надкритических флюидов указывает, что, хотя растворимость нелетучих веществ в надкритическом паре и связана непосредственно с их растворимостью в жидкой воде, ниже некоторого давления (которое не является критическим) увеличение температуры (при постоянном давлении) уменьшает растворимость из-за преобладания в этих условиях обратного влияния расширения объема.

Штернберг (1962) снижение в надкритической области растворимости в воде ряда солей также связывает с резким уменьшением плотности среды, обусловленным тем, что в этой переходной области H_2O представляет собой

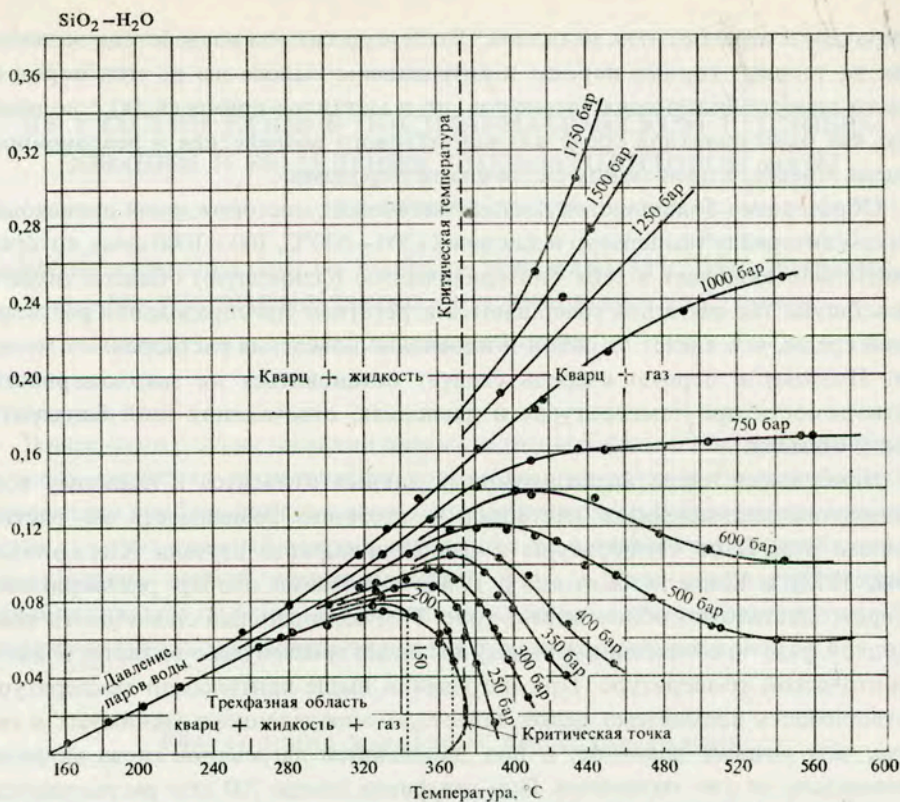


Рис. 1. Изобара растворимости SiO_2 в H_2O . По Кеннеди (1950)

смесь газа и жидкости, в которой с повышением температуры содержание газовой составляющей быстро возрастает. При сравнительно небольших давлениях плотность среды в газообразном и жидком состояниях сильно различается, что и сказывается на резком изменении растворимости в переходной (флюидной) области при небольших колебаниях температуры и давления.

В последнее время нами, совместно с Масаловичем были получены некоторые экспериментальные данные, характеризующие воздействие водяного пара на минералы и вынос при этом химических элементов при температурах и давлениях, отвечающих флюидной близкритической области. Опыты производились с применением проточного реактора конструкции Хитарова и Лебедева (1962). Как видно из рис. 2, вынос из микроклина щелочей, алюминия и суммы всех вынесенных веществ, среди которых главенствует кремний, подчиняется описанной выше общей закономерности. Достигая максимума при температуре 350–400°C количество переходящих в раствор веществ резко уменьшается уже при температуре 450°C, более медленное уменьшаясь с дальнейшим повышением температуры до 500–600°C.

При всей схожести графиков рис. 1 и 2 разные элементы в близкритической области все же ведут себя по-разному. Различие проявляется при расчете величины содержания растворенного вещества не на единицу объема, как обычно принято, а на единицу веса растворителя, содержащую при любых

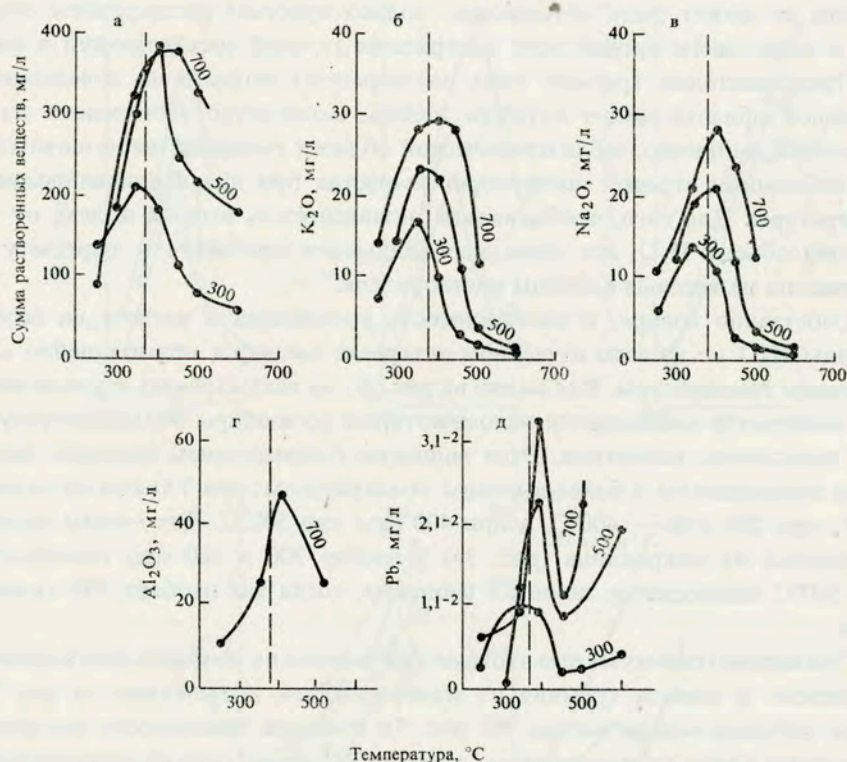


Рис. 2. Содержание растворенных веществ в H_2O (мг/л) после взаимодействия с микроклином

температурах одинаковое количество его молекул. Такой расчет как будто исключает прямое влияние расширения объема в переходной области на растворимость и вынос элементов, давая тем самым возможность видеть характер зависимости растворения и выноса элементов от температуры как таковой.

Как видно из рис. 3г, д, содержание кремнезема в килограмме H_2O во флюидной области с увеличением температуры увеличивается в основном прямолинейно и описанное выше резкое уменьшение растворимости в этих условиях действительно связано только с расширением объема растворителя. Такая же прямая зависимость от температуры наблюдается и в изменении количества всего вынесенного из микроклина вещества (рис. 3в), что, по всей вероятности, является отражением поведения преобладающего в нем кремния.

Если же мы обратимся к данным по выносу натрия и калия, то здесь, как видно из рис. 3а, б, резкое падение растворимости при температурах выше 400–450°C наблюдается и при расчете содержаний этих элементов на единицу веса H_2O . Так же ведут себя алюминий и свинец. Таким образом, снижение растворимости этих элементов с повышением температуры в надкритической области не может быть обусловлено только простым расширением объема H_2O и изменением процентного содержания газовой составляющей в смеси.

Представителем третьего типа растворенных веществ по поведению во флюидной области может служить железо. Количество выносимого железа из биотита, например, в близкритической области уменьшается незначительно и на небольшом отрезке, значительно возрастая при дальнейшем повышении температуры. Для того, чтобы видеть независимость выноса железа от расширения объема H_2O нет даже необходимости прибегать к пересчету его содержания на весовые единицы растворителя.

Собственно говоря, и растворимость кремнезема в расчете на весовые единицы H_2O не на всем изученном интервале меняется прямолинейно с повышением температуры. Как видно на рис. 3г, на всех изобарах в узком интервале температур наблюдается излом, который до изобары 400 характеризуется даже появлением минимума. Этот минимум с повышением давления закономерно перемещается к более высоким температурам: при 100 атм он отвечает 350°C, при 200 атм — 400°C, а при 400 атм уже 500°C. Для суммы веществ, вынесенных из микроклина (рис. 3в) у изобар 300 и 500 при температурах 450–500°C наблюдается такой же минимум, тогда как изобара 700 прямолинейна.

Появления минимума при этом методе расчета на изобарах растворимости кремнезема и выноса кремния из минералов при воздействии на них H_2O может наблюдаться не всегда. На рис. 3д показана зависимость содержания кремнезема в воде от температуры (давление 300 кг/см²) при ее взаимодействии с олигоклазом (1), лабрадором (2) и мусковитом (3) (данные Хитарова 1957). Небольшой минимум в этом случае при температуре 500°C наблюдается только у олигоклаза, вынос кремнезема из лабрадора и мусковита прогрессивно возрастает с температурой во всем интервале от 200 до 600°C.

Установленное различие в зависимости растворимости от температуры в одинаковых термодинамических условиях, в первую очередь, обусловлено различием свойств растворяющихся элементов и теми химическими преобразованиями, которые могут сопровождать этот процесс. Имеет значение и обрабатываемый материал, форма вхождения элемента в разлагаемый минерал.

Становится очевидным, что различные компоненты руд во флюидной области могут вести себя по разному и результаты физико-химического эксперимента с каким либо одним из них распространять на ход процесса рудообразования в целом надо весьма осторожно. Тем более, что природным растворителем является не чистая вода, а сложный раствор, налагающий свои особен-

ности на поведение элементов во флюидной области и их дифференциацию при этом.

Как и при низком давлении (Овчинников 1963) из микроклина и биотита в интервале температур 250–600°C и давлений 300–700 атм при воздействии

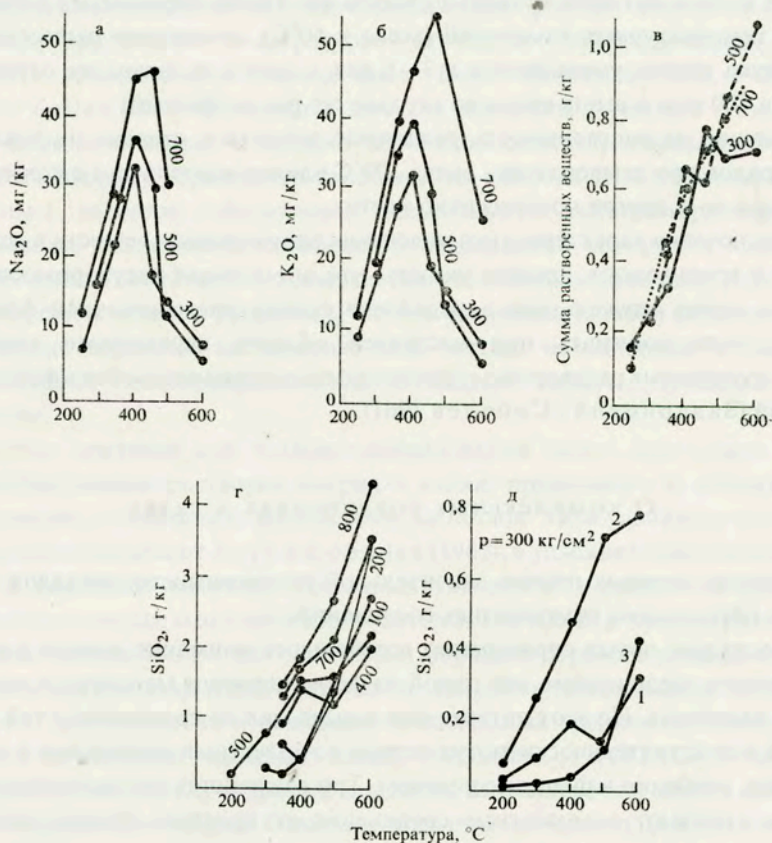


Рис. 3. Содержание веществ в H₂O (мг/кг, г/кг) после взаимодействия с: а-в — микроклином г — кварцем (по Хитарову 1953), д — олигоклазом (1), лабрадором (2), мусковитом (3) (по Хитарову 1957)

водяного пара выносятся не только минералообразующие элементы, но и большое число металлов-примесей, находящихся в рассеянном состоянии. Для многих из них одновременно с выносом происходит и концентрирование. Из микроклина, например, извлекаются с обогащением: мышьяк, олово, висмут, титан, медь, кобальт, никель, цирконий, хром.

Из металлов-примесей в микроклинe несколько детальнее был изучен свинец. Зависимость выноса свинца от температуры в первом приближении

подобна зависимости выноса натрия и калия. Однако, здесь есть свои существенные особенности (рис. 2д). Для всех трех изобар свинца: 200, 500 и 700 после резкого максимума выноса при 350–400°C появляется не менее резкий минимум при 450°C, а затем вновь такое же резкое увеличение выноса при поднятии температуры до 500–600°C. При пересчете на содержание в весовых единицах H_2O ход выноса остается буквально таким же. Таким образом, на небольшом отрезке температурных изменений (всего в 50°C), количество вынесенного из микроклина свинца уменьшается в 3–6 раз, а затем на таком же отрезке при давлении 500 атм и выше вновь во столько же раз возрастает.

Давление на растворимость различных веществ и степень их извлечения из минералов при температурах выше 300°C влияет однозначно: с повышением давления и то и другое прогрессивно растет.

В заключение характеристики поведения растворенных веществ в условиях, близких к критическим, следует указать, что аномальная растворимость здесь вероятно может служить для определения границ промежуточной флюидной области, если понимать под последней область переходного состояния, область смешанных растворов с существенным содержанием обеих фаз: жидкой и газовой (Заварицкий - Соболев 1961).

О комплексных соединениях в газах

Одной из главных причин значительной растворимости металлов в газах является образование комплексных соединений.

В последнее время справедливо все большее внимание начало уделяться комплексным соединениям, как одной из форм переноса металлов в рудообразующих растворах. Но этот интерес еще весьма мал по сравнению с той ролью, которую в действительности могут играть комплексные соединения в рудообразовании, особенно в пневматолитовом. Три важнейших для рудообразования свойства отличают комплексные соединения от простых: резкое увеличение экстракции химических элементов из минералов и горных пород, многократное увеличение их растворимости в паровой, газовой и жидкой фазах, многократное повышение устойчивости в растворах. Все это чрезвычайно способствует мобилизации и переносу металлов, не идущим ни в какое сравнение с простыми ионными соединениями, на которых строятся обычно различные термодинамические расчеты.

Принципиально одинаковое поведение некоторых элементов в паровой и жидкой фазах H_2O говорит о сохранении одних и тех же комплексов в обеих фазах. Перенос металлов нагретым водяным паром, о котором мы писали ранее (Овчинников - Максенов 1962, Овчинников 1963), вероятно, осуществляется в виде гидрооксокомплексов. Одним из доказательств этому может служить соответствие между рядом эмпирически установленной по-

движности и дальности переноса металлов и уменьшением величины показателя константы нестойкости:

	Cu	>	Pb	>	Be	>	Ag	>	Co	=	Ni
pK с OH	16,12		12,49		10,50		6,70		4,60		4,40

Экспериментальными исследованиями для разных систем с разными составами при разных температурах: от 400 до 1000°C доказана большая прочность комплексов в газовой фазе (Беус - Соболев 1962, Рысс 1956, Porter - Zeller 1960). В условиях высоких давлений в газовой фазе реакция между анионами кислот и ионами элементов комплексообразователей резко сдвинута в сторону образования комплексных ионов. Таким образом, наиболее вероятным является образование насыщенных, высококоординированных комплексных соединений, возможность диссоциации которых α вместе с тем и реакционная способность уменьшается с увеличением давления. Курт (Kuhrt 1952) экспериментально установил, что при сжимании газовой фазы происходит образование временно ассоциированных частиц, находящихся в равновесии с отдельными неассоциированными частицами, характеризующими газовое состояние.

Особое значение для комплексообразования имеет постоянное наличие в рудообразующих растворах натрия и калия, приводящее к обязательному образованию устойчивых комплексов металлов типа двойных солей. Как справедливо указывают Беус и Соболев (1962), в условиях повышенной активности в растворах катионов щелочных элементов в присутствии большого количества сильных комплексообразователей (Si, Al, B и другие) имеются все основания предполагать, что основными формами переноса рудных элементов в постмагматическом рудообразовании являются комплексные соединения.

Некоторые свойства и поведение комплексных соединений были изучены нами на комплексах двойных солей: $\text{NaCl} \cdot \text{FeCl}_3$, $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3$, $\text{NaCl} \cdot \text{FeCl}_2$, $\text{NaCl} \cdot \text{CuCl}_2$, $\text{NaCl} \cdot \text{PbCl}_2$ и других, имеющих важнейшее значение в постмагматическом рудообразовании. Описание этих опытов и выводы из них изложены в докладе, подготовленном для XXII сессии Международного геологического конгресса в Индии (Овчинников - Шляпников - Шур 1963). Здесь же я остановлюсь на некоторых, проведенных совместно с Шляпниковым, новых опытах, характеризующих поведение комплексов в газовой фазе.

Выяснено, что образующиеся в водных растворах комплексы $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$, $\text{K}(\text{FeCl}_4)$ и другие, подобные им, благоприятны для переноса металлов на большие расстояния. Помимо высокой растворимости, они отличаются весьма большой стойкостью, препятствуют гидролизу и осаждению. Комплексы этого типа термически устойчивы, степень комплексообразования обратимо растет с температурой (Гринберг 1951, Яцимирский 1951) и для случая двойной соли $\text{NaCl} \cdot \text{FeCl}_3$ уже при температуре 132°C все железо в растворе оказывается связанным в комплексе $\text{Na}(\text{FeCl}_4)$, устойчивость которого экспериментально

установлена нами вплоть до 500°C. Подтверждена устойчивость также и всех других изученных комплексов в присутствии NaCl до 20% в паровой фазе до температур близких к критической, а в газовой фазе до 500°C.

Образование комплекса $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NaCl}$ способствует переходу в газовую фазу воды не только значительного количества железа, которое растет с повышением температуры, но и к легкому образованию магнетита при взаимодействии газа с известняком. Это наблюдалось в таких простых опытах. В автоклаве в 500 мл

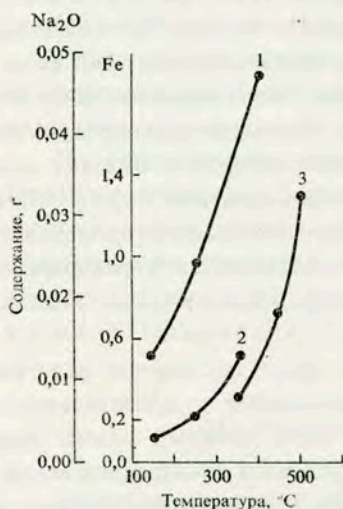


Рис. 4. Зависимость от температуры: а — содержания в водяном паре Na_2O (1), Fe (2) и б — количества магнетита (3), выделившегося из водяного пара, содержащего $\text{NaCl} \cdot \text{FeCl}_2$

воды растворялось 40 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ и 40 г NaCl. В верхней части автоклава в 15 см от поверхности воды в платиновом тигле помещалось 10 г кальцита. При нагревании автоклава до температур 350–500°C (что при постоянном объеме автоклава, равном 1125 мл, создавало давление в нем в 168–470 кг/см²) происходило интенсивное замещение кальцита магнетитом, количество которого при прочих равных условиях росло с температурой, так что при ее повышении с 350 до 500°C выход магнетита увеличился более чем в четыре раза (рис. 4, кривая 3).

В другой серии опытов, устанавливающей перенос железа в виде комплексных ионов, в автоклаве в 300 мл воды растворялось 15 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ и 20 г NaCl. После нагревания до 150–400°C в паре, выпускаемом из автоклава, обнаружались значительные количества железа и натрия, возрастающие с повышением температуры (рис. 4, кривые 1, 2). Количество выносимого натрия не пропорционально мало по сравнению с количеством железа и не удовлетворяет простому соотношению $\text{FeCl}_2 : \text{NaCl}$, но это естественно, так как при образовании комплексных соединений возможны и более сложные комплексы с разным числом координационных групп, хлорные ацидокомплексы и замена хлорного окружения железа ионом гидроксила. Но основой раствора все же являются натрово-железистые комплексы, так как в отсутствие натрия ни образования магнетита в первой серии опытов, ни выноса паром железа во второй — не происходило.

Повышение устойчивости комплексных соединений и увеличение степени комплексообразования с температурой может приводить к тому, что при снижении температуры и переходе надкритического газового раствора в гидротермальный будет происходить частичный гидролиз более устойчивых комплексов и полный распад комплексов, неустойчивых в жидких растворах. Это, вероятно, одно из важных значений газов в постмагматическом рудообразо-

вании, когда при переносе газами металлов только смена газового состояния раствора на жидкое может вызвать рудоотложение.

Такой вывод подтверждается и экспериментальными наблюдениями. Так, например, в описанных нами ранее опытах (Овчинников - Максенков 1962), моделирующих вынос газами металлов из магмы, в примыкающей колонке известняка при конденсации пара на значительном удалении от расплава происходило отложение железа и некоторых других металлов (Mn, Cu, Pb) визуальное хорошо наблюдаемое в виде четкой бурой зоны. Если основываться на обычных представлениях о резком различии растворимости металлов в газе и жидкости, то отложение их в таких условиях представляется невероятным. На самом же деле, здесь с понижением температуры и уменьшением устойчивости комплексов в воде по сравнению с паром происходит частичное разрушение комплексов и гидролиз с выпадением осадка. Разрушение именно частичное, так как большая часть железа и других металлов сохраняется в растворе и уносится дальше.

О некоторых прочих особенностях участия газов в постмагматическом рудообразовании

Газовая фаза привносит специфические особенности в условия извлечения, переноса и отложения металлов. В первую очередь это связано с большой чувствительностью газов, в том числе и надкритических жидкостей, к давлению. Хотя состояние и свойства воды при высоких давлениях в надкритических условиях аналогичны жидкому, поведение её в постмагматическом процессе в этом случае резко отличное. Разделение жидкости надкритической и докритической может быть и теряет физико-химический смысл, как указывают некоторые исследователи, но отнюдь не смысл геологический, особенно в динамических условиях вертикального перемещения растворов.

Рудоотложение из газового раствора может произойти в результате только понижения одного давления, на что обратил внимание в частности Гиллингем (Gillingham 1948), указывая, что при таком способе образования минералов давление газа играет такую же важную роль как и температура. Одним из хороших примеров такого влияния на постмагматическое минералообразование могут служить камерные пегматиты, возникновение которых Долгов (1963) связывает с резким понижением давления вследствие расширения объема в открытых полостях. Вероятно, снижение давления и температуры газовых растворов в связи с расширением их объема возможно не только в открытых полостях, но и при резком увеличении пористости горных пород на пути их следования.

Участие газов в рудообразовании разнообразно и многосторонне. В извлечении и транспортировке рудного вещества газы могут выступать в трех ролях: (а) как естественное состояние летучих соединений, (б) как растворитель

для труднолетучих веществ и их комплексов, (в) как собиратель и транспортер капель рудной жидкости по принципу пенной флотации (Овчинников 1959).

Пары и газы могут нести металлы на большие расстояния прежде чем наступит их отложение. Благодаря большой растворимости химических элементов в газах, последние играют важную роль транспортировщика металлов, отлагающихся не только собственно из газовой фазы, т. е. в пневматолитовых условиях, но и из гидротерм, представляющих собой конденсат тех же газов.

Газы могут выполнять и механическую работу, также важную для рудообразования. В частности они могут быть поршнем-толкателем жидкой колонны растворов. Иногда газы выступают в роли тектонического фактора, производя механическую работу нарушения пород кровли, прокладывая и расширяя свой путь. Геологические примеры такой работы с образованием так называемых газовых брекчий собраны Рейнольдсом (Reynolds 1954). В ряде случаев такие брекчи сопровождаются рудой. Интересные данные о связи Ангаро-Илимских железорудных месторождений с „вулканическими“ трубками приводятся Оффманом (1957). Одна из залежей Теченского магнетитового контактово-метасоматического месторождения на Среднем Урале имеет отчетливо вертикально трубчатую форму с брекчированными породами внутри (Овчинников 1960).

Эти и некоторые другие примеры свидетельствуют о несомненном участии газов в образовании месторождений такого типа и о том, что газы создавали давление, значительно превышающее давление нагрузки.

О выделении пневматолитового класса в классификации постмагматических месторождений

При всей большой роли газов в постмагматическом рудообразовании, на поставленный вопрос, ответ может быть только отрицательный. Как показывает весь имеющийся геологический материал, выделение пневматолитовой фазы, вернее группы собственно пневматолитовых месторождений в классификации нецелесообразно, да в настоящее время и невозможно.

С. С. Смирнов (1955) еще в 1946 году указал, что выделение пневматолитовых месторождений производится по чисто формальному признаку: характерным высокотемпературным минералам, богатым летучими компонентами. В действительности же „при современном уровне наших знаний мы не можем с какой либо уверенностью выделять пневматолитовые образования среди явно преобладающих гидротермальных“. За почти два десятилетия, прошедшие после этого высказывания, уровень наших знаний процессов рудообразования значительно повысился, однако в этом вопросе фактическое положение вещей не изменилось.

Нельзя не разделить особенно ясную оценку, данную В. И. Смирновым (1954), не только выделению пневматолитового класса месторождений, но

и классификации месторождений по температурам образования вообще. В. И. Смирнов правильно указывает, что „наиболее крупный недостаток, свойственный классификациям, базирующимся на величине температуры их образования, заключается в том, что отнесение рудных тел к определенному классу осуществляется не по наблюдаемым признакам, а по предполагаемым. Он особенно резко проявляется в группе постмагматических месторождений, определить температуру формирования которых практически не так просто, как это достаточно примитивно объясняется в учебниках по полезным ископаемым“.

Правда в последнее десятилетие широкое развитие получил метод определения температур образования минералов по температурам гомогенизации газовой-жидких включений в них. Но и этот метод подтверждает высказанное В. И. Смирновым, так как при этом „нередко выясняются обстоятельства, компрометирующие основной принцип классификации. Например, большинство гидротермальных месторождений, особенно сложных, многостадийных, формировалось в таких широких рамках температур, что неизвестно к какому классу их надо относить“.

Действительно, обзор опубликованных данных по температурам гомогенизации газовой-жидких включений в рудообразующих и жильных минералах показывает такой широкий диапазон температур образования минералов в месторождении (даже разных генераций одного и того же минерала, разных зон одного и того же кристалла), что можно говорить о температурных (и агрегатных) фазах формирования данного конкретного месторождения в условиях падающей температуры, но никак не о распределении месторождений по температурным классам. Точно так же по типу гомогенизации газовой-жидких включений можно говорить о пневматолитовом этапе (фазе) формирования месторождения и его парагенетических ассоциациях, но не о выделении пневматолитового класса месторождений.

Вообще, сейчас должно быть ясно, что классифицировать по температурному признаку месторождения нельзя, так как каждое из них формируется в течение длительного интервала времени. Как показывают не только температуры гомогенизации газовой-жидких включений, но и многочисленные геологические, петрографические, минералогические и геохимические данные, это формирование характеризуется закономерной сменой высокотемпературных минеральных ассоциаций более низкотемпературными с отчетливым выделением нескольких температурных ступеней минерального равновесия. Так например, скарные месторождения образуются в интервале температур от $600-800^{\circ}$ до $70-200^{\circ}\text{C}$, который может включать до десяти таких ступеней (Лесняк 1957, Овчинников 1960).

Вывод о явной нецелесообразности выделения пневматолитового класса месторождений в классификации отнюдь не вызван малой ролью газов в постмагматическом рудообразовании. Если класс пневматолитовых месторождений и нельзя выделить, то пневматолитовый этап в формировании отдельных место-

Таблица 1

Примеры кристаллизации минералов из газовой фазы по данным термометрии включений

Месторождение	Минерал	Температура гомогениза- ции в газо- вую фазу °С	Исследователь
Тырны-Ауз, контактово-метасомати- ческое, молибденовое	гранат	360—420	Лесняк, 1957
	шеелит	280—300	
		340—400	
	флюорит	505—510	
	кварц	400—410	
Тетюхю, контактово-метасомати- ческое, полиметаллическое	кварц	360—480	Ермаков, 1950
	гранат	300—340	
Вольнь, пегматиты	кварц	540	Ермаков, 1950, 1957
	морион	305—350	
	топаз	270—400	
Мурзинка, пегматиты	турмалин	340—355	Ермаков, 1950
	топаз	270	
Ильмены, пегматиты	топаз	580	Ермаков, 1950
Закарпатье, пегматиты	кварц	202	Ермаков, 1950
Курумкан, хрусталеносные кварцевые жилы	кварц	240—400	Лазько, 1957
Барсукчи, хрусталеносные кварцевые жилы	кварц	470—515	Пизнюр, 1957
Березовское, золоторудное	кварц	312—362	Колтун, 1957
	кварц	370—420	
Качкарское, золоторудное	кварц	360—440	Колтун, 1957
		420—470	
Забайкалье, полиметаллическое	турмалин	390—420	Ермаков, 1950
	кварц	360	
		320—330	
Савинское 5, Забайкалье, поли- металлическое	кварц	410—450	Колтун и др., 1963
Почкуевское, Забайкалье, оли- металлическое	кварц	380—450	Колтун и др., 1963

рождений ряда генетических типов выделяется по многим признакам. В частности одним из прямых доказательств существования этого этапа в много-стадийных пневматолито-гидротермальных месторождениях служат газовые включения в минералах и гомогенизация газовой-жидких включений при нагревании в газовую фазу (Ермаков 1950, Заварицкий - Соболев 1961). В таблице 1 даны примеры кристаллизации минералов из газовой фазы, относящиеся, помимо пегматитов и хрусталеносных кварцевых жил, к контактово-мета-

соматическим (редкометальным и полиметаллическим) и жильным (золоторудным и полиметаллическим) месторождениям.

Пневматолитовый этап, как наиболее высокотемпературный этап формирования постмагматических месторождений, может проявляться не обязательно во всех месторождениях какой либо генетической группы. С другой стороны, в ряде случаев явления пневматолитового могут возникать при температурах среды ниже критической, т. е. в рамках гидротермального этапа. В частности, при температурах 400–100°C эпизодически может возникать пневматолитовое состояние растворов в периоды уменьшения плотности их, связанного с резким охлаждением и понижением давления в открытой полости.

Интересный разбор физической модели образования камерных пегматитов с обоснованием эпизодического возникновения пневматолитовых рецидивов внутри температурного интервала гидротермального процесса произвел недавно Долгов (1963).

При постмагматическом рудообразовании гидротермальные и пневматолитовые процессы сосуществуют во времени и пространстве. Примером такого сосуществования может служить устанавливаемая по гомогенизации включений зональная смена в жильных телах пневматолитовой кристаллизации на гидротермальную, с удалением от материнского интрузива. Такие случаи описывают Ермаков (1950) для хрусталоносных жил Алдана, Пизнюр (1957) для аналогичных жил месторождения Барсукчи, Колтун (1957) для золотоносных кварцевых жил Качкарского рудного поля.

На Качкаре близ интрузии микроклиновых гранитов в кварце обнаруживаются существенно газовые включения с 65–70% газа. Гомогенизация в газовую фазу наступает в пределах 420–470°C. На удаленном от интрузии участке в кварце той же стадии обнаружены только двухфазовые жидкие включения, гомогенизирующиеся в интервале 360–400°C. На месторождении Барсукчи по мере удаления от источника кварцообразующих растворов – гранитной интрузии – температура образования кварца падала с 515 до 80°C. В этом же направлении менялось и агрегатное состояние растворов: вблизи интрузии кварц выделялся из газовой фазы, вдали – из гидротерм. Таким образом, в описываемых случаях, газовые растворы, устремляясь по трещинам от интрузии в боковые породы, быстро охлаждались, отдавая свое тепло в окружающую среду, и переходили на некотором удалении в жидкие гидротермы.

Сосуществование в пространстве пневматолитового и гидротермального типов отложений одного и того же материала может быть обусловлено также пульсацией растворов. По Колтуну и др. (1963) по данным термометрии включений минералообразование на полиметаллическом месторождении Савинское 5 (Забайкалье) началось из гидротермальных растворов, нагретых до 370°C. Затем, после некоторого перерыва, минералообразование возобновилось, но уже из пневматолитовых растворов при температурах 410–450°C, которые затем с падением температуры сконденсировались в гидротермы.

Даже низкотемпературные ртутные месторождения могут образовываться из газовой фазы. Ряд признаков дает возможность выделять самостоятельную группу таких месторождений (Федорчук и др. 1963).

*Институт геологии
Уральский филиал АН СССР
Свердловск*

Литература

- Беус, А. А. - Соболев, Б. П. (1962): О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах. — Сб. „Экспериментальные исследования в области глубинных процессов“. Изд. АН СССР.
- Гринберг, А. А. (1951): Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат.
- Долгов, Ю. А. (1963): Термодинамические особенности генезиса камерных пегматитов. — Материалы по генетич. и эксперимент. минерал. Труды ИГГ СО АН СССР, вып. 15.
- Ермаков, Н. П. (1950): Исследования минералообразующих растворов. — Изд. Харьк. ун-та., Харьков.
- Заварицкий, А. Н. - Соболев, В. С. (1961): Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Госгеолтехиздат.
- Колтун, Л. И. (1957): Применение минералотермометрического анализа для изучения генезиса некоторых золоторудных месторождений Урала. — Труды ВНИИП, 1, вып. 2.
- Колтун, Л. И. - Ляхов, Ю. В. - Пизнюр, А. В. (1963): О температурах растворов газожидких включений в минералах месторождения Савинское. № 5, — Зап. Всесоюз. минер. общ. 92, вып. 3.
- Лазько, Е. М. (1957): Некоторые генетические особенности месторождения Курумкан, выявленные с помощью минералотермометрического анализа. — Труды ВНИИП, 1, вып. 2.
- Лесняк, В. Ф. (1957): Опыт минералотермометрических исследований Тырны-Аузского скарноворудного комплекса на Северном Кавказе. — Труды ВНИИП, 1, вып. 2.
- Овчинников, Л. Н. (1959): Некоторые вопросы магматогенного рудообразования. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 4.
- (1960): Контактново-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала. — Труды ГГИ УФАИ, вып. 39.
- (1963): О роли газов в постмагматическом рудообразовании. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 492—496.
- Овчинников, Л. Н. - Меттих, Л. И. (1958): Связь рудообразования с ассимиляцией по экспериментальным данным. — Труды V совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии.
- Овчинников, Л. Н. - Максенков, В. Г. (1962): Экспериментальное изучение контактовых процессов. — Сб. „Эксперим. исслед. в обл. глубинных процессов“.
- Овчинников, Л. Н. - Шляпников, Д. С. - Шур, А. С. (1964): Мобилизация и перенос вещества при эндогенном рудообразовании. — Доклады сов. геол. к XXII сессии Междунар. геол. конгресса, проблема 5.
- Оффман, П. Е. (1957): О вулканических трубках Южной части Сибирской платформы и о происхождении железных руд, приуроченных к этим трубкам. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 10.

- Пизнюр, А. В. (1957): Генетическая связь кварцевых жил месторождения Барсуки с интрузией гранитов по включениям в минералах. — Труды ВНИИП, 1, вып. 2.
- Попов, А. А. (1962): К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях. — Сб. „Эксперим. исследов. в обл. глубинных процессов“.
- Рысс, И. Г. (1956): Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат.
- Сендеров, Э. Э. (1962): Взаимодействие роговой обманки с водными растворами в условиях повышенных температур и давлений. — Сб. „Эксперим. исследов. в обл. глубинных процессов“.
- Смирнов, В. И. (1954): Геологические основы поисков и разведки рудных месторождений. Изд. Моск. госуд. унив.
- Смирнов, С. С. (1955): Заметки по некоторым вопросам учения о рудных месторождениях. Избранные труды. Изд. АН СССР.
- Сыромятников, Ф. В. (1935): К вопросу о газовом переносе кремнекислоты. — Труды Совещ. по экспер. минер. и петрографии.
- Федорчук, В. П. - Костылева-Лабунцова, Е. Е. - Маслова, И. Н. (1963): К вопросу о генезисе ртутно-сурьмяных месторождений. — Геол. рудн. месторожд., 2.
- Хитаров, Н. И. (1944): Паровая и газовая фазы системы кремнезем-вода. — Сов. геол. 2.
- (1953): Экспериментальная характеристика устойчивости кварца и миграции кремнезема в гидротермальных условиях. — Труды IV совещ. по экспер. минерал. и петрограф., вып. 2.
- (1957): Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. — Геохимия, № 6.
- Хитаров, Н. И. - Лебедев, Е. Б. (1962): Установки для исследования геохимических процессов, протекающих при повышенных температурах и давлениях в динамических условиях. — Сб. „Экспер. исслед. в обл. глубинных процессов“.
- Штернберг, А. А. (1962): Состояние воды в надкритической области в связи с проблемами глубинного минералообразования. — Геол. рудн. месторожд., № 5.
- Яцимирский, К. Б. (1951): Термохимия комплексных соединений. — Изд. Акад. наук СССР.
- Both, H. S. - Bidwell, R. M. (1949): Solubility measurement in the critical region. — Chem. Rev., 44.
- Gillingham, T. E. (1948): The solubility and transfer of silica and other nonvolatiles in steam. — Econ. Geol. 43.
- Gillis, I. (1933): Volatilization of silicon dioxide and of copper in steam. — Natuurw. Tijdschr. 15, 453.
- Hannay, I. B. (1879—1880): On the solubility of solids in gases II. — Proc. Royal Soc. London 30, 484—489.
- Kennedy, G. C. (1950): A portion of the system silica-water. — Econ. Geol. 45, 629—653.
- Kuhrt, F. (1952): Das Tröpfchenmodell reales Gass. — Zeitschr. Phys. 131, 185—204.
- Morey, G. W. - Hesselgesser, I. M. (1951): The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. — Econ. Geol. 46, 821.
- (1952): The system $H_2O-Na_2O-SiO_2$ at $400^\circ C$. — Amer. Jour. Sci. Bowen v. 343.
- Morey, G. W. (1957): The solubility of solids in gases. — Econ. Geol. 52, 225—251.
- Nieuwenburg, C. J. - Blumental, H. B. (1930): The volatility of silicic acid with water vapor. — Rec. trav. aux chim. 49, 857.
- (1931): Pneumatolytic synthesis of silicates. — Rec. trav. aux chim. 50, 129, 989.
- (1934): The volatility of silica in steam. — Rec. trav. aux chim. 53, 476.
- Nieuwenburg, C. J. - Zon, P. M. (1935): Semiquantitative measurements of the solubility of quartz in supercritical steam. — Rec. trav. aux chim. 54, 129.
- Porter, R. F. - Zeller, E. E. (1960): Mass spectra of aluminium (III) halides and the heats of dissociation of $Al_2F_6(g)$ and $LiF \cdot AlF_3(g)$. — Jour. Chem. Phys. 33, 3, 858—963.

- Reynolds, D. L. (1954): Fluidization as a geological process and its bearing on the problem of intrusive granites. — Amer. Jour. Sci. 252, No 10.
- Smith, F. G. (1953): Review of physico-chemical data on the state of supercritical fluids. — Econ. Geol. 48, 14–38.
- Štemprok, M. (1963): The distinguishing of a pneumatolytical phase in the classification of postmagmatic processes. — Sborník Geol. Věd, řada LG, I, 107–145.
- Straub, F. G. (1946): Steam turbine blade deposits. — Eng. Expt. Sta Bull. str. No 364, 92.

Сводный доклад
Comprehensive Report

**ОБЗОР МНЕНИЙ ПО ВОПРОСУ „ДОВОДЫ ЗА И ПРОТИВ
ВЫДЕЛЕНИЯ ПНЕВМАТОЛИТОВОЙ ФАЗЫ В КЛАССИФИКАЦИИ
ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ“**

М. ШТЕМПРОК - М. ВАНЕЧЕК, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

REVIEW OF OPINIONS ON THE QUESTION "REASONS FOR OR AGAINST
THE DISTINGUISHING OF A PNEUMATOLYTIC PHASE
IN THE CLASSIFICATION OF POSTMAGMATIC PROCESSES"

M. ŠTEMPROK - M. VANĚČEK, CZECHOSLOVAKIA

Прения по вопросу о выделении пневматолитовых месторождений относятся к традиционным проблемам геологии месторождений полезных ископаемых и в каждом периоде времени ведется дискуссия по этому вопросу с разных точек зрения. Корни этой традиции нужно искать уже в самом начале возникновения учения о рудных месторождениях, когда наряду с мнениями о газовом происхождении рудных месторождений (Durocher 1851, von Richterhoffen 1860 и др.) существовали идеи о происхождении месторождений из жидких рудных растворов (Cotta 1859, Pošepný 1893 и др.). С помощью синтеза обеих точек зрения искали объяснения вещественного отличия возникающих из газов месторождений, которые должны были выглядеть по другому, чем месторождения, образованные за счет жидкого рудного флюида (Daubrée 1841).

Возможно первым, кто обратил внимание на роль газовой фазы в процессе образования месторождений олова был Добрэ, классическая работа которого об оловянных месторождениях легла в основу современных теорий об образовании оловянных парагенезисов. Но Добрэ в свое время не применял термина пневматолит, хотя вполне ясно выразил свое мнение о газовом состоянии растворов, из которых отлагается олово.

Первое применение термина пневматолит мы находим у Бунзена (Bunsep 1851), который его применил для обозначения действия паров и газов на твердую породу при современной вулканической деятельности. Идея о сходстве между вулканической деятельностью и фумаролами с одной и плутонизме и минерализационной деятельностью с другой стороны была настолько заманчива, что термин пневматолит Брэггер (Brögger 1890) применил для пегматитов в Южной Норвегии с целью выделения второй фазы следующей после

фазы магматической. То же самое обозначение для рудных месторождений применил Фогт (Vogt 1895), который исходил при своих выводах полностью из идей Добрэ. Большая заслуга во введении термина пневматолит в европейских школах рудной геологии принадлежит Ниггли (Niggli 1920, 1929). Ниггли исходил при разработке своих идей главным образом из экспериментальных результатов изучения систем недетучих и легко летучих соединений и пришел к заключению, что пневматолиту принадлежит определенное место между пегматитовым и гидротермальным процессами и что он отражает последовательное развитие остаточного расплава. Идеи Ниггли нашли отражение также в учебниках Шнейдерхена (Schneiderhöhn 1941), который к пневматолитическим образованиям отнес группы оловянных, вольфрамовых и молибденовых месторождений, связанных с гранитами, и некоторые формации содержащие турмалин.

Несколько иная точка зрения была принята в Соединенных Штатах. Здесь, особенно благодаря Линдгрэну (Lindgren 1928, 1933) европейские пневматолитовые месторождения отнесли к месторождениям гидротермальным и это деление было принято в большинстве работ американских авторов. Одним из защитников пневматолитовой гипотезы был Феннер (Fenner 1933), который в отличие от Ниггли понимал пневматолит, не как определенный этап развития остаточного расплава, а как процесс, который сопровождает интрузивную деятельность также как фумаролы. Феннер рекомендовал вернуться к первоначальному значению пневматолита у Бунзена. Идеи Линдгрэна относительно пневматолита поддерживали в Соединенных Штатах с самых различных точек зрения Шанд (Shand 1944), Смит (Smith 1948, 1949) и в последнее время также Литтл (Little 1960), которые пришли к выводу, что деление месторождений на пневматолитические и гидротермальные неправильно.

Среди советских геологов также не было единства мнений по вопросу выделения пневматолитической фазы в постмагматических процессах. К авторам, которые полностью переняли и дальше разработали классификацию рудных месторождений Ниггли в зависимости от предполагаемого состояния рудного раствора принадлежит Ферсман (1940). С. С. Смирнов (1937, 1947) и Усов (1933) считали, что выделение продуктов пневматолитовой фазы на месторождениях нецелесообразно, так как в нашем распоряжении нет достаточных критериев для выделения продуктов пневматолита.

В то время, как часть советских геологов применяет термин пневматолитовый в своих работах, Абдуллаев (1954) и Вахромеев (1961) построили свои классификации рудных месторождений на иных принципах, чем на предполагаемом состоянии рудного раствора. Коржинский (Korzhinskii 1959) также считает термин пневматолит мало удобным. Пневматолитическое состояние рудных растворов, которые бы дали возможность возникнуть некоторым вольфрамовым месторождениям Забайкалья — полностью отвергает Барabanов (1961).

Современное состояние вопроса можно, по нашему мнению, свести к следующему:

1. Часть исследователей считает, что определенная группа рудных месторождений является продуктом *газовых* растворов, которые могут быть как продуктом кристаллизации расплава, так и продуктом газов, содержащихся в магме. К подобным месторождениям относят месторождения олова, вольфрама, молибдена, с такими жильными минералами, как топаз и турмалин.

2. Другая группа исследователей придерживается точки зрения, что те месторождения, которые защитники пневматолитовой теории считают пневматолитическими, могли образоваться только из *жидкой* фазы.

3. Часть исследователей предполагает, что распределение минералов на продукты газовой или жидкой фазы *не имеет никакого значения*, так как у нас нет достаточно надежных критериев для их различения.

4. Есть исследователи, считающие, что на месторождениях всегда комбинируется влияние *нескольких минерализационных фаз*, вследствие чего неправильно отнесение месторождений только к единственной фазе.

Решиться принять ту или другую точку зрения не так легко. В настоящее время существуют два основных пути, идя по которым можно решить данную проблему.

Первая группа исследователей основывает свои выводы на результатах лабораторных и теоретических исследований. Сюда принадлежат термометрические измерения газовой-жидких включений, экспериментальные исследования роли газов при отложении и переносе рудных компонентов и исследования поведения остаточного расплава с точки зрения фазового состояния.

Ко второй группе относятся такие геологические критерии, как место рудообразования в геологических процессах, минеральные ассоциации на месторождении и изучение современной эксгаляционной деятельности.

В настоящее время одним из самых распространенных лабораторных критериев является изучение газовой-жидких включений в минералах, которое позволяет делать вывод не только о температуре гомогенизации, но и о способе гомогенизации, т. е. о выделении минералов в газовую или жидкую фазу. Из основных работ, посвященных этой проблеме, можно назвать обширную работу Смиза, посвященную термометрии или книгу Ермакова (1950) об измерении температуры в минералах.

Ряд специальных работ посвящен только проблематике выделения пневматолитовой фазы на основании включений, из этих исследований можно назвать работу Литтла и ряд работ Львовской школы (Лазаренко и др. 1963).

В сборнике Конференции, т. I, этой проблеме были специально посвящены две статьи: работа Лазаренко, Лазько и Пизнюра (1963) и работа Лесняка (1963). Термометрические исследования показали (Лазаренко и др.), что на месторождениях различных генетических типов пневматолитовые процессы играют значительную роль. Однако до сих пор не удалось найти месторождение

или определенную минеральную ассоциацию, которые образовались бы только из пневматолитовых растворов. Пневматолитовая фаза проявляется как в пегматитах, так и в скарнах и даже в первоначальных этапах образования гидротермальных месторождений как высокотемпературных, так и среднетемпературных. Например, Сливко (см. Леммлейн 1956) показывает, что такой типичный пневматолитовый минерал, как турмалин может образоваться из растворов, имеющих различное агрегатное состояние.

Лазаренко, Лазько и Пизнюр (1963) пришли к выводу, что самостоятельный глубинный пневматолит не существует, следовательно, не существует типичных пневматолитовых минералов. Процессы пневматолита играют существенную роль, но они всегда сопровождаются изменениями агрегатного состояния.

Этот вывод очень важен для решения понятия *типоморфный минерал*. Как показал также Штемпрок, (1963), результаты последних термометрических исследований как советских, так и некоторых американских исследователей вынуждают сделать ревизию понятия типоморфный минерал, так как показывают, что существование так наз. типоморфных минералов не может быть надежным критерием для отнесения парагенезиса к пневматолитовой или к гидротермальной фазе.

Проблему пневматолита можно решить также с помощью экспериментального исследования условий образования рудоносных парагенезисов. Детально этим вопросом занимался Овчинников (1963), который провел целый ряд опытов в различных экспериментальных условиях. Он показал, что газы в силикатных расплавах могут извлекать рассеянные металлы и выносить их за границы расплава. Процесс переноса металлов газами Овчинников сравнивает с флотацией. Овчинников детально изучал перенос веществ газами из гранитного расплава в вышележащие известняки. Результаты исследований показали, что при переносе газами наблюдается избирательное перемещение металлов. Большая активность газов наблюдалась также при опытах, когда водные пары перегонялись вдоль контакта диабазы и известняков в граниты и известняки при температурах 300—350 °С. При опыте удалось моделировать биметасоматические зоны. Эти результаты привели автора к заключению, что газы при образовании эндогенных рудных месторождений играют большую роль, особенно при концентрации элементов в расплаве или в твердой породе.

В статье, опубликованной в сборнике настоящей Конференции Туровский и Носырев (1963) показывают, что перенос мало летучих соединений, включая соли рудных элементов, может осуществляться не только жидкими, но и газовыми реагентами (ссылка на работы Белянкина, Гиллинхэма, Краускопфа, Моры, Овчинникова, Хитарова и др.). Экспериментально доказано, что отложение может происходить непосредственно из газовой среды без предварительной конденсации в жидкую фазу.

В противоположность этому Джонс показывает, на основании результатов

исследований Мори-Гесселгессера (Morey-Hesselgesser 1951), и Хольсер-Шнеера (Holser-Schneer 1961), что предположение, что все летучие легко переносятся газами не всегда подтверждается. Растворимость некоторых соединений щелочей или щелочных земель содержащих бор, фосфор, хлор и фтор в плотных водных газах при магматических температурах подтверждается целым рядом авторов.

На результаты экспериментальных работ ссылается также в своей статье Штемпрок (Štemprok 1963), который обращает внимание на то, что предположение Добрэ о переносе олова в рудоносных растворах не всегда однозначно подтверждается при современном изучении вопроса транспортировки олова. Экспериментально доказано, что олово может легко переноситься жидкими растворами (Смит), а взаимоотношения олова и фтора, которые легли в основу гипотеза Добрэ в настоящее время объясняются не существованием газообразного SnF_4 а наличием комплекса $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6]$, который является при определенных условиях стабильным в гидротермальных растворах (Барсуков 1957).

Мы считаем, что именно в этой области остается еще очень много работы, так как экспериментальная проверка гипотезы современными лабораторными исследованиями, насколько нам известно из литературы, до сих пор не проводилась.

Для решения вопроса о фазовом состоянии растворов, из которых отложились рудные парагенезисы, важно решить вопрос о том, образуется ли месторождение прерывно или непрерывно. На то обстоятельство, что рудные месторождения образуются стадийно, обращает внимание в своей работе Лесняк. Он приходит на основе термометрии к заключению, что существуют минералы магматического, гидротермального, а также пневматолитового происхождения. Однако он доказывает, что фазовое состояние растворов разных стадий может быть разным.

Штемпрок (1963) в своей работе обращает внимание на то, что определенные парагенезисы не образуются непрерывно, а накладываются друг на друга. Он полагает, что спорным является вопрос о том, можно ли только на основании одной фазы минерализации, даже если она и образовалась из газообразных продуктов, определить пневматолитовый характер всего парагенезиса.

Важным геологическим аргументом пневматолитовой теории является современная fumarольная деятельность, в результате которой отлагается целый ряд элементов вблизи от выходов газовых эманаций. На роль вулканической деятельности обращают внимание в своей работе Лазаренко, Лазько и Пизнюр (1963), которые приходят к заключению, что желателно выделять продукты этой деятельности в самостоятельную группу эксгаляционных месторождений. Авторы показывают, что в большинстве случаев эта деятельность ведет к образованию минералов, представляющих лишь минералогический

интерес (за исключением самородной серы, месторождения которой имеют практическое значение). В промышленном отношении менее важными являются сассолин, реальгар, аурипигмент и киноварь.

Штемпрок в своей статье сравнивает фумарольную деятельность с постмагматическим образованием месторождений. Он отмечает, что в продуктах современной вулканической деятельности, в инкрустациях вокруг фумарол не установлены типичные пневматолитовые рудные компоненты. Исследования фумарол на Везувии (Zambonini 1935), на Вулкане (Bergeat 1899, de Fiore 1915, 1916), в долине 10 000 дымов на Аляске (Zies 1924), на Камчатке (Набоко 1957) или Яве показали, что в этих фумаролах встречаются типичные породообразующие минералы, в то время как проявления типичных рудных компонентов, наличие которых должно доказывать пневматолитовое происхождение оловянно-вольфрамо-молибденовых месторождений до сих пор не отмечено.

Исходя из современного состояния геологических знаний очень трудно искать сходство между деятельностью фумарол и постмагматической деятельностью, как это предполагали геологи в прошлом веке.

Некоторые авторы связывают вопрос самостоятельности пневматолитовой фазы с ее ролью в процессе развития земной коры в геосинклинальных областях. В нашем сборнике к таким относятся Туровский и Носырев (1963), которые на примере Тянь-Шаня доказывают самостоятельность пневматолитового типа в процессе развития интрузивной деятельности. Их выводы обоснованы на так наз. „учении об интрузивных комплексах“, которое, особенно в СССР в послевоенные годы, детально разработано в связи с изучением вопросов металлогении. Согласно представлениям Туровского и Носырева пневматолитовые процессы связаны с позднеинтрузивными и послеинтрузивными субфазами так наз. „основной интрузивной фазы“. С другой стороны гидротермальные процессы являются по этим авторам типичными для так наз. „послемагматической фазы“. Туровский и Носырев видят разницу между позицией пневматолитовых и гидротермальных образований в том, что у типично пневматолитовых можно всегда наблюдать самую тесную генетическую связь с конкретными интрузиями конечных интрузивных фаз каждого тектоно-магматического процесса, которые чаще всего обогащены летучими компонентами. Доказательства этой связи авторы видят в следующем:

(а) существует теснейшая пространственная ассоциация пневматолитов с конкретными интрузивными массивами, в которых (или в их экзоконтакте) локализуются пневматолитовые образования;

(б) с минералого-геохимической точки зрения проявляется близость вещественного состава пневматолитов с составом „материнских“ интрузивов;

(в) близость во времени и единство процесса их образования с процессом формирования „материнской“ интрузии.

Туровский и Носырев приходят к заключению о самостоятельности источников преимущественно пневматолитовых и преимущественно гидротермаль-

ных рудообразующих реагентов, причем источником пневматолитовых реагентов являются конкретные интрузии, в то время как источником гидротермальных реагентов является остаточная, сильно дифференцированная часть того первичного магматического очага, который ранее дал начало всем интрузивным фазам, в том числе и пневматолитовым отщеплениям. Таким образом, согласно Туровскому и Носыреву, пневматолитические процессы являются самостоятельным типом процессов, ведущих к образованию руд.

Следующая группа взглядов касается исследования состояния остаточных растворов, выделяющихся после кристаллизации гранитной магмы. По этому вопросу существуют две группы взглядов. Часть исследователей объясняет неравновесие между жидкой фазой обобщенной силикатами и водной фазой существованием двух несмешивающихся жидкостей (Smith 1948, Neuman 1948, Островский 1956). По мнению второй группы авторов существует фаза насыщенной водой в виде надкритического раствора (Николаев 1955, Могоу 1942 и др.). Николаев полагает, например, что пневматолитовая теория действительна.

В сборнике вопросам пневматолитизации на основании теоретических исследований бинарных и тройных систем, содержащих силикаты, посвящены работы Джонса (Jones 1963). Джонс исследовал изменения бинарных систем при понижении температуры и давления. Геотермобары могут пересекать обе ветви трехфазовой кривой $S + L + G$. Джонс различает 5 стадий развития водной флюидной фазы из магмы.

1. Стадия магматическая, две фазы, кристаллы + флюид.
2. Стадия пегматитовая, 3 фазы, кристаллы + 2 флюида.
3. Стадия гидротермальная, 2 фазы, кристаллы + флюид.
4. Стадия пневматолитовая, 3 фазы, кристаллы + жидкость и газ.
5. Стадия фумарольная, 2 фазы, кристаллы + газ.

Джонс считает, что пневматолитизация характерна для неглубоких частей земной коры и происходит при снижении давления и при температурах ниже критической точки нижней трехфазовой кривой. Генезис месторождений, образовавшихся на глубине, Джонс демонстрирует на тройных диаграммах, похожих на диаграммы Николаева, характеризующихся прибавлением щелочной соли или соли земель к бинарной системе. В зависимости от первоначального соотношения воды к солям в исходной магме, линия, ограничивающая трехфазовые условия может или пересекаться или же быть пересеченной; это значит, что существуют две возможности. В первом случае последовательность фазовых изменений подобна данным Горонсона во втором случае диаграмма схожа с диаграммой Ниггли.

Согласно результатам этих исследований Джонс приходит к заключению, что отрицание термина „пневматолитовый“ теоретически обосновано.

Оловоносные жилы и грейзеновые месторождения стоят по его мнению ближе к пегматитам, чем к гидротермальным месторождениям. Пегматитовые

ассоциации могут быть выведены теоретически в случае высокого содержания летучих в остаточной магме. Они образуются в результате процессов, при которых не возникает газовой фазы. Основным условием образования пегматитов и жил является наличие высоко флюидной остаточной магмы, которая в состоянии инжецировать по трещинам.

Анализ взглядов, опубликованных в сборнике настоящей Конференции т. I показывает, что все еще существуют разногласия между исследователями, занимающимися так наз. пневматолитическими месторождениями. Часть их вытекает из недоразумения и поэтому мы считаем необходимым всегда обозначать, в каком смысле термин пневматолитиз применяется. Мы считаем, что при решении вопроса необходимо прежде всего установить, рассматривается ли пневматолитовая стадия в качестве классификационного фактора или в качестве возможного состояния рудного раствора.

Из анализа литературы и из дискуссии на этой Конференции по нашему мнению, следует, что спор не идет о более или менее сильном влиянии газов при образовании некоторых рудных месторождений: сущность разногласий состоит скорее в том, *является ли целесообразным или возможным выделять пневматолитовую стадию развития магматогенных месторождений в качестве самостоятельной и применять ее при классификации рудных месторождений.*

Мы полагаем, что дальнейшее обсуждение этой проблемы можно ограничить вопросом целесообразности применения состояния рудообразующих растворов как принципа классификации и правильности выделения в особую группу пневматолитовых месторождений. Мы уверены, что дискуссия в этом направлении будет способствовать к окончательному решению разногласий во взглядах на проблему пневматолита.

Центральный геологический институт
Прага

Литература

- Абдуллаев, Х. М. (1954): Генетическая связь оруденения с гранитоидными интрузиями. Москва.
- Барabanов, В. Ф. (1961): Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Ленинград.
- Барсуков, В. Л. (1957): К геохимии олова. — Геохимия 2, 36—45.
- Белянкин, Д. С. (1944): Еще о кремнекислоте и о газовом ее переносе. — Избр. труды, т. 1
- Вахромеев, С. А. (1961): Месторождения полезных ископаемых, их классификация и условия образования. Москва.
- Вольфсон, Ф. И. (1953): Проблемы изучения гидротермальных месторождений. — Изд. Акад. наук СССР.
- Ермаков, Н. П. (1950): Исследования минералообразующих растворов. — Изд. Харк. инст.
- Лазаренко, Е. К. - Лазько, Е. М. - Пизнюр, А. Б. (1963): К вопросу о пневматолитовых

- процессах минералообразования и о пневматолитовых месторождения. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 483—486.
- Леммлейн, Г. Г. (1956): Дополнения по отечественной литературе о жидких включениях в минералах и о геологической термометрии. Пер. кн. Ф. Г. Смита „Геологическая термометрия по включениям в минералах“.
- Лесняк, В. Ф. (1963): О стадийности рудообразующих процессов по данным изучения включений растворов и расплавов в минералах. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 487—491.
- Набоко, С. И. (1957): Случай газового фтор-метасоматоза при активном вулканизме. — *Геохимия* 2, 385—388.
- Николаев, В. А. (1955): К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса. — Сб. „Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях“. Москва.
- Островский, И. А. (1956): Исследования по металлообразованию некоторых силикатных растворов под давлением водяного пара и водорода. — Труды инст. геол. рудн. месторождений, № 1.
- Овчинников, Л. Н. (1963): О роли газов в постмагматическом рудообразовании. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 492—496.
- Смирнов, С. С. (1937): К вопросу о зональности рудных месторождений. — *Изв. Акад. наук СССР, сер. геол.* № 6.
- (1947): Рецензия на статью П. Ниггли „Систематика магматогенных рудных месторождений“. — *Изв. Акад. наук СССР, сер. геол.* № 1, 154—159.
- Туровский, С. Д. - Носырев, И. В. (1963): К вопросу о самостоятельности пневматолитовых процессов в магматогенном рудообразовании. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 502—509.
- Усов, М. А. (1933): Краткий курс рудных месторождений. Томск.
- Ферсман, А. Е. (1940): Пегматиты. Изд. Акад. наук СССР, Москва.
- Bergeat, A. (1899): Die äolischen Inseln. München.
- Brögger, W. C. (1890): Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite. — *Zeitschrift. Krist.* 16, 1—663.
- Bunsen, R. (1851): Über die Prozesse der vulkanischen Gesteinbildungen Islands. — *Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem.* 83, 197.
- Cotta, B. v. (1859): Die Lehre von den Erzlagerstätten. Freiberg.
- Daubrée, A. (1841): Sur le gisement, la constitution et l'origine des amas de minerai d'étain. — *Ann. Mines* 20, 65—112.
- Durocher, J. (1851): Production artificielle, par voie seche, des principaux minéraux contenus dans les gites métallifères. — *C. R. Ac. Sci.* 32, 823.
- Fenner, C. N. (1933): Pneumatolytic processes in the formation of minerals and ores. Ore deposits of the Western States, 58—106.
- Fiore, O. de (1915, 1916): I. Fenomeni avvenuti, a Vulcano (Isole Eolie) dal 1890 al 1913, parte II. — *Zeitschr. f. Vulkanologie* 2, 12—66.
- Holser, W. T. - Schneer, C. J. (1961): Hydrothermal magnetite. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 72, 369—386.
- Jones, R. E. (1963): Some simple theoretical considerations of the pneumatolytical phase in late magmatic processes. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 475—482.
- Korzhinskii, D. S. (1959): The advancing wave acidic components in ascending solutions and hydrothermal acid-base differentiation. — *Geoch. Cosmoch. Acta* 17, 17—20.
- Lindgren, W. (1928): Some remarks on reviews and criticism. — *Econ. Geol.* 24, 650—653.
- (1933): Mineral deposits. New York-London.
- Little, W. M. (1960): Inclusions in cassiterite and associated minerals. — *Econ. Geol.* 55, 485—509.

- Morey, G. W. (1942): Solubility of solids in water vapor. — *Proc. Am. Soc. Testing Materials*, 42.
- Morey, G. W. - Hesselgesser, J. M. (1951): The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. — *Econ. Geol.* 46, 821–835.
- Mosebach, R. (1955): Die hydrothermale Löslichkeit des Quarzes als heterogenes Gasgleichgewicht. — *N. Jhb. Mineral. Abh.* 87, 351–388.
- Neuman, H. (1948): On hydrothermal differentiation. — *Econ. Geol.* 43, 77–83.
- Niggli, P. (1920): Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Leipzig.
— (1929): Ore deposits of magmatic origin, their genesis and natural classification. London-New York.
- Pošepný, F. (1893): On the genesis of ore deposits. — *Trans. Am. Inst. Mining Eng.* 13.
- Richtthoffen, F. v. (1860): Studien an den ungarisch-siebenbürgischen Trachytgebirgen. — *Jahrb. der geol. Reichsanst.*, 275.
- Schneiderhöhn, H. (1941): Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Jena.
— (1955): Erzlagerstätten. Jena.
- Shand, S. J. (1944): The terminology of the late magmatic and postmagmatic processes. — *Jour. Geol.* 52, 342–350.
- Smith, F. G. (1948): Transport and deposition of non-sulphide vein minerals III — Phase relation at the pegmatitic stage. — *Econ. Geol.* 43, 535–546.
— (1949): Laboratory testing of pneumatolytic deposits. — *Econ. Geol.* 44, 624–625.
- Štemprok, M. (1963): A pneumatolytic phase in the classification of ore deposits. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 497–501.
— (1963): The distinguishing of a pneumatolytical phase in the classification of postmagmatic processes. — *Sbor. geol. věd, řada LG, 1*, 107–145.
- Vogt, J. H. L. (1895): Beiträge zur genetischen Classification der durch magmatische Differentiationsprozesse und durch Pneumatolyse entstandenen Erzvorkommen. — *Zeitschr. prakt. Geol.* 3, 145–156.
- Zambonini, F. - de Fiore, O. - Carrobi, G. (1925): Su un sulfobismutico di piombo di Vulcano (Isole Eolie). — *Rend. dell'Acad. Scienze fisiche e matematiche, ser. 3*, 24–29.
- Zambonini, F. (1935): Mineralogia Vesuviana. Napoli.
- Zies, E. G. (1924): The fumarolic incrustation in the Valley of Ten Thousands Smokes. — *Nat. Geogr. Soc. Tech. Pap.*, 3.

**ПНЕВМАТОЛИЗ И ГЕНЕЗИС КВАРЦ-ВОЛЬФРАМИТОВЫХ ЖИЛ
ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЯ**

В. Ф. БАРАБАНОВ, СССР¹

**PNEUMATOLYSIS AND THE GENESIS OF QUARTZ-WOLFRAMITE VEINS
IN EASTERN TRANSBAIKALIA**

V. F. BARABANOV, U.S.S.R.

Вольфрамитовые месторождения Циновца, детально исследованные Штемпроком, по своим геологическим и минералогическим особенностям аналогичны вольфрамитовым месторождениям Восточного Забайкалья. Последние представляют собой жильные поля, заключающие в себе десятки, иногда — более сотни жил мощностью от нескольких см до 2,5 м. Наиболее экономически ценные жилы залегают в гранитоидах повышенной основности (кварцевые диориты, гранодиориты) или в осадочных породах, богатых железом (сланцы, песчаники) различного возраста.

Генезис кварц-вольфрамитовых жил Восточного Забайкалья по данным исследований автора (1951—1963) может быть сформулирован следующим образом:

1. Кварц-вольфрамитовые жилы — метасоматически-конкреционные образования. Они возникли в результате метасоматического взаимодействия гидротермальных растворов с вмещающими породами и конкреционного перетложения химических продуктов этого взаимодействия в жильных трещинах.

2. Минералы жил: слюды, вольфрамит, флюорит, пирит, апатит, шеелит, часть кварца, микроклин, альбит, кальцит, анкерит, сидерит и некоторые другие образовались в зоне изменения боковых пород за счет породообразующих минералов — амфибола, биотита, плагиоклаза, микроклина в процессе их грейзенизации и последующих березитизации и серицитизации.

3. Если трещина, система трещин или зона, по которой прошли грейзенизирующие (минералообразующие) растворы, в дальнейшем не приоткрывалась, все продукты изменения породообразующих минералов (слюда, флюорит, пирит и др.) остались в зоне грейзенизации. Так возникли грейзеновые зоны и поля, в которых вкрапленность вольфрамита и других рудных минералов

¹ Зачитано на заседании.

является столь обильной, что эти рудные минералы могут быть причислены к породообразующим минералам.

4. Если трещины в грейзенизированных зонах, пропитанных минералообразующими растворами, приоткрывались, продукты грейзенизации пород переотлагались в эти трещины в строго определенной последовательности: слюда, вольфрамит, флюорит, кварц, адуляр, альбит, сульфиды, карбонаты. При этом полевые шпаты метасоматически замещали жильный кварц, вольфрамит и другие ранние минералы, как это мы видели в месторождении Циновец.

5. На месторождениях Восточного Забайкалья, Урала, Центрального Казахстана и в других очень часто наблюдаются мелкие жилки, прожилки, „просечки“ (Заварицкий 1916), развитие (раскрытие) которых остановилось в разные стадии процесса грейзенизации. Поэтому они оказываются сложными или одними слюдяными оторочками, или слюдой и вольфрамитом, или слюдой, вольфрамитом и кварцем и т. д.

Детальное изучение микро- и макропрожилков и жил, развитие которых остановилось на разных стадиях единого процесса грейзенизации, березитизации и серицитизации, позволило автору в 1956 году проследить механизм формирования рудных жил от начала до конца.

6. Последовательность выноса и отложения минералов в трещины определяется величиной градиента концентрации раствора, заполняющего поры и жильную трещину, теплотами растворения и образования соответствующих минералов, величиной рН, общей эволюцией анионного состава минералообразующих растворов и другими физико-химическими параметрами. Анализ некоторых из них дан в работе автора (Барабанов 1961).

7. Величины этих параметров прежде всего зависят от колебаний внутреннего давления в жильных полостях, т. е. от трещинообразования. Возникающие в процессе последнего нарушения фазовых равновесий и выпадения твердых фаз создают иллюзию проявления в жилах полиасцендентности. Последняя, как это правильно отметил Кутина, представляет собой локальное явление, будучи частным случаем эволюции одного или очень немногих растворов.

8. Колебания внутреннего давления в жилах являются в конечном счете также причиной вариации габитусов кристаллов флюорита (Барабанов 1961, 1963), кальцита (Барабанов - Шафрановский 1963), пирита (Костов и др. 1963), кварца, появления колломорфных, скрытокристаллических и мелкозернистых структур и текстур у агрегатов этих минералов. Перепады давления являются причиной выделения газовой фазы и появления первичных газовых включений, ошибочно принимаемых за „надежный критерий“ реальности пневматолита (рис. 1).

9. Минералогическое изучение рудных жил и анализ физико-химических условий минералообразования (Барабанов 1961) позволяют считать, что ювенильные растворы на всех стадиях формирования кварц-вольфрамитовых жил оставались существенно калиевыми, нейтральными или слабо щелочны-

ми, высококонцентрированными и всегда жидкими. Они содержали в своем составе F, S, CO₂, P₂O₅, а также W, Mo, Bi, Zn, Cu, Pb, Ag. Главная масса SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO и MgO в процессе грейзенизации извлекалась растворами из боковых пород. Перенос тяжелых металлов в форме галоидных соединений, вследствие высоких экзотермических эффектов гидролиза этих соединений, был невозможен. По этой же причине до последнего времени не удалось получить искусственно MoCl₆.

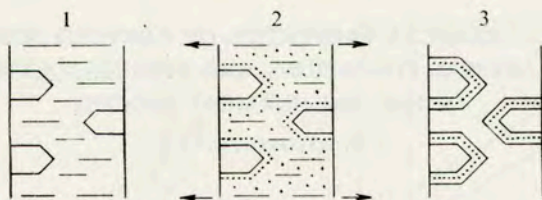


Рис. 1. Схема образования первичных газожидких включений в минералах: 1 — трещина, на стенках которой происходит отложение кристаллов кварца и других минералов, заполнена минералообразующим раствором, насыщенным газовой фазой, 2 — в момент приоткрывания трещины, вследствие понижения внутреннего давления, возникает пересыщение раствора газовой фазой и оседание пузырьков газа на гранях растущих кристаллов кварца, 3 — выделение газовой фазы влечет за собой ускоренное отложение кремнезема, консервирующее осевшие ранее газовые пузырьки. Соотношение в последних жидкой и газовой фаз определяется термодинамическими параметрами системы

10. Все это говорит о том, что пневматолиз, как способ минералообразования, в кварц-вольфрамитовых жилах Восточного Забайкалья заметной роли не играет.

11. Следует отметить, что впервые представление о жидком фазовом состоянии постмагматических растворов было серьезно аргументировано физико-химическими доводами Коржинским на 17 сессии Геологического Конгресса еще в 1937 году.

*Ленинградский государственный университет
Ленинград*

Литература

- Барабанов, В. Ф. (1961): Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. — Т. 1, Изд. Ленингр. госуд. универс., Ленинград.
- Барабанов, В. Ф. - Гончаров, Г. Н. - Крылова, Л. Я. - Рафальсон, М. Б. (1963): Эволюция кристаллов флюорита в рудных жилах Букукинского месторождения. — Зап. Всесоюзн. минерал. общ., ч. 92, вып. 3.
- Барабанов, В. Ф. - Шафрановский, И. И. (1963): Кристаллы кальцита из Букукинского и Белухинского вольфрамитовых месторождений. — Вестн. ЛГУ, № 6.
- Костов, И. - Минчева-Стефанова, Й. - Куйкин, С. (1962): Морфология пирита. — Изв. Геол. инст. Болгарск. Акад. наук, кн. II.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
В ГЛУБИННЫХ УСЛОВИЯХ И ПНЕВМАТОЛИТОВАЯ СТАДИЯ
В РУДООБРАЗУЮЩЕМ ПРОЦЕССЕ**

И. Н. ГОВОРОВ, СССР¹

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS
UNDER ABYSSAL CONDITIONS AND PNEUMATOLYTIC STAGE
IN THE ORE-FORMING PROCESS**

I. N. GOVOROV, U.S.S.R.

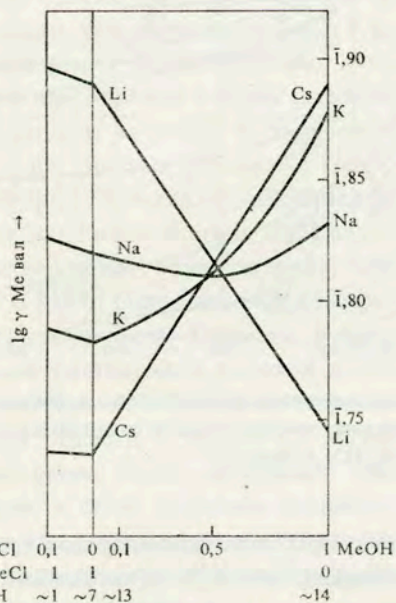
Вопрос о значении пневматолитового процесса при образовании рудных месторождений подвергся на Конференции наиболее глубокой и острой дискуссии. Ингерсон ставит под сомнение возможность установить различие как между сжатыми газовыми и гидротермальными растворами, так и между образованными ими минеральными телами. Мы считаем, что объективным критерием для установления различий между пневматолитовыми и гидротермальными процессами может служить совокупность физических и физико-химических свойств растворов: их плотность (или удельный объем), вязкость, диэлектрическая проницаемость, растворяющая способность и, наконец, способность обуславливать различное физико-химическое состояние растворенных соединений. Овчинников в своем докладе убедительно показал различие между пневматолитовыми и гидротермальными растворами исходя из их различной способности к растворению химических веществ. В нашем сообщении будут показаны различия в поведении и взаимодействии наиболее характерных минералообразующих электролитов в жидких и газовых водных растворах.

Результаты изучения газово-жидких включений в минералах показывают, что во всем температурном диапазоне постмагматического процесса минералообразование связано со сложными растворами сильных электролитов (хлоридов, карбонатов, фторидов, сульфатов натрия и калия, хлоридов и бикарбонатов кальция и магния), имеющими умеренную или высокую ионную силу. В растворах такого типа активность компонентов будет значительно отличаться от их истинной концентрации вследствие сильного влияния ионной силы и специфического взаимодействия ионов на коэффициенты активности. Основываясь на экспериментальных данных Харнеда (Harned 1950), Нойеса (Noyes 1910), Фога (Fogo 1954), Корвина (Corwin 1960), Франка (Frank 1956) и общих положениях теории специфического взаимодействия ионов, мы рассчитали количест-

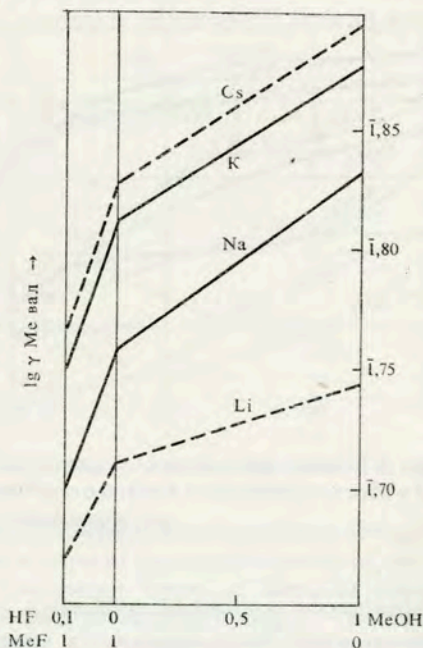
¹ Зачитано на заседании.

венные зависимости коэффициентов активности щелочных элементов в хлоридных и фторидных системах. Излагающиеся ниже краткие выводы наших исследований подтверждают и развивают теорию Коржинского о кислотно-щелочном взаимодействии компонентов в растворах.

1. При нормальных условиях в смесях хлоридов с гидроокисями и соляной кислотой, т. е. в системах, преобладающих в высоко- и среднетемпературных гидротермальных растворах, валовые коэффициенты активности калия, руби-



Фиг. 1. Зависимость логарифмов валовых средних коэффициентов активности щелочных катионов в хлоридных растворах от концентрации гидроксильных и водородных ионов при 25°C



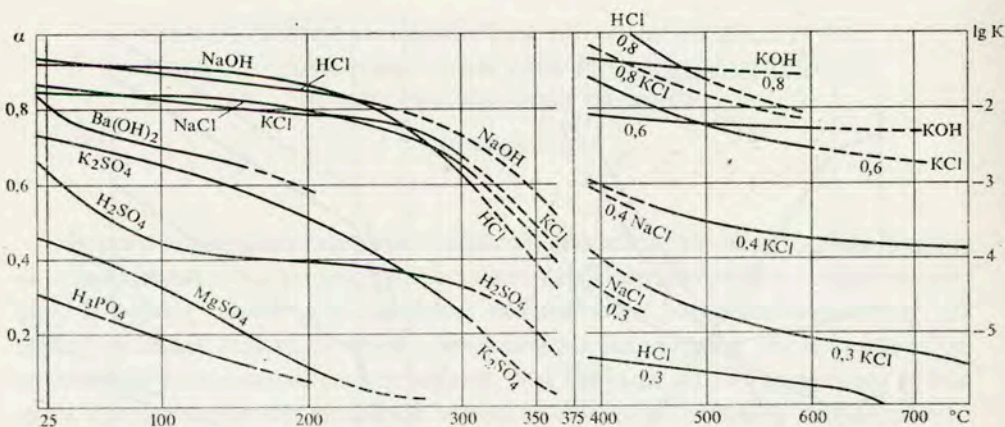
Фиг. 2. Зависимость логарифмов валовых средних коэффициентов активности щелочных катионов во фторидных растворах от концентрации гидроксильных и водородных ионов при 25°C

дия и цезия последовательно возрастают с увеличением щелочности растворов в интервале pH от 7 и выше; коэффициент активности натрия в этом интервале pH несколько убывает вначале и возрастает в сильно щелочной области, а коэффициент активности лития значительно уменьшается (фиг. 1). При увеличении кислотности растворов от pH 7 и ниже коэффициенты активности всех щелочных катионов в хлоридных растворах несколько возрастают.

Совсем другая зависимость активностей катионов наблюдается в смесях фторидов с гидроокисями и фтористоводородной кислотой (фиг. 2). Здесь коэффициенты активности всех щелочных элементов возрастают по мере увели-

чения рН от низких до высоких значений. К этому же типу принадлежат, повидимому, системы сульфатов, карбонатов и простых силикатов щелочей.

2. Рассмотренные зависимости будут полностью сохраняться вплоть до температур порядка 260–280°C, что следует из данных Нойеса по измерению электропроводности растворов электролитов. Как видно из фиг. 3 (левая часть), все 1,1 – электролиты сохраняют свою форму и порядок расположения кривых степени диссоциации до 260°C. При температурах 260–370°C электролиты



Фиг. 3. Степень диссоциации (α) электролитов в водных растворах и константы диссоциации (K) в паре с плотностью 0,3; 0,4; 0,6 г/см³ при различных температурах. Концентрация водных растворов 0,08 N (для H₃PO₄ — 0,08 M)

продолжают оставаться сильными, но происходит обращение порядка степени диссоциации: NaCl становится менее активным, чем KCl, а активность HCl сильно падает. Таким образом, в высокотемпературной докритической области хлоридные системы ведут себя, повидимому, как фторидные.

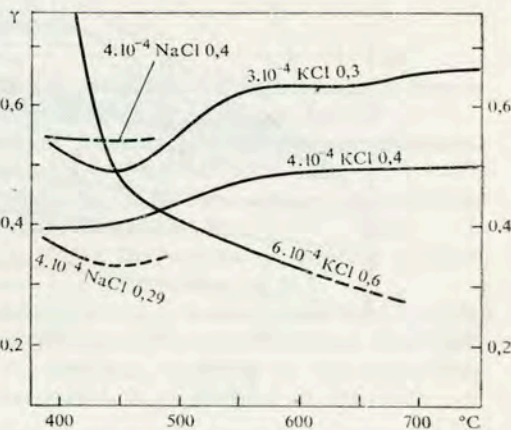
3. Результаты исследований Франка и Фога показывают, что все электролиты в области температур выше 375°C ведут себя как слабые при плотности водяного пара ниже 0,6 г/см³. При плотности пара 0,6; 0,7 и 0,8 г/см³ величины констант диссоциации KCl ниже 550°C становятся больше 0,01, т. е. KCl приобретает здесь свойства электролита средней силы. В растворах с плотностью 0,9–1 г/см³ при температурах до 800°C все упомянутые электролиты ведут себя, очевидно, как сильные (правая часть фиг. 3).

Изменение свойств электролитов в надкритической области связано с уменьшением диэлектрической проницаемости воды при увеличении температуры, так как величина константы диссоциации электролита находится в прямой зависимости от диэлектрической постоянной растворителя.

Реакционная способность (или активность в широком смысле) слабого электролита определяется в первую очередь константой диссоциации, так как

ионнообменные реакции в общем случае, очевидно, требуют меньшей затраты энергии и идут с более высокой скоростью, чем реакции с участием недиссоциированных молекул. С другой стороны, относительная активность слабых электролитов с близкими константами диссоциации может быть оценена путем сравнения коэффициентов активности. Коэффициенты активности KCl и $NaCl$, вычисленные на основании результатов Франка и Фого, показаны графически на фиг. 4.

Обобщение данных по константам диссоциации и коэффициентам активности KCl и $NaCl$ позволяет считать, что в водных растворах с низкой плотностью (около $0,3 \text{ г/см}^3$) активность KCl выше, чем активность $NaCl$, т. к. первый имеет более высокую константу диссоциации и более высокий коэффициент активности. В растворах с плотностью около $0,4 \text{ г/см}^3$, в которых константы диссоциации KCl и $NaCl$ очень близки, $NaCl$ ведет себя, вероятно, более активно, так как он имеет более высокий коэффициент активности. Наконец, в хлоридных растворах с высокой плотностью ($0,6-0,7 \text{ г/см}^3$) в близкритической области ($350-450^\circ\text{C}$) калий будет снова более активным, чем натрий, в связи с резким возрастанием его коэффициента активности при подходе к критической точке как снизу, так и сверху.



Фиг. 4. Коэффициенты активности электролитов в водяном паре при различной плотности и температуре (слева от формулы указана молярная концентрация, справа — плотность пара в г/см^3)

4. Описанные особенности поведения водных растворов схематически отображены на известной РТ-диаграмме воды с изохорами, обозначенными через величины плотности (фиг. 5). Области пневматолитовых (газовых) и гидротермальных растворов разделены на диаграмме исходя из различного поведения главных электролитов минералообразующих растворов, что определяется величиной диэлектрической проницаемости воды. Основная (нижняя) граница между областями пневматолитов и гидротермалитов проведена по линии с величиной константы диссоциации KCl равной $0,01$. Область растворов, расположенная ниже этой линии, характеризуется высокой степенью диссоциации KCl и других электролитов, свойственной жидким водным растворам. В области растворов, соответствующей верхнему полю, все электролиты природных растворов будут вести себя как слабые, что безусловно, оказывает определяющее влияние на все минералообразующие процессы.

В пределах обеих областей выделены поля хлоридных растворов, харак-

теризующихся различной активностью калия и натрия. Из расположения этих полей следует, что при изобарическом процессе, например в контактовой зоне активной интрузии, при начальных высоких температурах дистиллятов хлоридного состава калий будет вести себе более активно, чем натрий. Снижение температуры и повышение плотности растворов в ходе послемагматического



Фиг. 5. РТ — диаграмма воды с изохорами (в г/см³) и физико-химическими полями растворов. Условные обозначения: 1 — граница между полями пневматолитовых и гидротермальных растворов, 2 — поле растворов с повышенной активностью калия, 3 — поле растворов с повышенной активностью натрия, 4 — поле гидротермальных растворов с высокой константой диссоциации воды

процесса приведет к повышению активности натрия в конечный этап пневматолитовой стадии. Начальная же стадия гидротермального процесса снова будет характеризоваться повышением активности калия. Эти особенности поведения щелочей позволяют различать пневматолитовые и гидротермальные образования и в частности относить проявление альбитизации к концу пневматолитовой стадии, а грейзенизацию — к началу гидротермальной стадии.

Щелочной характер пневматолитовых растворов (ранее щелочная стадия, по Коржинскому) объясняется, очевидно, резко пониженной величиной константы диссоциации соляной кислоты по сравнению с хлоридами и гидроксидами щелочей в растворах небольшой плотности при высоких температурах (фиг. 3).

5. Приведенные данные, по нашему мнению, доказывают существование пневматолитовой стадии минералообразования и самостоятельных место-

рождений пневматолитового типа, к которым можно отнести высокотемпературные ортоклазиты, микроклиниты и альбититы с редкометальной минерализацией, характеризующиеся неполнотой замещения исходных пород и отсутствием хорошо развитой метасоматической зональности, свойственной собственно гидротермальным образованиям.

*Дальневосточный филиал СО АН СССР
Владивосток*

Литература

- Коржинский, Д. С. (1953): Очерк метасоматических процессов. — Сб. „Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях“. Изд. Акад. наук СССР.
- (1956): Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах. — *Геохимия*, № 7.
- Corwin, Y. F. - Bayless, R. G. - Owen, G. E. (1960): The conductivity of dilute sodium chloride solutions under supercritical conditions. — *Y. Phys. Chem.* 64, N 5.
- Fogo, Y. K. - Benson, S. W. - Copeland, C. S. (1954): The electrical conductivity of supercritical solution of sodium chloride and water. — *Y. Chem. Phys.* 22, N 2.
- Frank, E. U. (1956): Hochverdichteter Wasserdampf I, II, III. — *Z. phys. Chem.* 8, hf. 1/2, 3/4.
- Harned, H. S. - Owen, B. B. (1950): The physical chemistry of electrolytic solutions. New York.
- Noyes, A. A. - Melcher, A. C. - Cooper, H. C. - Eastman, G. W. (1910): The conductivity and bases in aqueous solutions at high temperatures. — *Z. phys. Chem.* 70, 335—377.

Дискуссия Discussion

TAKAHASHI T. (ROCHESTER, U.S.A.) - SCHREIBER E. (ALFRED, U.S.A.)

Dr. Roedder showed us a convincing evidence for the abundance of carbon dioxide during the early stages of magmatic differentiation. Profs. Ingerson and Krauskopf emphasized usefulness of thermodynamic approach to the pneumatolytic processes.

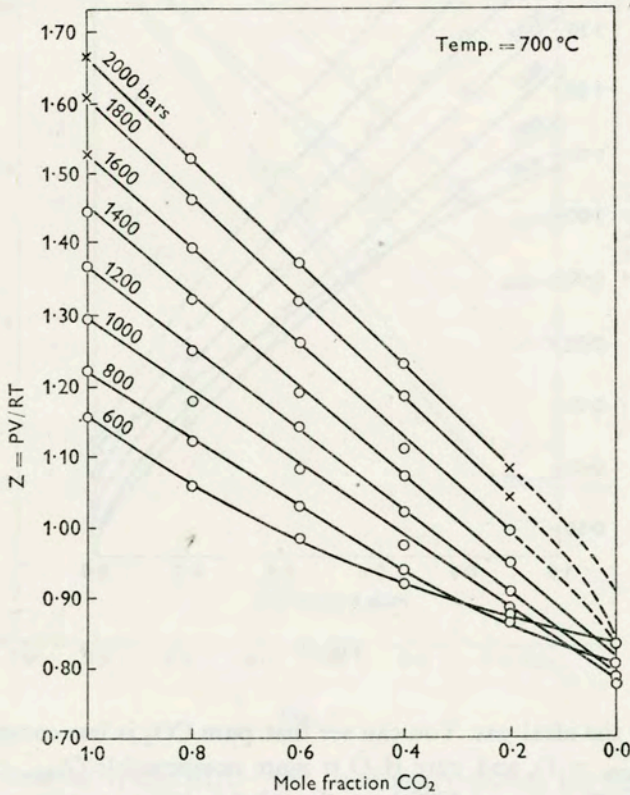


Fig. 1

Because of the abundance of water and carbon dioxide in nature, and their role in ore genesis processes, the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ deserves a special attention.

In this paper I intend to show a method for calculating the fugacities of CO_2 from the experimental data in the supercritical region obtained by Franck and

Todheide (1959)¹. The results of this calculation are particularly applicable to the thermochemical studies of minerals formed under pneumatolytic and metamorphic conditions.

Let us first take a look at the data of Franck and Todheide. Figure 1 shows the relations between the mole fraction of CO₂ and the compressibility factor of the mixtures at 700°C. Compressibility factor ($Z = PV/RT$) is a measure of ideality,

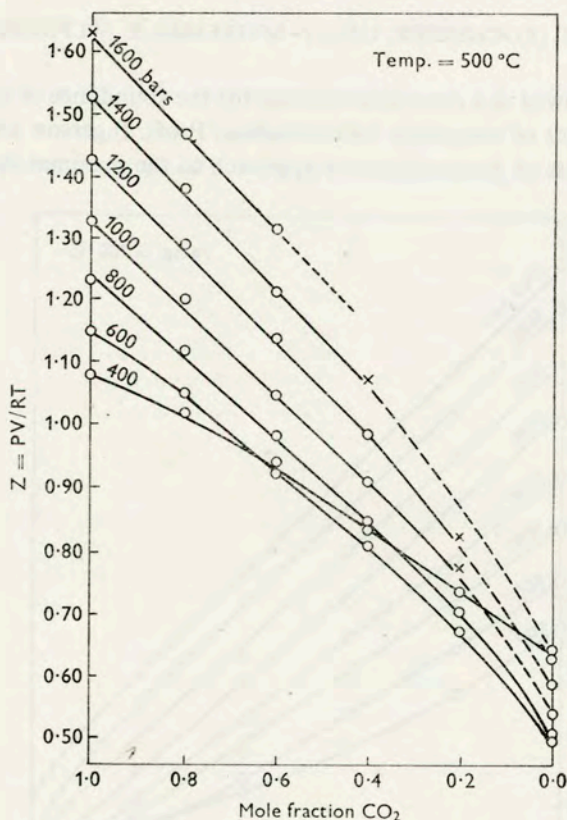


Fig. 2

and is unity for the ideal gas. You can see that pure CO₂ is less compressible than the ideal gas ($Z_{\text{CO}_2} > 1$), and pure H₂O is more compressible ($Z_{\text{H}_2\text{O}} < 1$). Between the pressures of 800 bars and 2000 bars, the relation is linear, whereas it is convex downward below 800 bars. This means that between 800 bars and 2000 bars, the mixing is "ideal" (the fugacity of CO₂ in mixture is proportional to the mole fraction of CO₂). "Partial molar volume" (\bar{V}), which is proportional to \bar{Z}_{CO_2} in isothermal and

¹ Thermodynamic properties of supercritical mixtures of CO₂-H₂O up to 750°C and 2000 atm. — Z. Phys. Chem., N. F. 22, 232–245.

isobaric conditions, can be defined as the intersect of the coordinate and the tangent of curve at a given composition.

Figure 2 shows the relations at 500°C. Notice that the relations below 800 bars change their curvature from convex downward at 700°C to concave downward at 500°C. This means that the partial molal volume of CO₂ is larger than the molal volume of pure CO₂.

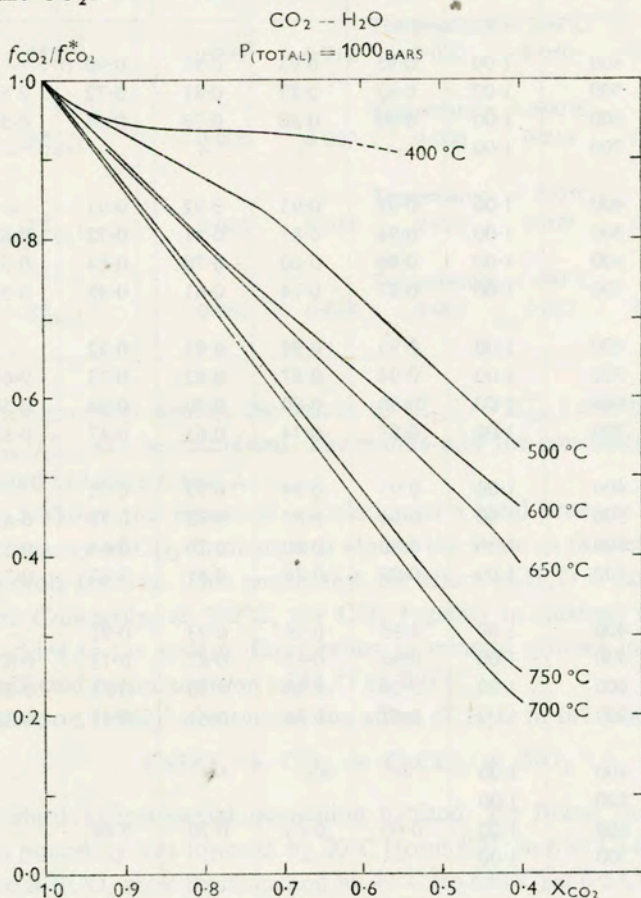


Fig. 3

Assuming that the system H₂O-CO₂ is a binary system, the fugacity of CO₂ in the mixture can be calculated according to the equation:

$$\left(\frac{\partial \ln (f_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}_2})}{\partial P} \right)_{T,X} = \frac{\bar{v}_{\text{CO}_2}}{RT}$$

at constant T and X

$$\int d \ln (f_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}_2}) = \int (\bar{v}_{\text{CO}_2}/RT) dP$$

Table 1
The calculated values of $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$ in the system $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Total Pressure (bars)	Temp.	Mole fraction of CO_2						
	(°C)	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
500	400	1.00	0.95	0.93	0.91	0.90	—	—
	500	1.00	0.93	0.87	0.81	0.72	0.62	0.53
	600	1.00	0.90	0.80	0.70	0.64	0.55	0.45
	700	1.00	—	—	—	—	—	—
600	400	1.00	0.95	0.93	0.92	0.91	—	—
	500	1.00	0.94	0.87	0.81	0.72	0.62	0.53
	600	1.00	0.90	0.80	0.70	0.64	0.55	0.46
	700	1.00	0.87	0.74	0.61	0.48	0.33	0.23
800	400	1.00	0.95	0.94	0.93	0.92	—	—
	500	1.00	0.94	0.87	0.82	0.73	0.63	0.54
	600	1.00	0.90	0.80	0.70	0.64	0.55	0.46
	700	1.00	0.87	0.74	0.61	0.47	0.32	0.22
1000	400	1.00	0.95	0.94	0.93	0.92	—	—
	500	1.00	0.94	0.87	0.82	0.73	0.63	—
	600	1.00	0.90	0.80	0.70	0.64	0.55	0.46
	700	1.00	0.87	0.74	0.61	0.47	0.32	0.22
1400	400	1.00	0.95	0.94	0.93	0.92	—	—
	500	1.00	0.94	0.87	0.82	0.73	0.63	—
	600	1.00	0.90	0.80	0.70	0.64	0.55	0.46
	700	1.00	0.87	0.74	0.61	0.47	0.32	0.22
2000	400	1.00	—	—	—	—	—	—
	500	1.00	—	—	—	—	—	—
	600	1.00	0.90	0.80	0.70	0.64	—	—
	700	1.00	—	—	—	—	—	—

$$\bar{v}_{\text{CO}_2} = \bar{Z}_{\text{CO}_2} RT/P$$

$$\int_b^a d \ln (f_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}_2}) - \int_{b'}^{a'} d \ln (f_{\text{CO}_2}^*) = \int_{P_0}^P (\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*) \frac{dP}{P}$$

$$(Z_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*) \approx 0 \quad P > 800 \text{ bars}$$

$$\approx \text{constant} \quad P < 800 \text{ bars}$$

$$\ln (f_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2}^*) = (\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*) \ln P.$$

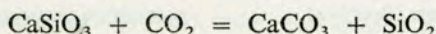
Table 2
The values of $(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$ used for the calculation

Mole Fractions CO ₂	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
	Temperature = 700°C					
$(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$	-0.005	-0.012	-0.020	-0.040	-0.065	-0.090
	Temperature = 600°C					
$(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$	0.000	0.000	0.000	0.010	0.015	0.020
	Temperature = 500°C					
$(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$	0.006	0.013	0.023	0.029	0.033	0.045
	Temperature = 400°C					
$(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$	0.008	0.024	0.043	0.067	0.103	0.143

From the previous figures, the values of $(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$ can be estimated, and the ratio $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$ can be calculated. The results and the constants used for calculation are listed in tables 1 and 2.

Figure 3 shows the results of calculation at a total pressure of 1000 bars. At 400°C, the fugacity of CO₂ in mixture is almost the same as that of pure CO₂ down to 0.7 CO₂ mole fraction. This means that the effect of H₂O is rather small at this temperature. Contrarily, at 700°C, the CO₂ fugacity in mixture decreases rapidly as H₂O is added to the system. Equilibrium in mineral systems involving CO₂ will be greatly affected by an addition of H₂O at 700°C.

Greenwood (1962)² determined the effect of H₂O in the reaction



by the standard hydrothermal quenching method. He found that the univariant equilibrium boundary was lowered by 20°C (from 670° to 650°C) at 1000 bars total pressure and 0.7 CO₂ mole fraction; and by 40°C (to 630°C) at 0.5 CO₂ mole fraction. The calculated effect by using the results of the present study agree well with his experimental data. This implies that the system H₂O-CO₂ is a binary gas system in the P-T range of consideration, and the presence of other molecular species such as H₂CO₃ is negligible.

Thus, the present results permit a quantitative estimation of the effect of H₂O on univariant equilibrium boundaries of the reactions involving CO₂.

This study was partially supported by a National Science Foundation Grant, G-19781.

² Metamorphic reactions involving two volatile components. — Ann. Report Director of Geophysical Laboratory, Washington, D. C., 1961-1962, 82-85.

Прослушав доклады Д. С. Коржинского, Э. Ингерсона и М. Штемпрока о минерализации Sn, W и Mo в окрестностях Циновца и Крупки в Крушных горах, мне хотелось бы обратить ваше внимание на очень интересную закономерность между прогрессивным оруденением в гранитном плутоне гор Веленце на юго-запад от Будапешта и прогрессивными изменениями вмещающих

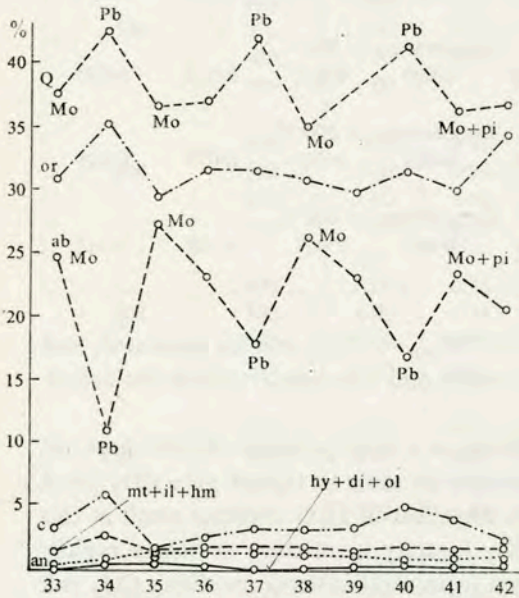


Рис. 1. SPRW диаграмма автометаморфизованного гранита между 30—135 м штолни „Рете-зи“ в горах Веленце (Венгрия)

очень сильная березитизация гранита и главным образом гранитпорфира, которая сопровождалась слабой пиритизацией породы.

После березитизации на некоторых участках плутона в кварцевых жилах произошло интенсивное эпитермальное оруденение, сопровождаемое очень сильной флюоритизацией. В результате этого образовались полиметаллические, флюорит-галенит-сфалеритовые, чисто флюоритовые, флюорит-баритовые и, наконец, баритовые жилы. Карбонаты появляются только в некоторых жилах.

Все эти процессы варисские, о чем говорят проведенные измерения абсолютного возраста. После эоценового андезитового вулканизма наступили поствулканические гидротермальные процессы с интенсивной алуинитизацией, каолинизацией, пиритизацией и образованием вкрапленных руд галенита и сфалерита.

пород, вызванных пневматолито-гидротермальными процессами.

Постмагматические процессы после завершения пегматитовой фазы начались турмалинизацией, альбитизацией, мусковитизацией, хлоритизацией и флюоритизацией пород с очень слабым вкраплением молибденита.

После этого образовались тонкие жилы и прожилки голубого кварца с интенсивным проявлением в этих жилках молибденита без пирита, пересекающие гранит в том же постоянном направлении. Затем образовались прожилки другого направления и заполнились серым тонкозернистым кварцем с пиритом, галенитом и сфалеритом с минимальным содержанием молибденита. Далее, в ходе развития постмагматических процессов по всему плутону произошла

Полосы молибденитовых прожилков и связанные с ними полосы вкрапленного молибденита в одном участке три раза пересекаются зонами с пирит-галенит-сфалеритовой минерализацией. Образцы, взятые в 30 м интервалах, подверглись химическому анализу, и оказалось, что произошло существенное изменение в химическом составе боковых пород главным образом в содержании Mg и Na, количество которых резко понижается в полосах с вкрапленными Pb—Zn рудами. Эта закономерность повторялась четыре раза (рис. 1).

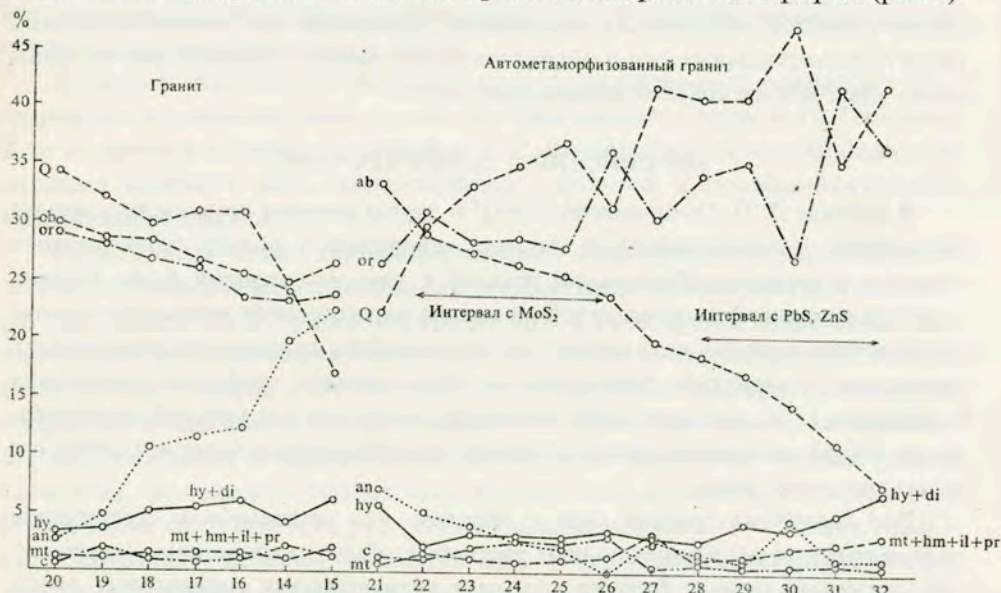


Рис. 2. CIPW диаграмма гранитоидных пород гор Веленце (Венгрия)

Позднее эта закономерность изучалась по всему плутону на основе более 100 химических анализов (рис. 2). На основе полученных данных можно сделать следующий вывод:

Изменение вмещающей породы начинается мобилизацией Mg. В это время кальций остается на месте в виде CaF_2 . После этого начинается и интенсивно продолжается мобилизация Na вплоть до полного его исчезновения. Калий остается в породе в виде мусковита и серицита и только при гидротермальной каолинизации породы исчезает. С прогрессивным понижением содержания натрия значительно повышается содержание кварца вследствие разрушения полевых шпатов.

В горах Веленце молибденитовое и галенит-сфалеритовое оруденение падает на определенный интервал кривой, построенной на основе уменьшающегося содержания Na_2O или „Ab“.

Закономерность проявления молибденизации была подтверждена горными работами. Там, где химические анализы пород показывали на возможность, молибденизации, в шурфе были найдены прожилки молибденита.

То обстоятельство, что вмещающая порода все больше теряет натрий, а в конце гидротермального процесса и калий, указывает на то, что гидротермальные растворы обогащались этими элементами и поэтому становились более щелочными. Определенная щелочность способствует выпадению из раствора MoS_2 или PbS , ZnS . Все породы, содержащие эту минерализацию, соответствуют определенному интервалу кривой.

На основе пересчета свыше 100 химических анализов представляется вполне реальной возможность определения оруденения как пневматолитовых, так и гидротермальных руд в автотематоморфизованных гранитах уже на основании химического состава вмещающих пород.

КОРЖИНСКИЙ Д. С. (МОСКВА, СССР)

В докладе Л. Н. Овчинникова (1965)¹ и других авторов приводились весьма интересные экспериментальные данные, говорящие в пользу существенного значения в минералообразовании реакций с участием газовой фазы. Однако с другой стороны физико-химический анализ парагенезисов минералов в метаморфических породах показывает, что при реакциях гидратации-дегидратации минералов температура равновесия не обнаруживает заметного повышения с глубиной (т. е. с возрастанием давления), тогда как для реакций карбонатизации-декарбонатизации такое повышение температуры равновесия с глубиной выражено очень резко.

Это давно уже привело меня к гипотезе, что метаморфизм совершается лишь в присутствии жидких водных растворов, обычно насыщенных углекислотой, тогда как газовая фаза не вызывает метаморфизма силикатовых пород (Коржинский 1940).² В настоящее время эта гипотеза подтверждается еще тем, что в вулканогеновых формациях на небольших глубинах (примерно менее 1 км) среднетемпературные процессы минералообразования совершенно отсутствуют, очевидно, вследствие выкипания жидких растворов (Коржинский 1960).³

Кроме того наибольшая кислотность достигается в ходе остывания постмагматических остаточных растворов, обычно уже в среднетемпературную стадию. Это повышение кислотности при остывании скорее всего можно объяснить конденсацией газов и уплотнением растворов.

Исходя из этих соображений мы полагаем, что пневматолитовая стадия как стадия газообразного (или надкритического) состояния растворов в процессах эндогенного минералообразования не имеет никакого значения.

¹ (1965): Об участии газов в постмагматическом рудообразовании и выделении пневматолитовой фазы. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 2.

² (1940): Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды Инст. геол. наук АН СССР, вып. 12.

³ (1960): Особенности послемагматических явлений в вулканических формациях в зависимости от глубинности. — Докл. Акад. наук СССР, т. 133, № 5.

Позвольте мне высказаться по одному принципиальному вопросу настоящей дискуссии.

Мне кажется, что не нужно смешивать два разные аспекта дискутируемой проблемы — возможность переноса вещества надкритическими водными растворами, а также вероятную роль надкритических растворов в минералообразовании с одной стороны и целесообразность выделения пневматолитовой стадии минералообразования с другой.

Я должен сказать, что результаты наших исследований полностью подтверждают основные выводы только что выступавшего здесь И. Н. Говорова. В то же время я не могу согласиться с Д. С. Коржинским, который полностью отрицает активную роль надкритических растворов в послемагматическом минералообразовании.

Приведенные нами экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что надкритические водные растворы активно взаимодействуют с минералами гранита. Нам удалось экспериментально моделировать явления микроклинизации и альбитизации. При этом полученная метасоматическая зональность соответствовала тому, что имеем на природных образцах. Действуя на микроклин и плагиоклаз надкритическими водными растворами, насыщенными по отношению к ацидокомплексам кремния, алюминия и ряда редких элементов, нам удалось осуществить перенос этих элементов в газовой фазе H_2O а также синтезировать ряд редкометальных минералов — берилл, микролит, берtrandит, фенакит, гельвин и др. — путем реакции надкритических растворов с полевыми шпатами. Учитывая интересные эксперименты, проведенные Л. Н. Овчинниковым и другими исследователями, а также наши данные, нет оснований сомневаться в возможности переноса вещества надкритическими растворами и их активном взаимодействии с вмещающими породами.

В то же время я являюсь сторонником исключения понятия „пневматолитовая стадия“ из нашего обихода и в этом вопросе полностью согласен с мнением Ингерсона. Нельзя применять термин „пневма“ для области высоких давлений, где границы между газом и жидкостью установить весьма трудно. Большинство месторождений, которые ранее считались пневматолитовыми, по всей вероятности являются типично гидротермальными образованиями. Не следует забывать, что Добрэ и другие, говоря о пневматолитовой фазе, имели в виду, в первую очередь, газовый перенос простых летучих галоидов, существование которых в условиях высоких температур и давления в присутствии щелочей не подтверждается экспериментально. Можно, повидимому, говорить о надкритической стадии минерализации. Однако и это понятие вводить в классификацию еще рано.

То обстоятельство, что вмещающая порода все больше теряет натрий, а в конце гидротермального процесса и калий, указывает на то, что гидротермальные растворы обогащались этими элементами и поэтому становились более щелочными. Определенная щелочность способствует выпадению из раствора MoS_2 или PbS , ZnS . Все породы, содержащие эту минерализацию, соответствуют определенному интервалу кривой.

На основе пересчета свыше 100 химических анализов представляется вполне реальной возможность определения оруденения как пневматолитовых, так и гидротермальных руд в автотоморфизованных гранитах уже на основании химического состава вмещающих пород.

КОРЖИНСКИЙ Д. С. (МОСКВА, СССР)

В докладе Л. Н. Овчинникова (1965)¹ и других авторов приводились весьма интересные экспериментальные данные, говорящие в пользу существенного значения в минералообразовании реакций с участием газовой фазы. Однако с другой стороны физико-химический анализ парагенезисов минералов в метаморфических породах показывает, что при реакциях гидратации-дегидратации минералов температура равновесия не обнаруживает заметного повышения с глубиной (т. е. с возрастанием давления), тогда как для реакций карбонатизации-декарбонатизации такое повышение температуры равновесия с глубиной выражено очень резко.

Это давно уже привело меня к гипотезе, что метаморфизм совершается лишь в присутствии жидких водных растворов, обычно насыщенных углекислотой, тогда как газовая фаза не вызывает метаморфизма силикатовых пород (Коржинский 1940).² В настоящее время эта гипотеза подтверждается еще тем, что в вулканогеновых формациях на небольших глубинах (примерно менее 1 км) среднетемпературные процессы минералообразования совершенно отсутствуют, очевидно, вследствие выкипания жидких растворов (Коржинский 1960).³

Кроме того наибольшая кислотность достигается в ходе остывания постмагматических остаточных растворов, обычно уже в среднетемпературную стадию. Это повышение кислотности при остывании скорее всего можно объяснить конденсацией газов и уплотнением растворов.

Исходя из этих соображений мы полагаем, что пневматолитовая стадия как стадия газообразного (или надкритического) состояния растворов в процессах эндогенного минералообразования не имеет никакого значения.

¹ (1965): Об участии газов в постмагматическом рудообразовании и выделении пневматолитовой фазы. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 2.

² (1940): Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды Инст. геол. наук АН СССР, вып. 12.

³ (1960): Особенности послемагматических явлений в вулканических формациях в зависимости от глубинности. — Докл. Акад. наук СССР, т. 133, № 5.

Позвольте мне высказаться по одному принципиальному вопросу настоящей дискуссии.

Мне кажется, что не нужно смешивать два разные аспекта дискутируемой проблемы — возможность переноса вещества надкритическими водными растворами, а также вероятную роль надкритических растворов в минералообразовании с одной стороны и целесообразность выделения пневматолитовой стадии минералообразования с другой.

Я должен сказать, что результаты наших исследований полностью подтверждают основные выводы только что выступавшего здесь И. Н. Говорова. В то же время я не могу согласиться с Д. С. Коржинским, который полностью отрицает активную роль надкритических растворов в послемагматическом минералообразовании.

Приведенные нами экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что надкритические водные растворы активно взаимодействуют с минералами гранита. Нам удалось экспериментально моделировать явления микроклинизации и альбитизации. При этом полученная метасоматическая зональность соответствовала тому, что имеем на природных образцах. Действуя на микроклин и плагиоклаз надкритическими водными растворами, насыщенными по отношению к ацидокомплексам кремния, алюминия и ряда редких элементов, нам удалось осуществить перенос этих элементов в газовой фазе H_2O а также синтезировать ряд редкометалльных минералов — берилл, микролит, берtrandит, фенакит, гельвин и др. — путем реакции надкритических растворов с полевыми шпатами. Учитывая интересные эксперименты, проведенные Л. Н. Овчинниковым и другими исследователями, а также наши данные, нет оснований сомневаться в возможности переноса вещества надкритическими растворами и их активном взаимодействии с вмещающими породами.

В то же время я являюсь сторонником исключения понятия „пневматолитовая стадия“ из нашего обихода и в этом вопросе полностью согласен с мнением Ингерсона. Нельзя применять термин „пневма“ для области высоких давлений, где границы между газом и жидкостью установить весьма трудно. Большинство месторождений, которые ранее считались пневматолитовыми, по всей вероятности являются типично гидротермальными образованиями. Не следует забывать, что Добрэ и другие, говоря о пневматолитовой фазе, имели в виду, в первую очередь, газовый перенос простых летучих галоидов, существование которых в условиях высоких температур и давления в присутствии щелочей не подтверждается экспериментально. Можно, повидимому, говорить о надкритической стадии минерализации. Однако и это понятие вводить в классификацию еще рано.

*Критерии, позволяющие определять
метакристаллы рудных и нерудных минералов*

*Criteria for the Recognition of Metacrysts
of Minerals*

Введение. Вопрос метакристаллов, хотя и является очень специальной проблемой, становится все более важным для определения структурного возраста рудных и породообразующих минералов, находящихся в связи с широким рядом других важных вопросов, таких как процессы замещения, перенос металлов в рудных растворах, отложение минералов, а также и обильных типовых различиях типов месторождений и горных пород. Хотя от времени к времени эту терминологию (Laird 1963) изучили постэмбриональные метакристаллы в различных горных породах и породах, значительный интерес, особенно к вопросу метакристаллов стали приписывать только в последние годы.

Бертранд Лейб (Laird 1963) применяет термин „метакристаллы“ для обозначения сравнительно больших кристаллов породообразующих минералов, таких как кварцит, слюда, гранит, базальт и т.д., которые образовались в осадочной и метаморфической породах при метаморфизме. Позже Лейб (Laird 1963) при упоминании текстур метакристаллических горных пород указал, что в процессе замещения одна минералы, благодаря своей кристаллитационной способности, растут с аноморфным ограничением, тогда как другие ограничиваются незначительно. Возможная путём замещения кристаллы были названы „метакристаллы“. Синонимом этого понятия является в английской литературе „Metakristall“, „metakristallinisch“ и, конечно, „metakristall“. В русской литературе применяются обозначения „метакристаллы“ и „метакристаллы“, а иногда — „die Metakristalle“, „die Metakristalle“ или „die Metakristalle“. Таким образом, с учетом литературных данных метакристаллы можно считать такие кристаллы, которые возникают в результате метаморфических процессов в твердой среде и имеют более или менее развитые метакристаллические структурные ограничения. Этим они главным образом отлича-

Сводный доклад
Comprehensive Report

**К ВОПРОСУ О КРИТЕРИЯХ, ПОЗВОЛЯЮЩИХ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАКРИСТАЛЛОВ РУДНЫХ И НЕРУДНЫХ
МИНЕРАЛОВ**

Я. ГАК, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

ON THE QUESTION OF CRITERIA FOR THE RECOGNITION
OF METACRYSTS OF MINERALS

J. HAK, CZECHOSLOVAKIA

Введение. Вопрос метакристаллов, хотя и кажется очень специальной проблемой, касающейся прежде всего определения относительного возраста рудных и породообразующих минералов, находится в связи с целым рядом других важных вопросов, таких как процессы замещения, перенос металлов в рудоносных растворах, отложение минералов, а также и объяснение генезиса различных типов месторождений и горных пород. Хотя от введения в литературу этого термина Лейнем (Lane 1903) изучение постмагматических месторождений и генезиса горных пород и проделало значительные успехи, большое значение вопросу метакристаллов стали приписывать только в последние годы.

Впервые Лейн (Lane 1903) применил термин „*metacrystal*“ для обозначения сравнительно больших кристаллов породообразующих минералов, таких как ставролит, хлоритоид, гранат, биотит и другие, которые образовались в осадочных и изверженных породах при метаморфизме. Позже Линдгрэн (Lindgren 1933) при упоминании текстур метасоматических горных пород указал, что в процессе замещения одни минералы, благодаря своей кристаллизационной способности, растут с автоморфным ограничением, тогда как другие ограничиваются неправильно. Возникшие путем замещения кристаллы были названы „*metacrysts*“. Синонимами этого понятия являются в английской литературе „*idioblasts*“, „*pseudophenocrysts*“ и, конечно, „*metacrystals*“. В русской литературе применяется обозначение „метакристаллы“ и „*идиобласты*“, в немецкой — „*die Metakrystallen*“, „*die Metakrysten*“ или „*die Porphyroblasten*“. Таким образом, с учетом литературных данных метакристаллами можно называть такие кристаллы, которые возникают в результате метасоматических процессов в твердой среде и имеют более или менее развитые собственные кристаллические ограничения. Этим они главным образом отли-

чаются от идиоморфных кристаллов, возникающих как псевдоморфозы после замещенных кристаллов и имеющих ограничение первичного минерала. Подчеркиваю этот факт потому, что некоторые первоначальные формы метакристаллов, как об этом буду говорить ниже, имеют тенденцию ограничиваться кристаллическими плоскостями первичного минерала.

Значение метакристаллов для изучения текстур и структур руд и их распространение

Метасоматические процессы протекают в самых различных горных породах, а также в рудных месторождениях, и генетическая интерпретация рудных текстур без учета существования метакристаллов может привести к существенному искажению не только действительной последовательности отложения минералов, но и к неправильному объяснению генезиса месторождения. На проблематику метакристаллов долго не обращали внимания, хотя определение относительного времени образования тех или иных минералов с идиоморфным ограничением имеет большое значение. В некоторых важных работах, касающихся интерпретации текстур (Bastin et al. 1913, Edwards 1947, Ramdohr 1960, Schwartz 1951 и др.) находим только отдельные упоминания об идиоморфных кристаллах, возникающих метасоматическим путем. Так например, Бастин (Bastin 1950) в работе „Interpretation of ore textures“ применил термин „*automorphic replacement*“ для обозначения процессов, при которых замещающие минералы ограничиваются идиоморфно. Как указывает этот автор, такое замещение также зависит от структурных и текстурных особенностей первичных минералов, причем некоторые определенные минералы, как например, пирит, кварц и барит имеют большую склонность образовывать при замещении идиоморфные ограничения. К формулировке критериев, позволяющих различать метакристаллы от нормальных кристаллов, однако, подошли только недавно. Заслугу в этом имеют в основном русские авторы, из которых Никитин (1955) и Генкин (1958) установили и критически оценили критерии определения метакристаллов. В последние годы появился уже ряд работ, в которых в сущности приводятся дальнейшие уточнения полученных сведений и понятий о генезисе метакристаллов или механизме их образования (Никитин 1959, Мозгова 1959, Вахрушев 1960, Иванов 1960, Kutina-Sedláčková 1961 и др.). До настоящего времени были описаны метакристаллы в магматических, пегматитовых, контактово-метасоматических, гидротермальных, осадочных и метаморфизованных месторождениях, а также в горных породах различного происхождения. Исчерпывающим образом Генкин оценил метакристаллы самых разнообразных минералов в месторождениях различного происхождения в монографии „Текстуры и структуры руд“ (Бетехтин - Генкин - Филимонова - Шадлун 1958). В названной работе также приведены примеры метакристаллов платины в магматических хромитовых месторож-

дениях и метакристаллов лопарита в щелочных магматических породах. Из пегматитовых месторождений были описаны метакристаллы различных минералов, таких как мусковит, биотит, турмалин, магнетит, гематит, из редких — ортит, ксенотим и ниоботанталаты. Сравнительно большое внимание было уделено метакристаллам в гидротермальных месторождениях. Тенденцию образовывать метакристаллы имеет целый ряд минералов; однако, больше всего распространены метакристаллы минералов из группы пирита и арсенипирита, из жильных минералов — в основном кварц, и не только в жильном выполнении, а и в околожильных горных породах. Из других минералов были обнаружены метакристаллы магнетита, гематита, касситерита (в грейзенах), миллерита, из нерудных — барита, карбонатов и др. Генкин подчеркивает также, что образование метакристаллов очень часто имеет место в гидротермальных месторождениях. Образование метакристаллов в гидротермальных месторождениях протекает чаще всего в более поздних стадиях минералообразования и носит характер избирательного замещения. В осадочных месторождениях также встречаемся с метакристаллами некоторых минералов. Они возникают обычно в процессе диагенеза отложений. Здесь опять очень часты метакристаллы пирита. В метаморфизованных осадочных месторождениях происходит главным образом перекристаллизация рудных компонентов без привноса новых веществ. При таком процессе образуются кристаллы некоторых минералов, которые ничем не отличаются от метакристаллов. В основном эти процессы типичны для метаморфизованных осадочных месторождений железа, в которых часто находим идиоморфные кристаллы, принимаемые за метакристаллы.

К вопросу исследования метакристаллов

Оценка современного состояния исследования метакристаллов, согласно литературным данным, включая и статьи к данной Конференции, показывает два направления в изучении этой проблемы. В первой стадии исследования вполне логичным является изучение методики определения метакристаллов, т. е. установление и дальнейшее уточнение критериев распознавания метакристаллов. В другой стадии исследования приступают к изучению механизма образования метакристаллов и их генезиса.

Как я уже упоминал, критерии определения метакристаллов были установлены Никитиным (1955) и Генкиным (1958). Эти критерии в сущности остаются действительны, другие авторы их только уточняют и расширяют. Это касается и статей Конференции, некоторые из которых носят констатационный характер и дают лишь описание метакристаллов некоторых минералов (Bernard 1963, Žák 1963, Атанасов 1963). Другие статьи затрагивают механизм возникновения метакристаллов и другие аспекты их генезиса (Генкин 1963, Johan - Нак 1963, Бородин 1963, Бонев 1963, Kutina 1963 и др.).

Что касается критериев определения метакристаллов, то их можно сформулировать и охарактеризовать следующим образом.

Одним из самых важных признаков, определяющих метакристаллы, является их кристаллическое ограничение по отношению к окружающей их среде. Однако, идиоморфное ограничение само по себе, без признаков метасоматического происхождения, не может определять метакристаллы. Нужно также иметь в виду, что многие минералы, главным образом в гидротермальных месторождениях, образуют несколько генераций, одни из которых развиты в форме метакристаллов, другие — образуют идиоморфные кристаллы, возникшие путем кристаллизации из раствора. Ранние идиоморфные кристаллы отличаются от метакристаллов тем, что бывают часто раздроблены и замещены более поздними минералами. Если сравнивать кристаллы нескольких генераций одного и того же минерала, то метакристаллы обычно бывают меньших размеров, чем нормальные кристаллы. Размеры метакристаллов, однако, далеко не являются характерным признаком, потому что были описаны как метакристаллы значительных размеров (Bernard 1963), так и наоборот — весьма незначительных. Что касается кристаллических форм, то Грубенманн и Ниггли (1933) указали, что в ограничении кристаллов в метаморфических породах преобладают простые формы. У типичных метакристаллов в гидротермальных месторождениях в общем это явление пока нельзя подтвердить, так как в этом направлении метакристаллы не были изучены. Однако мне кажется, что и здесь этот постулат будет иметь место, так как, например, метакристаллы пирита отличаются большой простотой. В связи с этим следует отметить статью Йогана и Гака (Johan - Hak 1963) и Кутины (Kutina 1963), которые на примере метакристаллов кварца в сфалерите и сидерите показали, что спайность или особенность ориентировки кристаллической решетки замещенного минерала могут оказать влияние на форму метакристаллов и появление необычных углов между их гранями. Присутствие таких узлов между гранями может тогда служить характерным признаком определения метакристаллов.

Другим важным признаком метакристаллов является наличие в них включений окружающих минералов. Эти включения представляют собой остатки замещаемого минерала, захваченные растущим метакристаллом, и характеризуются тем, что их оптическая ориентировка часто одинакова с ориентировкой минералов, окружающих метакристалл. Никитин (1955) указал еще на одну интересную особенность этих включений, заключающуюся в том, что они бывают ограничены гранями окружающего их минерала. Нужно, однако, подчеркнуть, что включения в кристаллах часто могут возникать в результате замещения ранних идиоморфных кристаллов более поздними минералами. Очень важной для истолкования включений в метакристаллах является статья

Кутины (Kutina 1963), где описан случай трехкратного селективного замещения этих включений с возникновением „первичных границ второй степени“ (по терминологии Кутины — Kutina 1956). Так, согласно этому случаю, может произойти многократное замещение как внешней среды, так и включений, без нарушений метакристаллов. Описанный Кутиной случай демонстрирует сложность интерпретации включений в метакристаллах.

Интересные примеры избирательного замещения минералов, содержащих продукты распада твердых растворов, описал Генкин (1963). Возникающие метакристаллы избирательно замещают только одну фазу распада твердого вещества, в то время как другая образует включения в метакристалле, которые сохраняют первоначальную структуру агрегата. Этот тип включений очень важен для определения метакристаллов.

Третьим специфическим признаком метакристаллов является их частое несовершенное развитие, например, в форме скелетных кристаллов или недоразвитых кристаллических индивидов. Такие скелетные формы метакристаллов часто, однако, ничем не отличаются от скелетных кристаллов, не возникших метасоматическим путем. Недоразвитые и скелетные метакристаллы находятся часто совместно с развитыми. Возникновение недоразвитых метакристаллов бывает вызвано в некоторых случаях наличием включений других минералов в первичной среде, которые при образовании метакристаллов мешают совершенному развитию. Недоразвитые метакристаллы встречаются, однако, очень часто и в мономинеральных агрегатах, что может быть вызвано как анизотропией этих агрегатов, так и их негомогенным химизмом.

Четвертым и, на мой взгляд, важнейшим характерным признаком метакристаллов является их пространственное распределение в минеральных агрегатах, отражающее пути проникновения растворов, из которых образовались метакристаллы. Там, где находим жилки, ведущие из кристалла, которые, собственно говоря, представляют подводящие пути рудоносных растворов, можно не сомневаться, что имеем дело с метакристаллом. Не менее важным является и расположение метакристаллов на границах зерен моно- или полиминерального агрегата. Возникновение метакристаллов протекало под влиянием различного проникновения растворов в анизотропной первичной среде. В связи с этим встречаются метакристаллы, расположенные в виде цепочек, ориентированных главным образом в направлении спайности минерала. Как пример можно привести метакристаллы кварца и карбоната, расположенные по плоскостям спайности галенита, описанные Мозговой (1959). Интересен также пример ориентировки вытянутых метакристаллов кварца вдоль двойниковых швов сфалерита, описанный Читаевой (1960).

Остается упомянуть о некоторых особенностях метакристаллов, которые только дополняют ранее описанные основные признаки. Одним из них является различие внутреннего строения кристаллов метасоматического происхождения и кристаллов, возникающих иными путями. Переляев (1963) путем электро-

литического травления и с помощью электронного микроскопа обнаружил, что в строении пиритовых зерен метасоматического происхождения принимают участие так называемые блоки и субблоки правильной формы и небольших размеров. Пиритовые зерна иного происхождения имеют блоки или субблоки больших размеров и неправильных форм. Не менее интересными являются данные Иванова и Праховой (1963) о микротвердости метакристаллов. Вышеуказанные авторы при изучении пиритовых зерен различного происхождения колчеданных месторождений Урала обнаружили, что метакристаллы пирита, в отличие от кристаллов или зерен иного происхождения, характеризуются не только отсутствием или специфичностью скрытого зонального строения, но и более высокой твердостью. В связи с этим микротвердость кристаллов они принимают за возможный характерный признак отличия метакристаллов.

Примеры, приведенные в статьях Переляева и Иванова и Праховой, несомненно дополняют сведения о свойствах метакристаллов. В отдельных случаях изучения определенного комплекса месторождений или отдельного минерала эти данные являются бесспорным вкладом, а также приносят много нового в методику изучения метакристаллов. Однако, на мой взгляд, эти свойства еще настолько не изучены, чтобы можно было их обобщить и принимать за характерные признаки, определяющие метакристаллы.

В заключение относительно вопроса распознавания метакристаллов нужно подчеркнуть, что ни один из перечисленных критериев сам по себе однозначно не может определять метакристалл. Необходимо изучать взаимоотношения всех минералов, так как метакристаллы во многих случаях трудно отличить от кристаллов, корродированных более поздними минералами.

Изучение механизма образования метакристаллов

Хотя вопросы, связанные с определением метакристаллов, разработаны довольно глубоко, и упомянутые критерии позволяют часто довольно точно обнаружить наличие метакристаллов, механизм их образования все еще не совсем ясен. Это связано также с тем, что до сих пор все еще недостаточно выяснены некоторые принципиальные вопросы отложения минералов из рудонесных растворов, перенос металлов растворами и метасоматические процессы. Рост метакристаллов является несомненно результатом взаимодействия растворов, протекающих по границам зерен минеральных агрегатов, направлениям спайности или трещинкам и каналам незначительных размеров, с твердыми минералами или горными породами. Поэтому значительную роль играет степень нарушенности минеральных агрегатов и горных пород, через которые проникают растворы. Весьма важным является также химизм этих растворов и химизм первичной среды, так как происходит их взаимодействие, т.е. растворение одних компонентов и осаждение других. Я предполагаю, что

эти реакции в большинстве случаев протекают при воздействии истинных растворов без изменения общего объема минерального агрегата. Исследование особенностей образования метакристаллов позволяет в ряде случаев судить о химизме растворов, из которых они возникали. Так, например, при образовании метакристаллов кварца в сульфидах можно предполагать перенос массы SiO_2 в щелочных растворах, а, следовательно, и воздействие этих растворов на сульфиды различного состава. Важную роль при образовании метакристаллов играет и различие в растворимости разных сульфидов, как на это указали Бетехтин и др. (1959), Мозгова (1959), Генкин (1963). На этот важный фактор указал также в своей статье Бонев (Bonев 1963), выделивший на изученном им месторождении ряд относительных растворимостей минералов. Ясным подтверждением избирательного замещения в результате различной растворимости первичных минералов может служить пример недоразвитых кристаллов кварца в сфалерите и совершенно развитых метакристаллов того же минерала в халькопирите, описанный Генкиным (1958). Важным фактором, определяющим образование метакристаллов, является также структурный фактор. Этой проблемы касаются в своих работах Йоган и Гак (Johan — Hak 1963), которые так же, как и Кутина (Kutina 1963), предполагают, что образование метакристаллов протекает тем легче, чем ближе углы граней первичного и метасоматического минералов. Они подтверждают это примером избирательного образования метакристаллов кварца в сфалерите по отношению к галениту и метакристаллов кварца в сидерите. Кутина (Kutina 1963) на примере метакристаллов кварца в сидерите указал на принцип преимущественной проницаемости в анизотропной среде мономинеральных агрегатов и на важность ориентировки отдельных зерен по отношению к направлению проникновения метасоматических растворов.

При образовании метакристаллов, бесспорно, нужно учитывать и энергию кристаллической решетки различных минералов, ибо одни минералы обладают склонностью образовывать метакристаллы, в то время как другие ее не имеют вообще или имеют очень редко. Это явление обычно истолковывается как проявление различной кристаллизационной способности отдельных минералов (Lindgren 1933). В связи с этим следует еще упомянуть о возникновении идиоморфно ограниченных кристаллов, образующихся в вязкой или гелеобразной среде. Образование самых разнообразных кристаллов в такой среде подтверждено экспериментально Мокиевским и Семенюком (1952). При отложении гелей, их синерезисе и перекристаллизации также может происходить образование идиоморфно ограниченных кристаллов одной фазы в другой. Бетехтин (1953) также обратил внимание на то, что у сложных смешанных гелей последовательность кристаллизации отдельных составляющих обусловлена их кристаллизационной способностью. Следовательно, при изучении парагенезисов, для которых имеем реальные критерии, свидетельствующие о возникновении их из коллоидных растворов, нужно иметь в виду, что относительный возраст от-

дельных минералов у перекристаллизованных колломорфных агрегатов определяет лишь последовательность перекристаллизации и не определяет последовательность коагуляции гелей. Возникает вопрос — можно ли кристаллы, возникающие таким путем, принимать за метакристаллы, ибо с такими случаями при изучении рудных месторождений часто встречаемся. Как результат этих процессов можно считать, например, некоторые месторождения игольчатых кристаллов небольших размеров антимонита, сульфосолей свинца и сурьмы или пластинчатых кристаллов гематита в кварце. Если обозначим эти идиоморфные кристаллы за метакристаллы, нужно иметь в виду, что их возникновение является более или менее отличным от типичных метакристаллов, возникающих метасоматически в твердой среде.

Заключение

В заключение, при обобщении всей проблемы метакристаллов можно констатировать, что существует достаточное число надежных критериев для их определения. Для точного определения метакристаллов нужно, однако, комбинировать все упомянутые критерии и, главным образом, изучать взаимоотношения всех минералов, образующих данный парагенезис. С другой стороны, механизм образования метакристаллов пока объяснен еще недостаточно. Это связано с тем, что при образовании метакристаллов существуют сложные фазовые системы и имеет место влияние как химизма первичной среды, так и метасоматических растворов. Часто происходит избирательное замещение и принцип преимущественной проницаемости в анизотропной среде.

Учитывая современное состояние познаний, в дальнейшем следовало бы производить изучение метакристаллов экспериментально. Необходимо также получить экспериментальные данные о растворимости разных сульфидов в растворах различного состава и сведения о механизме роста метакристаллов в твердой и гелеобразной среде. Само собой разумеется, что в дальнейшем следует углублять микроскопическое изучение и производить также статистическую оценку ориентировки метакристаллов по отношению к ориентировке замещенных зерен первичных минералов. Заслуживает внимания также экспериментальное исследование гелей и процессов их коагуляции, синерезис и перекристаллизация главным образом в многокомпонентных системах. Это исследование может принести важные сведения не только для изучения самих метакристаллов, но и для изучения последовательности отложения минералов или для правильного истолкования структур и текстур руд и их генезиса.

*Институт минерального сырья
Кутна Гора*

- Атанасов, А. Н. (1963): Метакристаллы из некоторых магматогенных месторождений Болгарии. — „Пробл. постмагм. рудообр.“ Дополн. том 74—81.
- Бетехтин, А. Г. (1953): О процессах формирования руд в жильных гидротермальных месторождениях. — Кн. „Основн. пробл. в учении о магматог. рудн. месрожд.“ Изд. АН СССР.
- Бетехтин, А. Г. - Генкин, А. Д. - Филимонова, А. А. - Шадлун, Т. Н. (1958): Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат, Москва.
- Бородин, Л. С. (1963): О критериях определения метакристаллов рудных и нерудных минералов. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 522—525.
- Вахрушев, В. А. (1960): Минералогия и генезис железных руд Белорецкого месторождения на Алтае. — Изд. Сиб. отд. Акад. наук СССР.
- Генкин, А. Д. (1958): О метакристаллах. — В кн. „Текстуры и структуры руд“ от Бетехтина А. Г. и др. Москва.
- Генкин, А. Д. (1963): Метакристаллы и избирательное замещение в рудах. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 526—532.
- Грубенманн, У. - Ниггли, П. (1933): Метаморфизм горных пород. Перев. с нем. Геолразведиздат. Москва.
- Иванов, В. В. (1960): О явлениях гипогенного замещения минералов в касситерит-сульфидных рудах. — Геол. рудн. месторожд. № 4.
- Иванов, С. Н. - Прахова, Е. В. (1963): Микротвердость как возможный признак отличия метакристаллов пирита от его зерен главного этапа оруденения в колчеданных месторождениях Урала. — „Пробл. постмагм. рудообр.“ Дополнительный том, 82—88.
- Мокиевский, В. А. - Семенюк, С. Н. (1952): Скелетный рост кристаллов в вязкой среде. — Зап. Всесоюзн. мин. общ., вып. 2.
- Мозгова, Н. Н. (1959): О замещении сульфидов поздними карбонатами и кварцем на месторождении „Верхний рудник“ (Тетюхе). — Геол. рудн. месторожд. № 1.
- Никитин, В. Д. (1955): Особенности процессов образования минералов при метасоматических явлениях. — Труды Федоровской научной сессии 1957 г. — Сб. „Кристаллография“ № 4, ЛГУ.
- (1959): Современное состояние учения о процессах и условиях формирования пегматитов. — Зап. Ленингр. горн. инст. 10.
- Переляев, А. П. (1963): Некоторые особенности внутреннего строения зерен пирита гидротермального происхождения. — Сб. „Пробл. постмагм. рудообр.“ 1, 543—547.
- Читаева, Н. А. (1960): О замещении кварцем сульфидных руд в Ново-Покровском месторождении. — Геол. рудн. месторожд. № 6.
- Bastin, E. S. et al. (1931): Criteria of age relations of ore minerals. — *Econ. Geol.* 26, 562.
- (1950): Interpretation of ore textures. — *Geol. Soc. Amer. Mem.* 45.
- Bernard, J. H. (1963): The formation of barite metacrysts in the siderite vein filling from the ore veins of the Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Czechoslovakia. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 513—516.
- Bonev, P. (1963): Criteria for the determination of the metasomatic nature of idiomorphic crystals in the Bakadzhik copper-lead-zinc deposit, in the district of Jambol (Bulgaria). — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 517—521.
- Edwards, A. B. (1947): Textures of ore minerals and their significance. — *Australian Inst. Min. Metallurgy.* Melbourne.
- Johan, Z. - Hak, J. (1963): Über den Mechanismus der Entstehung von Quarzmetakristallen im Sphalerit. — *Probl. Postmagm. Dep.* 1, 533—535.
- Kutina, J. (1956): „Fossile Grenzen“, wichtige Erscheinung beim erzmikroskopischen Studium des relativen Alters von Mineralien in Anschliffen. — *Chemie d. Erde* 18, 1.

- Kutina, J. (1963): A case of threefold selective replacement with taking over of metacrysts the from replaced mineral. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 567—571.
- Kutina, J. - Sedláčková, J. (1961): The role of replacement in the origin of some cockade textures. — *Econ. Geol.* 56, 149—176.
- Lane, A. C. (1903): Studies of the grain of igneous intrusives. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 14, 385.
- Lindgren, W. (1933): *Mineral deposits*. New York-London.
- Ramdohr, P. (1960): *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*. Berlin.
- Schwartz, G. M. (1951): Classification and definitions of textures and mineral structures in ores. — *Econ. Geol.* 46, 578.
- Žák, L. (1963): Topaz metacrysts from the deposit of Krupka (north western Bohemia). — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 548—551.

**МЕТАКРИСТАЛЛЫ ИЗ НЕКОТОРЫХ МАГМАТОГЕННЫХ
РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОЛГАРИИ**

А. Н. АТАНАСОВ, БОЛГАРИЯ

**METACRYSTS FROM SOME MAGMATOGENOUS ORE
DEPOSITS IN BULGARIA**

A. N. ATANASOV, BULGARIA

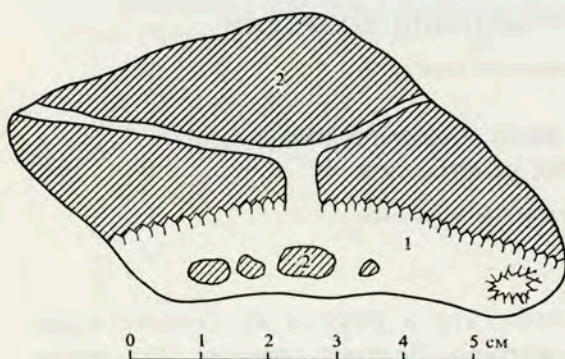
Метакристаллы кварца, гематита и пирита из полиметаллического месторождения Маджарово. Полиметаллическое месторождение Маджарово (Восточные Родопы) относится к классу гидротермальных месторождений жильного типа. Оно формировалось на небольшой глубине от земной поверхности при средне- и низкотемпературных условиях. Рудообразовательные процессы имели прерывистый характер и связаны с проявлениями семи стадий минерализации.

Сульфидные руды III стадии минерализации, сложенные галенитом, сфалеритом, халькопиритом, гематитом, вюртцитом, кварцем и др., цементируются минеральной ассоциацией IV стадии, представленной кварцем, гидрослюдистым минералом, гематитом и сульфидами свинца, цинка, меди и железа. На фиг. 1 показано пересечение галенита III стадии прожилком кварца IV стадии минерализации. С первого взгляда складывается впечатление, что кварц, характеризующийся гребенчатым строением и автоморфностью его кристаллов, как будто образовался в друзовой пустоте, которая впоследствии была заполнена галенитом. Аналогичная картина наблюдается и на фиг. 1 (прил. I), где кристаллы кварца ориентированы головками в сторону цементированного ими галенита III стадии минерализации.

Микроскопическим изучением полированных шлифов из материалов, показанных на фиг. 1 и 1 (прил. I) было установлено, что кварц IV стадии минерализации образует автоморфные кристаллы, расположенные на границе между зернами галенита или по трещинам спайности (фиг. 2). Местами кварц содержит включения галенита. Автоморфные кристаллы кварца встречаются также в халькопирите и сфалерите III стадии минерализации. Описываемые соотношения кварца IV стадии и сульфидов III стадии минерализации свиде-

тельствуют о том, что образование автоморфных кристаллов кварца является результатом замещения сульфидов.

Почти все стадии минерализации в месторождении Маджарово сопровождаются образованием гематита в ассоциации с кварцем и сульфидами. Гематит обычно приурочен к боковым частям кварцево-сульфидных прожилков или находится во вмещающих породах (трахиандезитах) непосредственно на контакте прожилков. Гематит представлен в виде автоморфных и гипидиоморфных пластинчатых зерен (фиг. 3), сосредоточенных преимущественно в основной массе пород или среди измененных темноокрашенных породо-образующих минералов (пироксена и биотита). В порфировых выделениях полевых шпатов гематит не содержится (фиг. 4). В данном случае гематит образовался метасоматическим путем за счет железо-



Фиг. 1. Прожилки кварца гребенчатого строения (1) в галените (2). Зарисовка образца

содержащих породообразующих минералов при взаимодействии их с постмагматическими рудоносными растворами.

В районе месторождения Маджарово распространены также небольшие гидротермальные рудопроявления марганца. Они часто ассоциируют с кварцево-гематитовыми образованиями типа цинопела. Последние местами встречаются в виде обломков, которые впоследствии цементированы сульфидами полиметаллических рудоносных жил. Микроскопическим изучением шлифов из этих обломков наряду с гематитом было обнаружено и присутствие автоморфных кристаллов пирита, около которых наблюдаются ореолы без гематита (фиг. 5). Образование пирита в описываемом случае связано, очевидно, с процессами замещения кварца и гематита во время проявления полиметаллических стадий минерализации в редуционных условиях, обусловленных привнесением сероводорода гидротермальными растворами.

Метакристаллы пирита из колчеданных руд месторождения Елшица. Колчеданные медно-пиритовые руды месторождения Елшица (Средна Гора) образовались в результате гидротермально-метасоматических процессов, проявившихся среди сильно дислоцированных и пропилитизированных эффузивных пород. Основная масса пирита из руд более ранних стадий минерализации характеризуется мелкозернистым строением и присутствием реликтов колломорфных пиритовых агрегатов. После интенсивного тектонического дробления пирит был местами цементирован густой сетью прожил-

ков плотного мелкозернистого кварца. Вдоль некоторых трещин дробления наряду с кварцем наблюдается пирит второй генерации в виде групп хорошо развитых пентагон-додекаэдрических кристаллов размером до 5 мм (фиг. 6). При разламывании образцов, в местах образования пиритовых кристаллов вскрываются их негативные отпечатки, которые полностью соответствуют форме и размерам выбитых кристаллических индивидуумов пирита. Приведенные данные свидетельствуют о том, что рост кристаллов пирита второй генерации осуществлялся не в свободном пространстве, а в результате метасоматического замещения сильно смятой пиритовой массы мелкозернистого строения крупнокристаллическим пиритом. Замещение произошло в период проникновения более поздних гидротерм по трещинам раздробленных пиритовых руд.

Метакристаллы арсенопирита из месторождения Чипровцы. В районе месторождения Чипровцы (Западная Стара Планина) представлены два типа рудных образований — скарново-магнетитовые и полиметаллические с сидеритом гидротермально-метасоматического происхождения. В магнетите и сидерите часто встречаются единичные вкрапленники и тонкие прожилки арсенопирита. Под микроскопом видно, что вкрапленный арсенопирит представлен автоморфными кристаллами с ромбической или прямоугольной формой их сечений. Прожилки тоже состоят из автоморфных кристаллов, ориентированных длинной стороной отдельных индивидуумов параллельно плоскостям скольжения, вдоль которых они образовались (фиг. 7). Иногда арсенопирит встречается в виде скелетообразных кристаллов в магнетите (фиг. 8). В таких случаях арсенопирит содержит включения магнетита.

Линейное расположение выделений арсенопирита, скелетообразная форма его кристаллов и присутствие в них реликтов магнетита, как указывает и Димитров, являются критериями метасоматического происхождения кристаллов описанного арсенопирита.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что хорошо развитые автоморфные кристаллы рудообразующих минералов могут образоваться в результате замещения ими ранее выделившихся минералов. Кроме того, в химический состав метакристаллов иногда входят некоторые из элементов замещаемой минеральной среды.

*Софийский государственный университет
Кафедра полезных ископаемых
София*

1. Обломок галенита (1), цементированный кварцем (2) с гидрослюдистым минералом (3). Неполированный штуф. Натур. вел.

2. Автоморфные кристаллы кварца (серое) в галените (белое). В левой верхней части снимка видно огибание галенита около кварца. Полированный шлиф. $\times 60$.

3. Пластинчатые кристаллы гематита (светло-серое) в основной массе трахиандезитовых пород (черное). Белое — пирит. Полированный шлиф. $\times 300$.

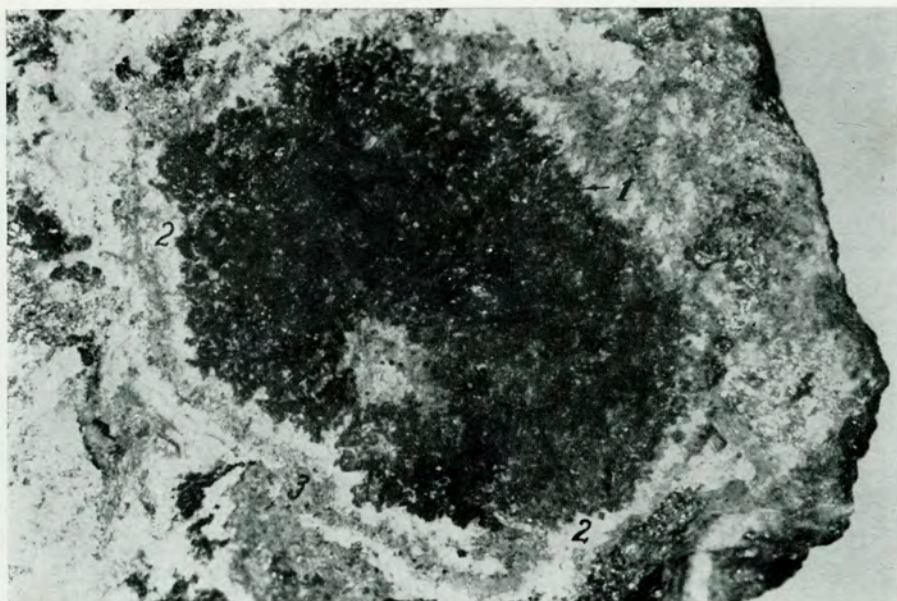
4. Гематит (черное) в основной массе трахиандезитовых пород. Белое — порфиновые выделения породообразующих плагиоклазов. Прозрачный шлиф. $\times 60$.

5. Кристаллы пирита (черные многоугольники) в кварце (белое). Черный фон — кварц, густо импрегнированный гематитом. Прозрачный шлиф. $\times 150$.

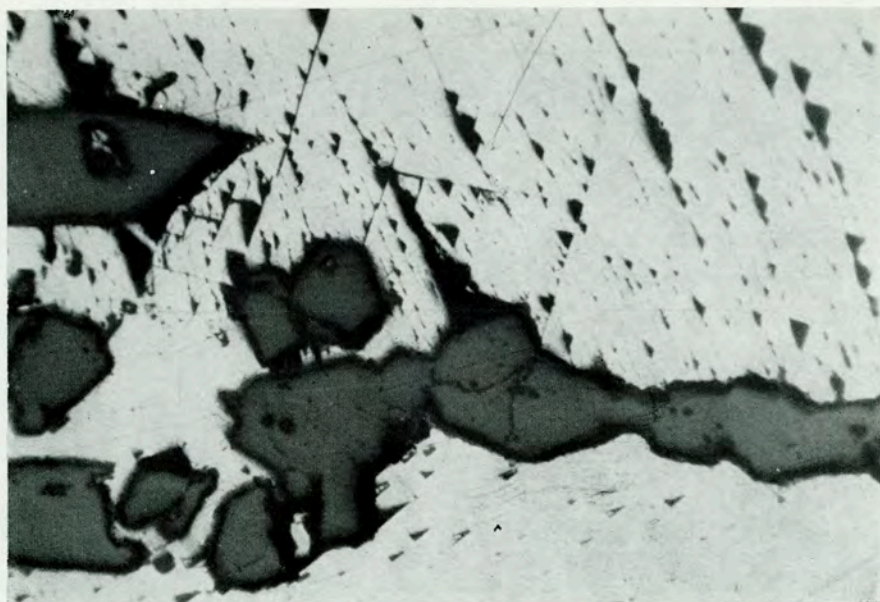
6. Кристаллы пирита в мелкозернистой пиритовой массе. $\times 2$.

7. Автоморфные кристаллы арсенопирита (белое) в сидерите (серое). Полированный шлиф. $\times 80$.

8. Скелетообразный кристалл арсенопирита (белое) в магнетите (серое). Арсенопирит содержит включения магнетита. Полированный шлиф. $\times 300$.



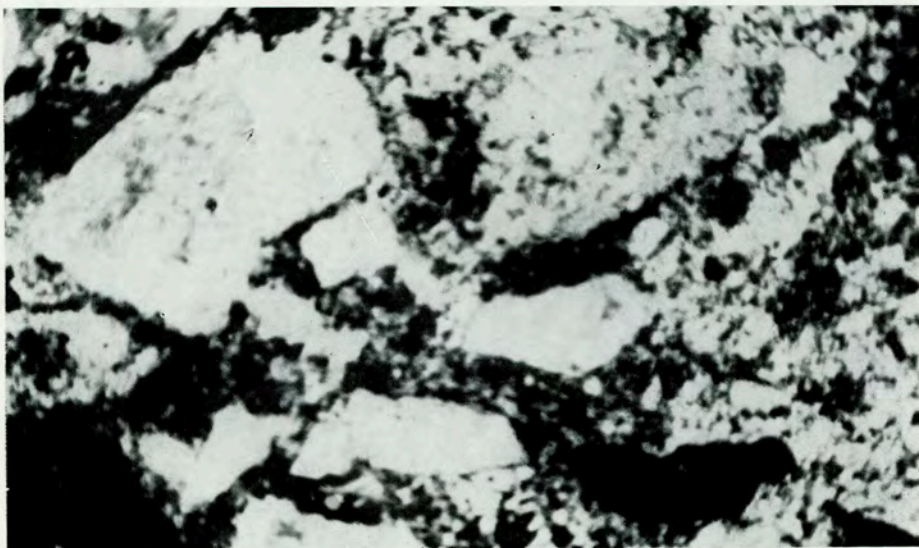
1



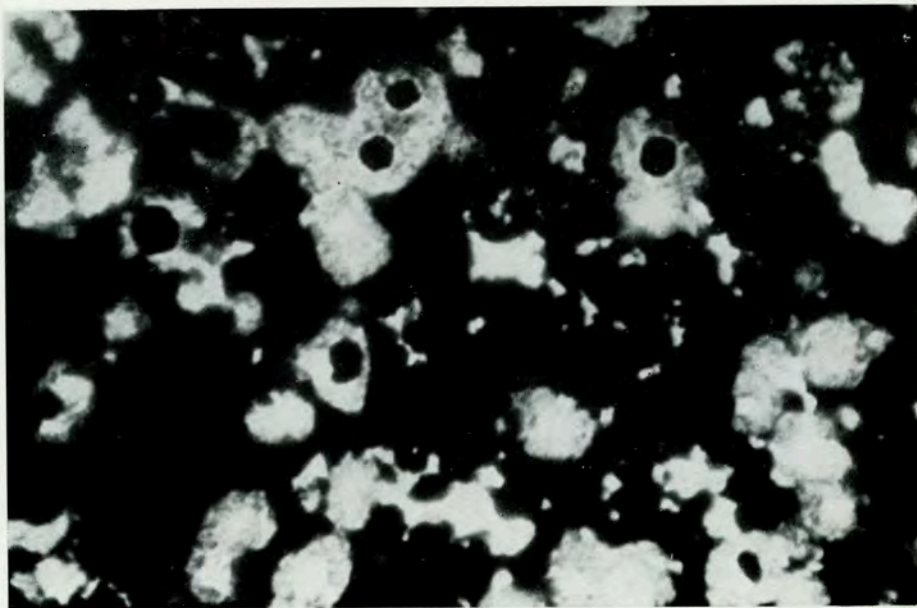
2



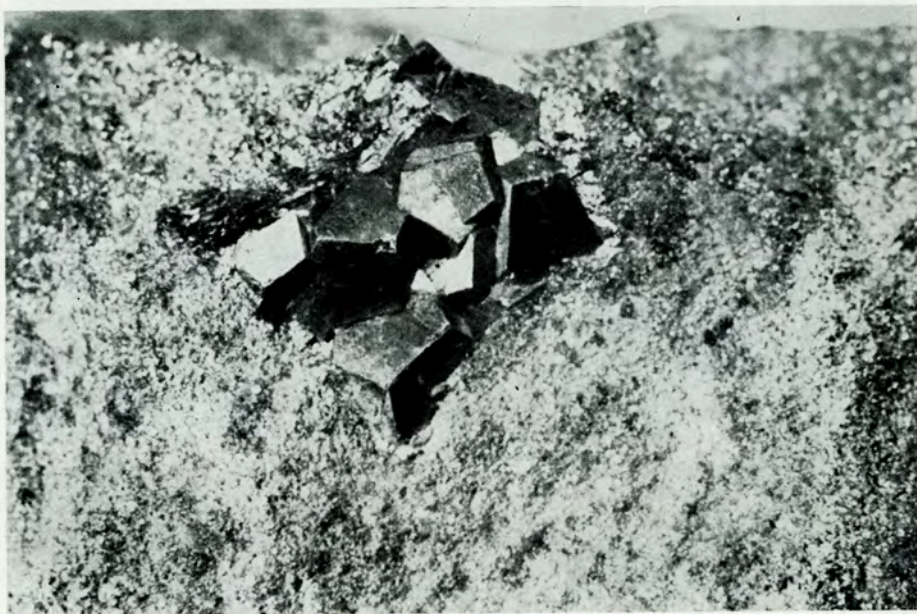
3



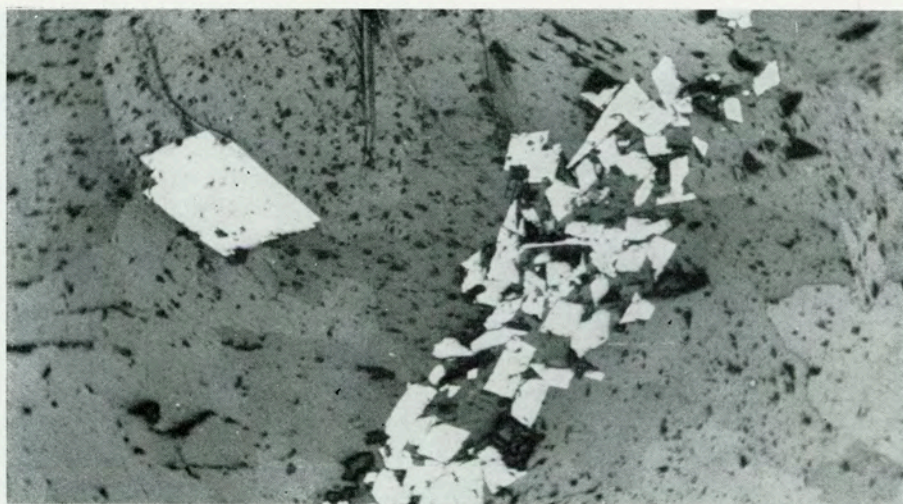
4



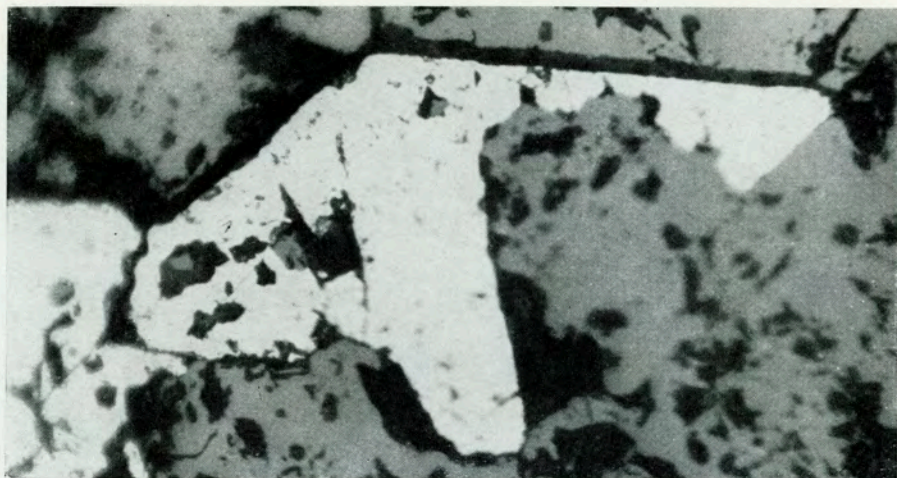
5



6



7



8

О ЗНАЧЕНИИ МЕТАКРИСТАЛЛОВ В УСТАНОВЛЕНИИ ВРЕМЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛАТИНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

А. Д. ГЕНКИН, СССР¹

THE IMPORTANCE OF METACRYSTS IN DETERMINING THE TIME OF THE ORIGIN OF PLATINUM MINERALIZATION

A. D. GENKIN, U.S.S.R.

Вопрос о метакристаллах не случайно был включен в программу этой Конференции. Повышенный интерес к ним определяется прежде всего возросшим вниманием к процессам и явлениям метасоматоза в рудообразовании, более углубленным исследованием этих процессов, а также большим значением метакристаллов для установления последовательности образования минералов в рудах.

В обобщающем реферате Гака хорошо суммированы признаки метакристаллов, описанные в работах Никитина (1955 и др.), в монографии „Текстуры и структуры руд“ под редакцией Бетехтина (1958), статьях Кутины (Kutina и др. 1961) и других авторов.

В своем выступлении мне хотелось бы подчеркнуть то особенно большое значение, которое распознавание метакристаллов имеет для минералов, встречающихся в рудах преимущественно в виде хорошо образованных кристаллов. Многие из них, как показывают детальные исследования, являются метакристаллами и отнесение их к ранним образованиям лишь на основании их формы может привести к ошибочным заключениям о процессе рудообразования. Так как большая часть этих минералов содержит важные в промышленном отношении металлы, то правильное решение этого вопроса имеет и существенное практическое значение. Остановлюсь на нескольких примерах.

В платиновых месторождениях, связанных с хромитами (уральский тип), и в дунитовых трубках (бушвельдский тип) кристаллизация платиновых минералов происходит в поздние моменты. В Уральских месторождениях Бетехтин (1935) установил, что платина выделяется позже хромита, иногда образуя среди его агрегатов метакристаллы (рис. 1). Для дунитовых трубок Бушвельда поздняя кристаллизация разнообразных платиновых минералов хорошо показана Штумпфлем (Stumpf 1961, 1962).

В медно-никелевых рудах Норильского месторождения минералы платиновой группы встречаются весьма часто в виде хорошо образованных зерен

¹ Зачитано на заседании.

среди сульфидов (пирротина, халькопирита, пентландита), слагающих жилкообразные рудные тела или вкрапленные выделения в габбро-диабазы. Изучение формы и возрастных взаимоотношений платиновых минералов с сульфидами совершенно определенно показывает, что они возникают позже заключающих их сульфидов, хотя нередко встречаются в виде кристаллов с правильными ограничениями. Для таких кристаллов весьма типичны скелетные формы и неравномерное, часто ступенчатое развитие отдельных граней (рис. 2). Характерной особенностью их является также постоянное присутствие включений окружающих минералов (халькопирита, кубанита, пирротина, пентландита), нередко обладающих одинаковой оптической ориентировкой с окружающими минералами. Особенно показательно присутствие наряду с кристаллическими зернами, типичных прожилков платиновых минералов, рассекающих сульфиды (рис. 3). Отличительной чертой этих прожилков являются ступенчатые ограничения, обусловленные ростом небольших кристалликов платиновых минералов в окружающие сульфиды. Местами такие прожилки платиновых минералов рассекаются прожилками магнетита поздней генерации. Эти данные позволяют принимать кристаллические зерна платиновых минералов за метакристаллы. Распределение их среди сульфидов также подтверждает этот вывод. Скопления зерен платиновых минералов чаще всего встречаются среди пентландита, обладающего хорошо выраженной спайностью по (111), что, по-видимому, определяло его большую проницаемость для поздних растворов и в связи с этим более благоприятные условия роста метакристаллов платиновых минералов.

В виде метакристаллов присутствует в норильских рудах и недавно обнаруженный нами (Генкин - Звягинцев 1962) новый минерал висоцкит — сульфид палладия и никеля $(Pd, Ni)S$, образующийся совместно с миллеритом на месте пентландита при разложении последнего.

Позднее образование платиновых минералов устанавливается и в жилах Мончегорского медно-никелевого месторождения. Здесь в верхних окончатых некоторых пирротиновых жил, претерпевших воздействие остаточных растворов, сопровождавшееся гипогенным окислением пирротина и его превращением в магнетит, впервые были встречены соединения платины и палладия с теллуром и висмутом, представленные новыми минералами (рис. 4) — мончеитом $(Pt, Pd)(Te, Bi)_2$ и котульскитом $Pd(Te, Bi)_{1-2}$ и минералом сходным с майченеритом из месторождения Садбери, но отличающимся по составу $(Pd_{0,75}Pt_{0,25}BiTe)$ (Генкин - Журавлев - Е. М. Смирнова 1963). Хорошо образованные зерна этих минералов расположены в основном среди прожилкообразных выделений халькопирита, рассекающих мелкозернистый магнетит, возникший за счет замещения пирротина, но встречаются также и в реликтовых участках последнего в виде типичных метакристаллов (рис. 4).

Весьма примечательно, что такой редкий минерал как майченерит, встречается как в рудах Мончегорского месторождения, так и в рудах месторождения

Садбери. Этот факт несомненно свидетельствует о большом геохимическом сходстве родоначальных магм, с которыми связаны руды этих месторождений.

Условия нахождения платиновых минералов показывают, что в процессе образования медно-никелевых сульфидных руд платиновые металлы, теллур и некоторые другие металлы накапливаются в наиболее поздних сегаточных расплавах или растворах, из которых они кристаллизуются лишь при достижении определенной оптимальной концентрации. К выводу о концентрации ряда редких элементов в самые последние стадии рудообразования приходит и Тейлор в статье, опубликованной в сборнике Конференции том 1.

Весьма интересные данные о метакристаллах редкометальных минералов в пегматитах были получены Никитиным (1955). Убедительные доказательства метасоматического образования кристаллов перовскита в нефелинизированных пироксенитах приводятся Бородиным в ряде статей и в сборнике Конференции том 1. Выявление метакристаллов позволило установить в месторождениях этого типа позднее время образования редкометального и титанового оруденения.

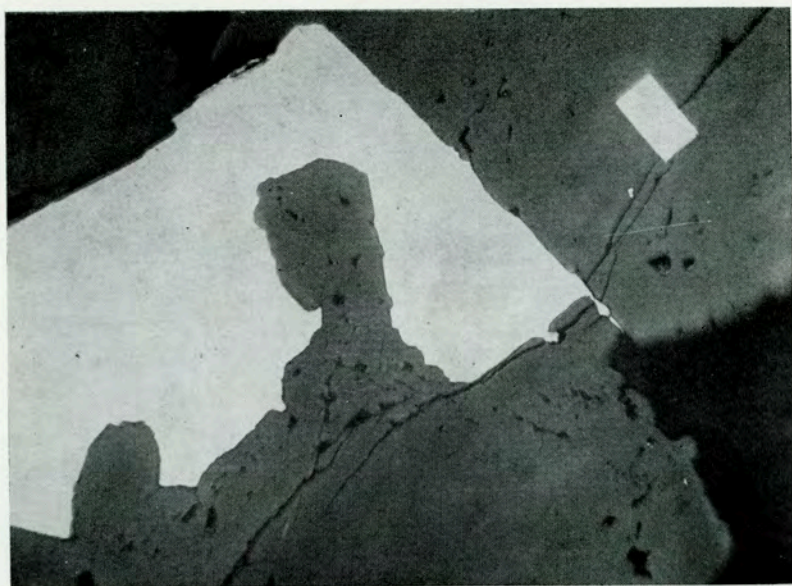
Таким образом приведенные примеры показывают большое значение установления метакристаллов для определения времени формирования оруденения различных металлов в рудных месторождениях.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР
Москва*

Литература

- Бетехтин, А. Г. (1935): Платина. Изд. Акад. наук СССР.
- Бетехтин, А. Г. - Генкин, А. Д. - Филимонова, А. А. - Шадлун, Т. Н. (1958): Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат.
- Генкин, А. Д. - Звягинцев, О. Е. (1962): Высоцкит — новый сульфид палладия и никеля. — Зап. Всес. минер. общ., № 6.
- Генкин, А. Д. - Журавлев, Н. Н. - Смирнова, Е. М. (1963): Мончеит и котульскит — новые минералы и состав майченерита. — Зап. Всес. минер. общ., № 1.
- Никитин, В. Д. (1955): Особенности процессов образования минералов при метасоматических явлениях. — Труды Федоровской научной сессии 1957 г., Сб. „Кристаллография“, № 4, ЛГУ.
- Kutina, J. - Sedláčková, J. (1961): The role of replacement in the origin of some cockade textures. — Econ. Geol. 56, 149—176.
- Stumpfl, E. F. (1961): Some new platinoid-rich minerals, identified with the electron microanalyser. — Miner. Mag. 32, 234.
- (1962): Some aspect of the genesis of platinum deposits. — Econ. Geol. 57, No. 4.

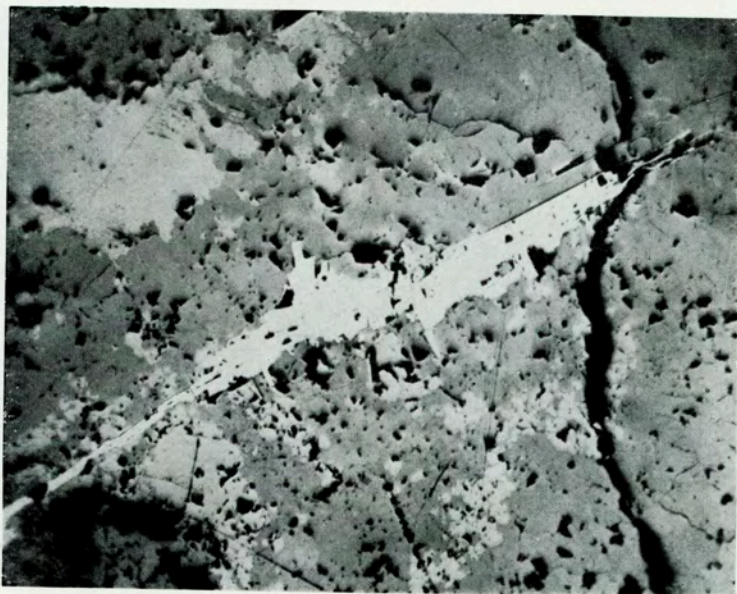
1. Самородная платина (*белое*) разедает хромит (*серое*) и образует в нем метакристалл (*правый верхний угол*). Полированный шлиф. 165 ×.
2. Метакристалл самородной платины (*белое*) среди пентландита (*серое*). Полированный шлиф. 40 ×.
3. Прожилки платиновых минералов (*белые*) среди пирротина (*серое*) и халькопирита (*светлосерое*). Полированный шлиф. 165 ×.
4. Метакристалл мончешита, котульскита и майченерита (*белое*) среди пирротина (*серое*). *Черное* — нерудные минералы. Полированный шлиф. 260 ×.



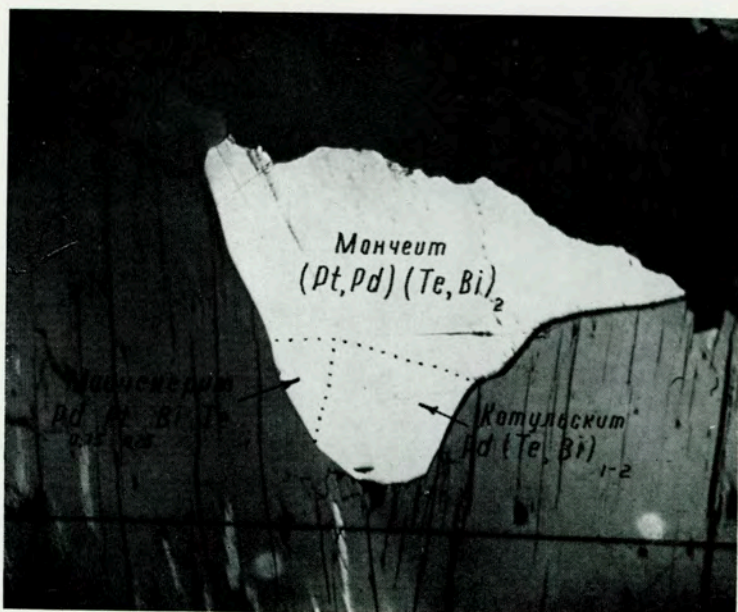
1



2



3



4

МИКРОТВЕРДОСТЬ КАК ВОЗМОЖНЫЙ ПРИЗНАК ОТЛИЧИЯ МЕТАКРИСТАЛЛОВ ПИРИТА ОТ ЕГО ЗЕРЕН ГЛАВНОГО ЭТАПА ОРУДЕНЕНИЯ В КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УРАЛА

С. Н. ИВАНОВ - Е. В. ПРАХОВА, СССР

MICRONHARDNESS AS A POSSIBLE CHARACTER OF DISTINCTION OF PYRITE
METACRYSTS FROM PYRITE GRAINS OF THE MAIN STAGE
OF MINERALIZATION IN THE PYRITE DEPOSITS OF THE URAL MTS.

S. N. IVANOV - E. V. PRAKHOVA, U.S.S.R.

Колчеданные месторождения Урала являются классическими представителями рудных месторождений, встречающихся во многих горных районах мира, сложенных геосинклинальными вулканическими породами. Колчеданные залежи, как самостоятельный тип (семейство) рудных месторождений характеризуются собственными геологическими чертами. Детальное изучение их рудных минералов и в частности метакристаллов представляет особый интерес.

Руды колчеданных месторождений в различных странах изучались многими видными минералогами такими, как Рамдор, Шнейдерхен. В СССР одними из первых их описали Замятин (1929) и Захаров (1927). Особенно ценный вклад внесли: Бетехтин (1941), Шадлун (1950), Вейц (1957) и другие. В настоящее время установлено, что в типичных колчеданных месторождениях преобладают сплошные массивные руды, сопровождающиеся асимметричным ореолом сульфидной вкрапленности, состоящей большей частью из кубиков пирита. Лишь в немногих месторождениях, характеризующихся преобладающим распространением колломорфных текстур и структур и залегающих в рассланцованных вулканогенных породах, вкрапленники сульфидов образованы не метакристаллами, а мелкозернистыми иногда колломорфными агрегатами. В этих случаях последние нередко образуют псевдоморфозы по другим минералам, обломкам пород и даже иногда по окаменелой фауне (Иванов - Курицина - Ходалевич 1960).

Изучение в аншлифах под микроскопом протравленных кристаллических зерен пирита массивных сплошных руд выявило в них очень резкую зональность роста (Иванов 1943, 1950, и другие). При этом было обнаружено, что в месторождениях с признаками более позднего метаморфизма, вызвавшего некоторую перекристаллизацию руд, зерна пирита содержат лишь неправильные фрагменты резко зонального строения, окруженные незональным (или со следами очень тонких зон роста) пиритом, который образует нередко

Таблица 1
Результаты измерений микротвердости

Место-рождения	№№ пп	Характер исследованного пирита	Приблизительный размер кристаллических зерен, в мм	Количество измерений	Средняя микротвердость	
					кг/мм ²	класс твердости
Учалинское	1	Глобулярные агрегаты	<0,001	15	530	5,65
	2	Кристаллические агрегаты	0,001—0,02	361	709—1013	6,2—7,1
	3	Незональные кристаллические зрена	0,02—0,25	91	1192—1525	7,5—8,05
	4	Зональные кристаллические зерна	0,2—0,4	596	1562	8,10
Дегтярское	5	Кристаллические зерна (зональные и незональные)	0,2—0,7	400	1754	8,35
Карабаш	6	Кристаллические зерна (зональные и незональные)	0,2—1,5	651	1784	8,45
	7	Зональные части кристаллических зерен	0,2—1,5	267	1766	8,40
	8	Незональные части зерен в зернах с зональной структурой	0,2—1,5	368	1859	8,55
Маукское	9	Крупнокристаллические зерна, преимущественно незональные	0,2—2,0	1831	1881	8,60
	10	Мелкокристаллические зерна, незональные	0,02—0,5	313	1909	8,65
	11	Метакристаллы	1,0—10,0	142	1982	8,80
	12	Метасоматический по пирротину	от тыс. до сотых долей мм	73	1434	7,90

Примечание: За исключением №№ 7 и 8 микротвердость дана для нетравленных зерен.

и самостоятельные зерна. Было также установлено, что метакристаллы во вмещающих сланцах не обладают резкой грубой зональностью и несут следы лишь очень тонких зон роста (зональность „второго рода“), эффектно огибающих многочисленные включения серицита, мешавшие развитию кристалла.

Массовые определения микротвердости (всего 5100 измерений) зерен пирита различных генераций, в том числе и метакристаллов производились по методике Пудовкиной (1957) на приборе ПМТ-3 отечественного производ-

ства, при цене деления барабанчика винтового окуляр-микрометра равной $0,31 \mu$. Все измерения сделаны при нагрузке 100 г и увеличении 487 раз. Наименьшая длина диагонали отпечатка алмазной пирамиды составляла $8,68 \mu$. Твердость каждого зерна, за исключением самых малых, измерялась несколькими вдавливаниями. При вычислении средних величин мы не исключали из подсчета аномальных замеров, поэтому вычисленные приемами вариационной статистики (Шаманский 1936), вероятные ошибки средних величин (0,4—1,5%) несколько больше действительных. Травление осуществлялось электрическим током в капле аммиачной воды, способом, описанным Ивановым (1950). Было установлено, что полированные зерна пирита после травления уменьшают свою микротвердость от 2 до 23%, видимо, вследствие растворения наклепа. Были исследованы следующие разновидности пирита.

1. Кристаллические зерна пирита с резко выраженным грубым зональным строением, составляющие основную массу серного колчедана очень многих месторождений (в табл. под № 4; № 7 и частично № 5). Обычно — это изометричные зерна размером 0,2—0,5 мм, плотно прилегающие друг к другу, или частично разобщенные прорастаниями халькопирита и сфалерита. В небольших количествах оба минерала, а также кварц, барит и др. отмечаются иногда в виде мелких включений в зернах пирита. Микротвердость этой главной для колчеданных месторождений разновидности пирита будучи постоянной в пределах каждого месторождения немного меняется при переходе от одного месторождения к другому. Так, для Учалинской колчеданной залежи она равна 1562 кг/мм^2 , Дегтярской — 1754 кг/мм^2 , а для Карабашской — 1784 кг/мм^2 .

2. Мелкие кристаллические зерна пирита, возникшие в результате раскристаллизации колломорфных образований. Эти зерна пирита (№ 3 в таблице) иногда обнаруживают ясную зональность, но в большинстве случаев, видимо, вследствие малых размеров зерен, зональность в них не выглаживается совсем или проявляется неотчетливо. Такого рода пирит широко распространен в месторождениях с колломорфными рудами (Сибай, отчасти Учалы и др.). Микротвердость этих зерен пирита зависит от их величины и для разных классов колеблется от 1192 до 1525 кг/мм^2 . Наибольшие зерна имеют микротвердость одинаковую с более крупными зональными зернами.

3. (а) Кристаллические зерна пирита, обладающие очень тонкими нередко неотчетливыми зонами роста и (б) совсем не несущие ясных следов зональности. К категории „а“ относятся кубики пирита размером 0,5—5 мм, реже крупнее, в боковых сланцах колчеданных залежей, а также некоторые порфиروبластические сравнительно крупные кристаллы пирита в колчеданной руде.

Зерна пирита, совсем не выявляющие зональность роста („б“) значительно распространены в месторождениях, сопровождающихся более высокотемпературными метаморфическими минералами — амфиболом, биотитом, альбитом (а в Маукском месторождении и гранатом) и (или) несущие ясные признаки

перекристаллизации и метаморфизма (Дегтярка). В обоих случаях в некоторых незональных зернах вытравливаются четко ограниченные резко зональные фрагменты — первоначального пирита, подвергшегося перекристаллизации. Измерение микротвердости как метакристаллов пирита из боковых пород и из колчеданной руды (в табл. под № 11), с одной стороны, так и незональных кристаллических зерен с зональными фрагментами или без них — с другой (в табл. под № 8, 9 и 10) показало близкую их микротвердость (1859 до 1880 кг/мм²). Микротвердость этих пиритов на 5–17% выше микротвердости резко зональных зерен.

4. Поздний пирит, развивающийся по пирротину. Этот пирит образует агрегаты с размерами кристаллических индивидов от тысячных до сотых долей мм. В колчеданных залежах он встречается очень редко, и обнаружил микротвердость (1434 кг/мм²), заметно отличающуюся от пирита других генераций.

Выводы

1. В относительно не сильно метаморфизованных месторождениях колчеданного типа метакристаллы пирита в боковых породах и рудах отличаются от основной массы зерен пирита сплошных руд не только отсутствием или своеобразием скрытой зональности роста, обилием включений, иногда морфологией, но и большей микротвердостью (Маукское месторождение).

2. Незональные части кристаллических зерен пирита, сохранивших зональные фрагменты, имеют близкую микротвердость с метакристаллами пирита во вмещающих сланцах и с порфиробластами этого минерала в основной массе руд Маукского месторождения. Они возникли в условиях, сильно отличающихся от условий образования основной массы зернистых и колломорфных колчеданных руд. Эти условия характеризовались большей устойчивостью (отсутствие резкой зональности роста) и, видимо, большей температурой (парагенезис с амфиболом и др.).

3. Кристаллические зерна пирита с резко зональным строением из Карабаша на 12,5% тверже аналогичных зерен из Учалов, в то время как зерна не обладающие резкой зональностью роста, имеют более постоянную микротвердость. По-видимому, это следует объяснить небольшими колебаниями индивидуальных условий при образовании месторождений и более однородной обстановкой их метаморфизма.

*Институт геологии Уральского
филиала АН СССР
Свердловск*

Литература

- Бетехтин, А. Г. (1941): Пирит. „Минералогия Урала“. Изд. Акад. наук СССР.
- Вейц, Б. И. (1957): Минералогия полиметаллических месторождений рудного Алтая, т. 1, Изд. Акад. наук Каз. ССР.
- Иванов, С. Н. (1943): Новые данные о генезисе колчеданных месторождений Среднего Урала. — Изд. Акад. наук СССР, Сер. геол. № 1.
- (1950): Изучение зон роста зерен пирита в колчеданных месторождениях Урала. — Записки Всесоюз. минер. общ. 2.
- Иванов, С. Н. - Курицина, Г. А. - Ходалевич, А. Н. (1960): Новые данные о генезисе колчеданных месторождений Урала. — Междунар. геол. конгресс, XXI сессия, докл. совет. геологов „Генетические проблемы руд“.
- Пудовкина, И. А. (1957): Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов. — Сб. „Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов“. Госгеолтехиздат.
- Шадлун, Т. Н. (1950): Особенности минералогического состава, структур и текстур руд некоторых колчеданных месторождений Урала. — Сб. „Колчеданные месторождения Урала“. Изд. Акад. наук СССР.
- Шаманский, Л. И. (1936): Математическая обработка разведочных материалов. ОНТИ.

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЗЕРЕН ПИРИТА РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

А. П. ПЕРЕЛЯЕВ, СССР¹

INNER STRUCTURE OF PYRITE GRAINS OF VARIOUS GENESIS

A. P. PERELYAEV, U.S.S.R.

В Институте геологии Уральского филиала Академии Наук СССР (г. Свердловск) проводятся опытные минераграфические и электронно-микроскопические исследования по изучению тонкого внутреннего строения рудных минералов. Уже имеются некоторые данные в отношении главного рудообразующего минерала сульфидных руд — пирита. Оказалось, что природа рудообразующих растворов, механизм роста зерен и другие генетические особенности минералообразования обуславливают внутреннее строение зерен и кристаллов пирита. Подмечены некоторые специфические особенности строения для различных типов месторождений.

Объектами исследований послужили зерна и кристаллы пирита, измеряемые чаще десятными долями, реже — целыми единицами миллиметра, входящие в состав сульфидных преимущественно пиритовых руд. Из образцов руд готовились безрельфные полированные шлифы. Последние подвергались электролитическому травлению (методом анодного растворения) сначала легкому, для установления границ зерен, а затем более интенсивному, с целью выявления у зерен их внутреннего строения. После этого травленные полированные поверхности изучались сначала в световом, а затем под электронным (методом реплик) микроскопами.

Указанным способом автором были изучены пиритовые руды различного происхождения — метасоматического, жильного, из колчеданных руд, изучен также пирит и марказит, образовавшийся в гипегренных условиях и, наконец, исследован пирит, полученный искусственным способом.

В результате проведенных исследований удалось установить, что зерна и кристаллы природного пирита имеют мозаичное (блоковое) строение, которое можно видеть в микроскопе в полированных шлифах после их травления. Исследователями устанавливается, что блоковое строение обнаруживается на произвольных сечениях зерен и кристаллов пирита и, вероятно, в зависимости от направления сечений будет меняться только форма блоков, а также несколько и их размеры, общая же картина блокового строения будет сохраняться.

¹ Зачитано на заседании.

Автором уже дано описание блокового строения для пирита метасоматического и жильного происхождения, а также и для пирита из колчеданных руд (сборник Конференции том 1), здесь же будет дополнительно описано и показано внутреннее строение для зерен пирита, полученного синтетическим путем, а также для пирита гипергенного происхождения.

Строение зерен искусственного пирита

Искусственный пирит был получен путем реакции при повышенной температуре и давлении между твердой фазой — железом, восстановленном из его окиси, и газообразной серой (окиси железа 1 часть, серы 2 части, хлористого аммония 3 части, всего 25 грамм, при температуре 420—450°, в течение 2,5 часа). Химический и рентгеноструктурный анализы подтвердили, что искусственный пирит полностью идентичен с природным пиритом. Микроскопическими же исследованиями удалось установить, что искусственный пирит сложен также блоками (прил. I). Как видно из фотографии, блоки здесь имеют вид мелких, 2—3 микрона в поперечнике, сосульковидных образований. Они более или менее одинаково ориентированы и расположены правильными рядами. Такая форма выделений обусловлена, по-видимому, условиями опыта — выделением пирита в верхних частях колбы и ее стенках, при возгоне газообразных продуктов. Ввиду малых размеров зерен искусственного пирита (до 0,5 мм) участие в их строении субблоков было установлено рентгенометрическими исследованиями. Юникову при этих исследованиях удалось подсчитать, что блоки мозаики в искусственном пирите (в нашем случае субблоки) имеют средние размеры 0,13 микрон. Это примерно те же размеры субблоков, что мы имели и для случая зерен пирита метасоматического происхождения.

Таким образом, строение искусственного пирита близко к строению пирита жильного и метасоматического происхождения, описанных ранее.

Строение дисульфидов железа (пирита и марказита) гипергенного происхождения

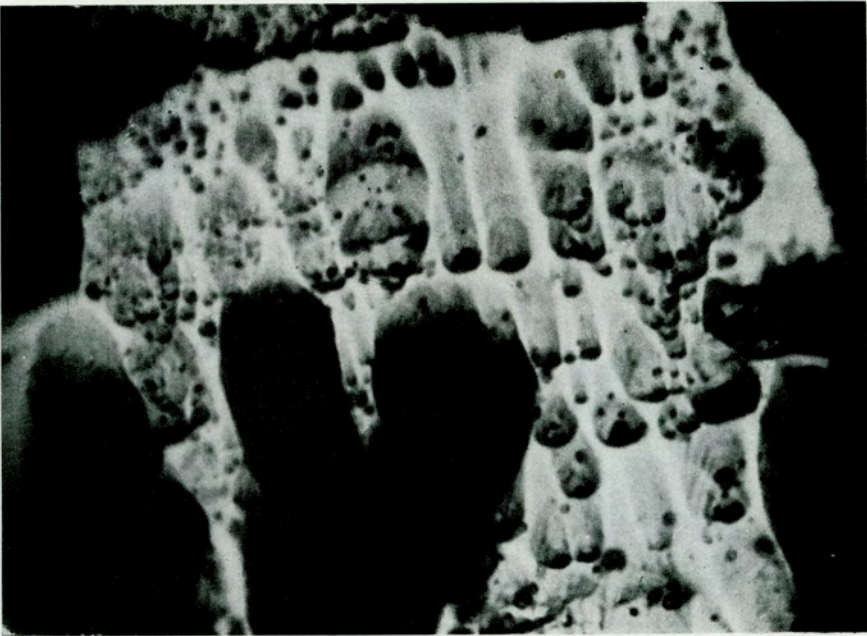
Пирит и марказит этой группы встречаются в зоне вторичного обогащения колчеданных месторождений, а также в осадочных горных породах. Пирит в этих условиях часто ассоциирует с марказитом и нередко при соответствующих условиях является его производным.

Изученные образцы дисульфидов железа из зоны цементации одного из колчеданных месторождений Урала представляют собой мелкие округлые стяжения размером в несколько миллиметров в поперечнике. Гипергенная природа их подтверждается геологическими условиями нахождения, минералогическими исследованиями, а также данными исследований изотопного

ная часть стяжений сложена марказитом, а периферическая — пиритом (прил. III, № 1, графа „а“). Это говорит о том, что первоначально, вероятно, образовался марказит, а пирит представляет собой результат последующего превращения марказита в пирит. Изучение тонкого внутреннего строения произведено отдельно для марказита и пирита — в графе под № 1 — для марказита, в графе под № 2 — для пирита (прил. III). Удалось установить, что марказит центральной части стяжений представлен агрегатом мелких, размером в десятые доли миллиметра, сферолитовых выделений марказита, радиально лучистого строения (прил. III, № 1, графа „б“). Эти округлые выделения сложены, в свою очередь, еще более мелкими, размером в тысячные доли миллиметра (5–8 микрон) округлыми, беспорядочно расположенными образованиями (прил. III, № 1, графа „в“). Электронно-микроскопические исследования последних показали, что и они представляют собой агрегат еще более мелких, размером 1–2 микрона, выделений марказита (прил. III, № 1, графа „г“). Данные наблюдения позволяют предположить, что эти мелкие составляющие марказита, очевидно, нельзя отнести к блоковым образованиям, так как они не представляют собой единого целого блока или зерна. Вероятнее всего, здесь, при гипергенных процессах, имеет место простое ориентированное слипание мелких выделений марказита без каких-либо процессов последующей перекристаллизации.


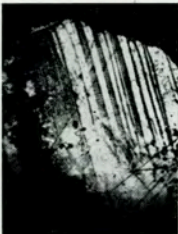
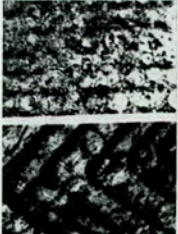
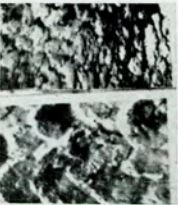
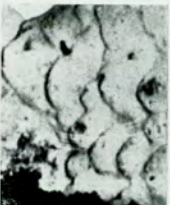



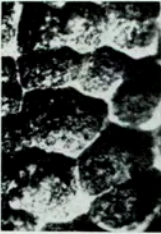
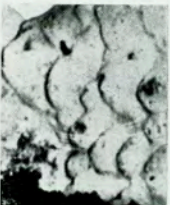








Другую картину можно наблюдать при изучении внутреннего строения пирита, образовавшегося за счет марказита. Здесь можно видеть, что округлые стяжения становятся крупнее, они срастаются друг с другом, кроме этого, наблюдается и их упорядоченность (они располагаются уже рядами; прил. III, № 2, графа „в“). Вероятно, процесс превращения марказита в пирит, проходящий в твердом состоянии, сопровождается перекристаллизацией с укрупнением зерна. В этом случае мы можем наблюдать и блоковое строение этих новообразований (прил. III, № 2, графа „г“).

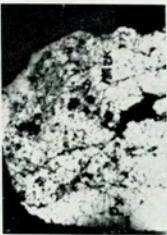
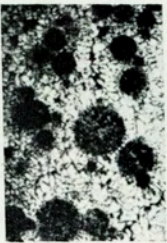

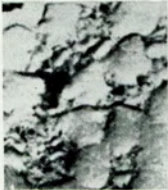


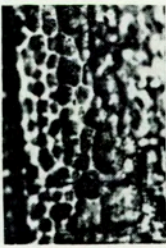

Автором также изучено несколько кристаллов пирита, имеющих вид октаэдров и кубов (и их комбинаций), из осадочных пород. По своему внутреннему строению эти кристаллы, подобно предыдущему случаю, неоднородны. Периферические зоны, представляющие собой участки кристалла, нередко имеют зональное упорядоченное строение (прил. II, № 1, графы „б“ и „в“), центральные же части кристалла обычно сохраняют реликты своего бывшего чаще радиально-лучистого сложения. Однако, несмотря на неоднородность структуры и состава кристаллов во всех случаях можно наблюдать при больших увеличениях, что пирит и марказит осадочного происхождения в своей основе сложен из мельчайших круглых образований, размером в десятые доли микрона, выделившихся около каких-то центров. Эти мелкие выделения, в одних случаях объединяются в более крупные, тоже округлые агрегаты (прил. II, № 1 и 2, графа „г“), в других же они оформляются в мелкие кубические кристаллики (прил. II, № 3, графы „в“ и „г“). Процесс оформления в кристаллики опять-таки начинается с периферии. В дальнейшем и эти кристаллики срастаются



1



	Под микроскопом в отраженном свете				Под электронным микроскопом	
	а а 10 X	б б 100 X	в в 1000 X	г г 5000 X		
1						
2						
3						

		Под микроскопом в отраженном свете				Под электронным микроскопом	
		а а 10 X	б б 100 X	в в 1000 X	г г 5000 X	1 5000 X	
1							
							
2							

состава серы в них. Минераграфические исследования показали, что центрально-параллельно друг с другом, образуя агрегаты пирита кубической формы (прил. II, № 3, графа „а“).

Таким образом, отличительной особенностью выделений дисульфидов железа, пирита и марказита гипергенного происхождения, является тонкозернистость и агрегатность их строения, обусловленная, вероятно, условиями их выделения. Эти образования сложены мельчайшими кристаллическими составляющими, размером в десятые и сотые доли микрона. После всеого выделения они претерпевают лишь процесс ориентированного слипания (преимущественно округлой формы), приводящий к их укрупнению. В случае же превращения марказита в пирит, что наблюдается довольно часто, полиморфные превращения связаны с перекристаллизацией в твердом состоянии с укрупнением зерна. Пирит такого происхождения строится только из одних блоков, подобно пириту, образовавшемуся в результате перекристаллизации коллоидных сульфидных масс (колчеданные руды).

Учитывая все сказанное о строении пирита (как в настоящем выступлении, так и в сборнике Конференции том I) можно видеть, что генетические особенности минералообразования отражаются на тонком внутреннем строении минералов и что изучение последнего позволяет получить важные дополнительные данные, касающиеся генезиса месторождения.

*Горно-геологический институт
Уральский филиал АН СССР
Свердловск*

Пояснения к приложениям I—III

Прил. I

1. Блоковое строение зерен искусственного пирита. Отраженный свет, 2500 ×.

Прил. II

Образец № 1. Графа „а“ — плоскость куба кристалла пирита (травленная) из соликамского калийного месторождения. Графа „б“ — зональное строение периферических частей среза плоскости куба. Графа „в“ (два снимка) — строение зон. Зоны построены из мелких округлых образований. Графа „г“ — мелкие округлые образования, в свою очередь, сложены еще из более мелких, тоже округлых стяжений.

Образец № 2. Графа „а“ — неориентированный срез кристалла пирита осадочного происхождения из глинистых сланцев Красноярского края (Сибирь). В центральной части среза — остатки марказита. В графах „б“ и „в“ видны более или менее правильно ограниченные многогранные образования (вероятно, результат ориентированного слипания). В графе „г“ — округлые агрегатные стяжения первичных мельчайших выделений дисульфидов железа.

Образец № 3. Пирит в виде куба, сложенный мелкими кубиками (графа „а“). У отдельных кубиков наблюдаются реликты марказита (графа „б“). Деление кубиков на еще более мелкие

кубики (графа „в“) наблюдается и в дальнейшем до размеров в десятые доли микрона (графа „г“). Здесь можно наблюдать, что первичные округлые выделения пирита (с центрами в середине), оформляются с периферии в мелкие кубики.

Прил. III

Образцы № 1 и 2 — дисульфиды железа гипергенного происхождения. № 1 — образец не травлен, № 2 — травлен. В графе „а“: в центре марказит, по периферии — пирит (для обоих образцов). В графе „б“: № 1 — строение марказита, № 2 — переходная зона от марказита (правая часть) к пириту. В графе „в“: № 1 — строение марказита (описание см. текст), № 2 — строение пирита (см. текст). В графе „г“: № 1 — мельчайшие составляющие марказита, № 2 — блоковое строение пирита.

Дискуссия *Discussion*

JARCHOVSKÝ T. (PRAGUE, CZECHOSLOVAKIA)

Contributions in the pre-Symposium Volume contain a review of criteria for distinguishing metacrysts of minerals. One of the most important features is distinct idiomorphism of the crystals of minerals.

It should be emphasized that this criterion is not specific and considered alone may not be correct. For example, it has been observed that idiomorphously bounded quartz crystallized into carbonates and sulphides in the vein filling. For correct conclusions one must distinguish here the corrosion of minerals (for instance, by quartz) from actual metasomatism. According to A. G. Betekhtin (1958, "Structures and Textures of Ores"), we cannot assume a metasomatic origin of all idiomorphously bounded quartz present in the vein filling on the basis of observed corrosion of some minerals by quartz. In my opinion, local corrosion between two minerals may occur also within one mineral period. In the course of simultaneous crystallization of two or more minerals in a multi-component system, each mineral may be corroded by any other due to a continuous change of physico-chemical conditions in the solution.

In order to solve the problem of the character of boundaries of transparent (non-opaque) minerals we should use thin sections more than has been done before, and polished thin sections in the case of more complicated structures. Many contributions in the pre-Symposium Volume were based on the study of polished sections, while the inner structure of barite (siderite, quartz, etc.) was not always correctly interpreted.

KUTINA J. (PRAGUE, CZECHOSLOVAKIA)

Comments on Corrosion. (Answer to T. Jarchovský). Although corrosion of grains of relatively older components (idiomorphically bounded or not) is not rare in nature, many cases designated in literature as caused by corrosion cannot be taken as proved. Without a careful microscopic examination based upon criteria other than the mere unevenness of outlines of grains, or the seemingly typical corrosion effects of some sides of idiomorphically bounded grains, it would not be correct to conclude that corrosion took place.

Imperfectness of the idiomorphic outlines resembling corrosion commonly originates, in case of some minerals, for instance during the course of replacement (imperfect metacrysts).

In monomineral aggregates of siderite from Příbram affected by selective replacement of quartz some phenomena resembling corrosion originated, for example, as a result of preferential development of quartz metacrysts in a distinct direction away from the uneven boundary of two grains, one of which was not replaced.

Let us discuss an aggregate of differently oriented siderite grains and assume that the solution from which quartz replacing siderite was deposited ascended along the boundary of grains A and B. It could be seen microscopically that siderite replaced preferentially grains of a distinct orientation in respect of the path along which the solution was ascending. It was shown by the author's experiments that the speed of dissolution of siderite crystals was under the conditions used functionally dependent on direction. Siderite crystals showed the greatest solubility in the direction of their vertical axis.

If the grain A has its vertical axis perpendicular to the plane of the drawing and the vertical axis of the grain B is parallel to this plane, the quartz originating out of the solution ascending along the boundary of grains A and B will replace selectively the grain B and the form of the original boundary between the grains A and B will be preserved. When not using anisotropy or bireflection effects for recognizing the structure of the siderite aggregate, the resulting form of the quartz grain may be erroneously interpreted as a corrosion effect, indeed, although it is a metacryst of quartz selectively developed in the direction, in which under the given conditions the solubility of siderite was substantially higher, i.e. in the direction of the vertical axis that was perpendicular to the path of solutions.

When galena, or some other mineral replaced selectively the mass of siderite surrounding the quartz metacryst we receive a picture looking like a corrosion of an idiomorphic quartz grain by galena, although galena, in the given case, did not attack quartz at all. By a detailed investigation of polished sections in incident light we have the possibility of recognizing such a process; places of incomplete selective replacement help us very much in this study (Kutina 1963^{1,2}). It is comprehensible that a combined study of polished sections and thin sections, or also polished thin section is advantageous.

¹ On quartz metacrysts in siderite and on selective replacement in monomineral aggregates. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 536–542.

² A case of threefold selective replacement with taking over of metacrysts from the replaced mineral. — *Probl. Postmagm. Dep. 1*, 567–571.

*Роль селективного метасоматоза в процессе
образования гипогенных минералов*

*Role of Selective Replacement in Hypogene
Ore Deposition*

Metasomatism represents one of the processes occurring during and before and in particular, ore deposits. It plays a role not only during the stages of metamorphism but likewise in the place of solid rocks but it is an important factor also in the formation of ore deposits of this type. In these deposits an important role is played especially by selective metasomatism forming minerals only at the place of some mineral components of the solid rock filling.

Selective metasomatism is the main reason why a great number of ore veins can be considered rather as metasomatic bodies than as fillings of tectonic fissures from the point of view of some of their ore minerals. More recently considerable attention has been paid to the possibility of "low-temperature" metasomatic alteration (metasomatism) as well as metasomatism of the different kinds of the pelitonic rock. Metasomatism can be defined as selective, as it forms mineral aggregates only in some sections, or in other words, aggregates. The cause of selectivity is usually in variable intensity of permeability properties of the pelitonic. Selective metasomatism is gradually being distinguished with the late metasomatism which has been treated in greater detail in the literature. The problem of selective metasomatism was chosen as a separate topic for this paper, as it plays an important role in the genetic evaluation of most ore deposits. Without taking into account the possibility of a wide application of selective metasomatism during the replacement of polymetal or epithermally permeable mineral aggregates, serious errors can be committed in the scientific interpretation of the genesis of metasomatic bodies.

The knowledge of the possibility of selective metasomatism of geological structures plays an important role in solving the problems of epithermal or epithermally altered of some types of ore deposits, especially those with plagioclase structure. These are especially the deposits of lead-zinc, manganese, silver, barite and fluorite type. The formation of some deposits, taken for example by Leitmeier (1959),

Сводный доклад
Comprehensive Report

**ROLE OF SELECTIVE REPLACEMENT IN HYPOGENE ORE
DEPOSITION**

VÁCLAV HANUŠ, CZECHOSLOVAKIA

**РОЛЬ СЕЛЕКТИВНОГО МЕТАСОМАТОЗА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ
ГИПОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ**

ВАЦЛАВ ГАНУШ, ЧЕХОСЛОВАКИЯ

Metasomatism represents one of the principal natural processes forming geological bodies and, in particular, ore deposits. It plays a role not only during the origin of metasomatic ore bodies in the place of solid rocks but is an important factor also in the formation of ore deposits of vein type. In these deposits an important role is played especially by selective metasomatism forming minerals only at the place of some mineral components of the older vein filling.

Selective metasomatism is the main reason why a great number of ore veins can be considered rather as metasomatic bodies than as fillings of tectonic fissures from the point of view of some of their ore minerals. More recently considerable attention has been paid to the formation of idiomorphic metasomatic minerals (metacrysts), as well as metasomatic mineral aggregates in different kinds of the palasome. Such metasomatism can be defined as selective, as it forms mineral aggregates only in some sections of an older mineral aggregate. The cause of selectivity is usually in variable material or permeability properties of the palasome. Selective metasomatism is genetically closely connected with frontal metasomatism which has been treated in greater detail in the literature. The problem of selective metasomatism was chosen as a separate Symposium topic, since it plays an important role in the genetic evaluation of most ore deposits. Without taking into account the possibilities of a wide application of selective metasomatism during the replacement of polymineral or anisotropically permeable mineral aggregate, serious errors can be committed in the scientific interpretation of the genesis of metasomatic bodies.

The knowledge of the possibility of selective metasomatism of geological dimensions plays an important role in solving the problems of epigenetic or syngenetic origin of some types of ore deposits, especially those with plane-parallel structure. These are especially the deposits of lead-zinc, magnesite, siderite, barite and fluorite type. The formation of some deposits, taken for example by Leitmeier (1951),

de Llarena (1951), Taupitz (1954), Maucher (1957), Malakhov (1957), Shcherbina (1957) and Amstutz (1959) for sedimentary, could be interpreted with the aid of the conception of selective metasomatism as hydrothermal-metasomatic. By selective metasomatism the plane-parallel structure of the palasome, produced during its sedimentary or regional-metamorphic formation, was taken over into the final structure of the metasome.

The history of our knowledge of ore-forming metasomatism, both frontal and selective, dates back some 90 years when the well-known monograph by Pošepný on the Raibl deposit was published. It was there for the first time that Pošepný called attention to a new type of formation of ore deposits, i.e. to the formation of ore deposits in the interior of solid soluble rocks by their replacement. In the above-mentioned study, and in subsequent paper Pošepný (1893) explained the formation of stratiform Pb-Zn deposits in carbonate rocks by selective metasomatism of more readily soluble layers of the carbonate rocks by ore minerals. His conception based on the example of the Pb-Zn deposits was later confirmed by many authors, e.g. by Tornquist (1931), Petrascheck (1945), Schneiderhöhn (1952, 1953) and di Colbertaldo (1956). The paper by Losert at the Symposium was also devoted to this problem.

Great credit for developing the theory of ore-forming metasomatism at the beginning of the century goes especially to Irving, Lindgren and Goldschmidt. Irving (1911) was the first to summarize the existing knowledge on the metasomatic origin of ore deposits and to define the criteria for the formation of metasomatic aggregates. He recognized the great importance of selective metasomatism in the formation of hydrothermal ore deposits. Goldschmidt (1922) pointed out that the processes of frontal and selective metasomatism can participate in a great degree even in the difficultly soluble silicate rocks. He distinguished between metasomatism and impregnation. During impregnation minerals are formed, in the composition of which components released from the metasomatized rocks do not take part. The generally valid definition was presented by Lindgren in his paper in 1925. He pointed out the uselessness of differentiating between metasomatism and impregnation, compiled the criteria for metasomatism and formulated the important volume law of metasomatism. The majority of later authors dealing with some aspects of the theory of ore-forming metasomatism proceeded from the classical fundamental principles advanced by Lindgren. The most notable among the subsequent authors are Boydell (1926), Schouten (1937, 1946), Bain (1936), Holser (1947) and Garrels and Dreyer (1952). Of special importance are the above-mentioned papers by Schouten, which contain the first systematic experimental solution of mechanism and chemism of ore-forming replacement. Many interesting results concerning the mechanism of low-temperature limestone replacement are included in the paper by Garrels and Dreyer.

Most recently great attention has been paid in literature to the physico-chemical aspects of metasomatism. Here, the studies by Korzhinskii (1950, 1951 and 1955)

and his school should be mentioned: they deal especially with the origin of zoning of metasomatic bodies. Korzhinskii's work represents a modern synopsis of views on the material aspect of metasomatic processes. The physical-chemistry of metasomatic processes is treated also in two important papers by Ames (1961a, 1961b). Ames describes the results of experiments with anion and cation replacements of calcite and gypsum. After his experiments the main features of the original structure of the palasome was preserved in the newly formed metasome. Relatively little attention has been paid to the internal structure of metasomatic aggregates as investigated by methods of structural analysis. The evaluation of the mechanism of metasomatism from the point of view of internal structure of hydrothermal aggregates can be found in papers by Bernauer (1933), Clar (1931, 1933, 1954) and Hanuš (1960, 1963). There is a paper by Clar published in 1933 which is fundamentally important for improving our knowledge of the mechanism of formation of metasomatic aggregates in the place of carbonate rocks tectonically influenced. This study by Clar represents an original application of the methods of structural analysis by Sander for the investigation of hydrothermal-metasomatic processes.

Most hydrothermal metasomatic bodies represent a product of a natural process which is difficult to reconstruct. In order to understand the various aspects of metasomatic mineralization, suitable methodical approach must be chosen. The first important step in reconstructing the history, mechanism and chemism of origin of a given metasomatic body lies in the determination of the spatial and chronological relationships of the individual distinguishable metasomatic components. This period of investigation is most important and simultaneously most difficult in the entire scientific reconstruction analysis of metasomatic processes. It consists in the principle of the transformability of spatial relationships between mineral aggregates into the chronological ones, the knowledge of which makes it possible to reconstruct the basic features of the history of origin of complex polymineral aggregates.

For further reconstruction analysis it is of importance to know whether the metasomatic body represents a product of a single mineralization stage or of a number of such stages. If the body under investigation consists of products of several mineralization stages it is important first to study the individual stages as fundamental genetic units. The time relationship between mineralization stages separated usually by a period of interrupted mineralization forms the basic chronological framework of the history of metasomatic mineralization. The definition of mineralization stages makes it possible to determine whether the individual mineral components of the investigated mineral association are of the same or different age and whether they are linked up by a definite mineral succession.

If all the minerals of a single mineralization stage are of the same age, it can be assumed that mineral-association arose from a single thermal solution of complicated chemical composition. The composition of the solution has not changed in the course of the entire mineralization stage in dependence on the length of the process.

It can be postulated that the thermal solution had the same composition throughout the mineralization stage and did not undergo any material change in time. Important evidence pointing to the fact that during the formation of complex metasomatic aggregates hydrothermal solutions are changed in space due to the filtration effect can be found in papers by Korzhinskii (1951, 1955), Zharikov, Dyuzhikova and Maksakova (1962) and Zharikov (1963). In the given case, zonal structure of metasomatic aggregates is formed in which the zones are arranged regularly with regard to the import paths of the hydrothermal solution.

Frequent cases are known in nature when the individual metasomatic minerals are linked in a succession within a single mineralization stage. It can be deduced from this fact that the hydrothermal solution that formed a polymineral aggregate underwent primary changes in its chemism with time, in the course of its interaction with the palasome. Only if we know that a metasomatic body is a product of a single- or multi-stage mineralization that it is a product of a hydrothermal solution changing in time or space and that the minerals of one mineralization stage are of the same or of a different age, can we proceed to further detailed analysis of the mechanism or of the chemism of the metasomatic process and to an attempt at its experimental simulation.

A total of 6 papers at this Symposium deal with the topic of selective metasomatism. The following principal points are contained therein:

In the paper by Hanuš main attention is paid to the importance of the anisotropic permeability of palasome for the selective mode of metasomatic mineralization. Attention is drawn to the fact that even in totally metasomatized rocks the original paths of anisotropic permeability can be traced on the basis of investigation of the internal structure of metasomatic aggregates. The selective character of total metasomatism can be determined according to the variability of the grain structure of the metasome and according to the validity of the law of geometrical selection during the growth of metasomatic aggregates in the vicinity of the original import paths of thermal solutions.

Kazitsyn takes up the problem of origin of chalcedony veins containing ore minerals in volcanic, intensely metasomatically altered rocks. He found that these veins form the central parts of powerful metasomatic zones. On the basis of quantitative analysis of the material involved he concluded that the chalcedony veins did not bring about any metasomatic change in the country rocks but rather, on the contrary, they represent a product of a metasomatic change of these rocks.

The paper by Kutina contains a discussion on the selective formation of minerals inside a siderite-quartz aggregate. He found that a threefold replacement of siderite took place here (replacement by sphalerite, galena and boulangerite), while the original boundaries between siderite and quartz have been preserved. These original boundaries are termed fossil boundaries of the 1st to 3rd order. It was found that the original metacrysts of quartz have been taken over intact into the younger mineral aggregate.

Losert deals in his contribution with the formation of pseudosedimentary structures

by the selective action of metasomatism on some positions of sedimentary rocks only. There is evidence presented that the layered positions of ores in dolomite rhythmites are a product of hydrothermal metasomatism. His main criterion is the close genetic relationship of the layered ores to unequivocally epigenetic forms of mineralization. The paper represents a contribution to the solution of the controversial problem of sedimentary or epigenetic origin of ores in carbonate rocks.

The communication by Palivcová is devoted to the elucidation of the metasomatic origin of magnetite in magmatic rocks. Evidence is presented for the view that magnetite and other dark minerals of magmatic rocks need not be always the oldest part of magmatic crystallization. Concrete examples are given to show that magnetite was formed metasomatically in the place of dark minerals and that it forms one of the youngest components of the magmatic rocks investigated.

Rundkvist took up the question of the effect of chemism of the substratum on the selective course of metasomatism. He reached the conclusion that preferential metasomatic mineralization takes place in those rocks which differ most markedly in their chemism from the rock through which the ore-bearing solution has previously passed. In his contribution he extends the validity of Nikitin's filter theory to the formation of metasomatic ore bodies.

It follows from the above summaries of the Symposium contributions that the treated set of problems is manifold and the conditions under which selective metasomatism can occur rather varied. It can be concluded from all the papers that the identification of the selective character of metasomatism is always of principal importance for the correctness of the genetic interpretation of many geological bodies.

An important point of support for the reconstruction of the origin of metasomatic ore deposits lies in the criteria for the determination of the relative age of several metasomatic minerals. It has been shown recently that the metasomatic boundary between two minerals characterized by the corrosion of one of them by the other is not a reliable criterion that the corroded mineral is unequivocally older in the given case than the corroding mineral. A detailed investigation by Kutina (1956), Genkin (1958) and others supplies evidence that the reliability of the existing criteria is rather limited. It is especially in those cases when a single component of a poly-mineral aggregate is selectively replaced that caution must be exercised in interpreting the relative chronology of the mineral aggregate under investigation. In natural conditions we frequently witness a case in which a mineral aggregate formed by minerals A, B and C the oldest mineral A is replaced by mineral D. The newly formed mineral takes up the shape characteristics of the mineral A, the boundary of which with respect to the younger mineral B is characterized by the metasomatic boundary and corrosion of mineral A. The total metasomatism of mineral A through mineral D results in a structure making the impression of an older age of mineral D than that of minerals B and C. In the given case the metasomatic origin of mineral D in the place of mineral A can be determined only on the basis of findings of partially

metasomatized grains of mineral A by minerals D. From these the selective character of metasomatism due to mineral D can be determined and the correct time relationship of mineral D toward the older components of the aggregate B and C can be derived.

During selective metasomatism of one or of a part of components of a poly-mineral aggregate we often encounter cases in which the shape characteristics of the older replaceable minerals are taken over by the younger metasomatic minerals. A suitable method for eliminating errors caused by the incorrect interpretation of the age of the components of a polymineral metasomatic aggregate is the correlation of the internal structures of the aggregates from different sections of the metasomatic body under investigation.

In solving the genetic problems of metasomatism we have to consider the relative-ness of the term selective metasomatism. Each metasomatic process can be designated both as frontal and selective. In the division of the metasomatic processes into selective and frontal, of importance is the relation of the product of metasomatism to the order of magnitude of the geological body under study.

If, for example in an aggregate consisting of minerals A and B a mineral C replaces mineral A, the selective metasomatism — considered from the point of view of the mineral aggregate A, B — has affected mineral A only. If the same process is, however, evaluated from the point of view of the grain structure of mineral A, we see that the metasomatic process advances from the boundary of the mineral aggregate A and B in the direction towards mineral A, irrespective of the anisotropy and inhomogeneity of its inner structure. From the point of view of mineral aggregate A, the metasomatic replacement by mineral C has a frontal character.

Under natural conditions two main causes of the selective character of metasomatism can be distinguished: the material inhomogeneity and varying degree of permeability anisotropy of the palasome. The influence of the material inhomogeneity of the palasome shows itself in the metasomatism of polymineral aggregates, in which — under given conditions — only certain components can undergo metasomatism. In many cases even small differences in the chemism of the same mineral are responsible for the selective character of a metasomatic process. Several cases have been described showing that various zones of one mineral grain differing only negligibly from each other were selectively replaced. The selective metasomatism conditioned by varying chemical composition of the palasome is an important starting point for the reconstruction of the chemism and other properties of ore-bearing solutions. On the basis of quantitative considerations by Nakovnik (1949), Korzhinskii (1955) and Kazitsyn (1963) successful attempts at the reconstruction of the chemism of ore-bearing solutions and at the physico-chemical characteristic of metasomatic processes have been made.

The influence of the permeability anisotropy of the palasome upon the selective procedure of the metasomatism manifests itself especially in the replacement of rocks with perfectly developed plane-parallel structure. Hydrothermal solutions

penetrating a rock of varying permeability begin to affect metasomatically this rock in the close proximity of the places of preferential permeability. The result of a partial metasomatism is a metasomatic aggregate reflecting in detail the characteristic features of the permeability of the original palasome. This is due to the principle of reflecting the permeability anisotropy of the palasome in the metasomatic aggregate (Hanuš, 1963). The permeability anisotropy shows itself even in the metasomatism of minor genetic units: monomineral aggregates and individual crystals. Both cases have been described many times in literature. The influence of complicated structural properties of the palasome upon the selective character of metasomatic formation of different types of deposits, e.g. of Pb–Zn, barite, fluorite, siderite and magnesite deposits, has been described especially in the papers by Bernauer (1933), Clar (1931, 1933 and 1954), Petrascheck (1932), Currier (1937) and Grogan (1949).

The recent investigation of the process of selective metasomatism shows the importance of a close connection and comparison of results obtained by various methods by means of which the origin of metasomatic bodies can be reconstructed. Of essential importance is the accurate establishment of the character of mineralization in time and space, definition of mineralization stages and determination of the sequence of components in metasomatic bodies. These facts are the important starting points of a detailed reconstruction analysis of the physico-chemical character of the natural products of metasomatism. In the future the experimental imitation of the course of complicated natural metasomatic processes will play a special role. A further application of the experience gained in the structural analysis of mineral aggregates will be an important source of knowledge on the formation of metasomatic bodies.

*Geological Survey
of Czechoslovakia
Prague*

References

- Ames, L. L., Jr. (1961a): Anion metasomatic replacement reactions. — *Econ. Geol.* 56, No. 3.
— (1961b): Cation metasomatic reactions. — *Econ. Geol.* 56, No. 6.
Amstutz, G. C. (1959): Syngenetic zoning in ore deposits. — *Proc. Geol. Assoc. Canada* 11.
Bain, G. W. (1936): Mechanics of metasomatism. — *Econ. Geol.* 31.
Bernauer, F. (1933): Gebänderte Carbonatgesteine und ihre Umwandlung I und II. — *Neues Jb. Mineral. Geol. Pal., Beil. Bd. 66, (A)*.
Boydell, H. C. (1926): A discussion on metasomatism and the linear force on growing crystals. — *Econ. Geol.* 21.
Clar, E. (1931): Die Gefügeregelung eines Bändermagnesits. — *Jahrb. Geol. Bundesanst.* 81.
— (1933): Gefügestatistisches zur Metasomatose. — *Min. Petr. Mitt.* 43.
— (1954): Ueber Parallel-, Schräg- und Kreuzbänderung in Spatlagerstätten. — *Tschermaks Mineral. Petr. Mitt.* 4.

- Colbertaldo di, D. (1956): Ueber den magmatischen Ursprung der Raibler Lagerstätte. — *Zeitschr. Erzbergbau Metallhütt.* No. 5.
- Currier, L. W. (1937): Origin of the bedding replacement deposits of fluorspar in the Illinois field. — *Econ. Geol.* 32.
- Garrels, R. M. - Dreyer, R. M. (1952): Mechanism of limestone replacement at low temperatures and pressures. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 63.
- Genkin, A. D. [Генкин, А. Д.] (1958): Признаки замещения минералов в рудах. В кн.: *Текстуры и структуры руд.* Москва. (Symptoms of mineral replacement in ores. In: *Textures and Structures of Ores*, Moscow.)
- Goldschmidt, V. M. (1922): Ueber die metasomatischen Prozesse in Silikatgesteinen. — *Die Naturwissenschaften* 10, No. 7.
- Grogan, R. M. (1949): Structures due to volume shrinkage in the bedding-replacement fluorspar deposits in Southern Illinois. — *Econ. Geol.* 44.
- Hanuš, V. (1960): Hydrothermal metasomatism and its relationship to other ore-forming processes. — *Int. Geol. Congr., Session XXI, Part 16.*
- (1963): Zonal structures of products of hydrothermal metasomatism. — *Rozpr. Čs. Akad. Věd* 73, No. 1.
- Holser, W. T. (1947): Metasomatic processes. — *Econ. Geol.* 42.
- Irving, J. D. (1911): Some features of replacement ore-bodies and the criteria by means of which they may be recognised. — *Econ. Geol.* 6.
- Kazitsyn, Yu. V. [Казицын, Ю. В.] (1963): Метасоматическое минералообразование в рудных жилах и околорудных измененных породах. — Сб. „Пробл. Постмагм. Рудообр.“ 1, 560—566. (Metasomatic mineral formation in the ore veins and in altered wall rocks. — *Probl. Postmagm. Dep.*)
- Korzhinskii, D. S. [Коржинский, Д. С.] (1950): Факторы равновесия при метасоматозе. — *Изв. Акад. наук СССР, сер. геол.* № 3. (Equilibrium factors in metasomatism. — *Izv. Akad. nauk. U.S.S.R., ser. geol.*)
- (1951): Общие свойства инфильтрационной метасоматической зональности. — *Докл. Акад. наук СССР* 78, № 1. (General features of infiltration metasomatic zoning. — *Dokl. Akad. nauk. U.S.S.R.*)
- (1955): Очерк метасоматических процессов. В кн.: *Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях.* Москва. (Principles of metasomatic processes. In: *Basic problems in the study of magmatogenous ore deposits.* Moscow.)
- Kutina, J. (1956): „Fossile Grenzen“, wichtige Erscheinung beim Erzmikroskopischen Studium des relativen Alters von Mineralien in Anschliffen. — *Chemie d. Erde* 18, No. 1—2.
- Leitmeier, H. (1951): Die Magnesitvorkommen Oesterreichs und ihre Entstehung. — *Montanztg.* 67.
- Lindgren, W. (1925): Metasomatism. — *Bull. Geol. Soc. Amer.* 36.
- Llarena de, J. G. (1951): Die Lagerstätten sedimentären Magnesits im Paläozoikum der Westpyrenäen. — *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 96.
- Malakhov, A. E. [Малахов, А. Е.] (1957): Основные вопросы геологии Бакала. В кн.: *Вопросы развития бакальской рудной базы.* Свердловск. (Basic problems of the geology of Bakal. In: *Problems of development of the Bakal ore base.* Sverdlovsk.)
- Maucher, A. (1957): Die Deutung des primären Stoffbestandes der kalkalpinen Pb—Zn Lagerstätten als syngenetisch-sedimentäre Bildung. — *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 102, No. 9.
- Наковник, Н. И. [Наковник, Н. И.] (1949): О метасоматическом минералообразовании и законе равных объемов. — *Зап. Всес. мин. общ.* 78, № 4. (On metasomatic mineral formation and the rule of equal volumes. — *Zap. Vses. min. obshch.*)
- Petrascheck, W. (1932): Die Magnesite und Siderite der Alpen. — *S. B. Akad. Wiss. Wien (Naturw. — Math. Klasse)* 141, No. 3—4.

- Petrascheck, W. (1945): Die alpine Metallogenese. — Jb. Geol. Bundesanst. Wien 95.
- Pošepný, F. (1873): Die Blei- und Galmei- Erzlagerstätten von Raibl in Kärnten. — Jb. Geol. Reichsanst. Wien 23.
- (1893): The genesis of ore deposits. — Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 22.
- Schneiderhöhn, H. (1952): Genetische Lagerstättengliederung auf geotektonischer Grundlage. — Neues Jb. Mineral. Geol. Pal., Mh. 89.
- (1953): Konvergenzerscheinungen zwischen magmatischen und sedimentären Lagerstätten. — Geol. Rdsch. 42.
- Schouten, C. (1937): Metasomatische Probleme. Amsterdam.
- (1946): Synthetic replacement as an aid to ore-genetic studies. — Econ. Geol. 41.
- Shcherbina, M. M. [Щербина, М. М.] (1957): О некоторых особенностях текстур первичных руд Бакала. В кн.: Вопросы развития бакальской рудной базы. Свердловск. (Some peculiarities of primary textures of ores in Bakal. In: Problems of development of the Bakal ore base. Sverdlovsk.)
- Taupitz, K. C. (1954): Erze sedimentärer Entstehung auf Alpenen Lagerstätten des Typs „Bleiberg“. — Erzmetal 7.
- Tornquist, A. (1931): Die Vererzungsphasen der jungen ostalpinen Erzlagerstätten. — S. B. Akad. Wiss. Wien 140.
- Zharikov, V. A. [Жариков, В. А.] (1963): Экспериментальное исследование кислотно-основного фильтрационного эффекта. — Пробл. Постмагм. Рудообр. 1, 466–471. (Experimental investigation of the acid-base filtration effect. — Probl. Postmagm. Dep.)
- Zharikov, V. A. - Dyuzhikova, T. N. - Maksakova, E. M. [Жариков, В. А. - Дюжикова, Т. Н. - Максакова, Е. М.] (1962): Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. — Изв. Акад. наук СССР, сер. геол. № 1. (Experimental and theoretical investigation of the filtration effect. — Izv. Akad. Nauk U.S.S.R., ser. geol.)

**GENETIC INTERPRETATION OF WOLFRAMITE DEPOSITS
BY MEANS OF X-RAY ANALYSIS OF WOLFRAMITE**

LUDWIG BAUMANN - RAINER STARKE, G.D.R.¹

**ОБЪЯСНЕНИЕ ГЕНЕЗИСА ВОЛЬФРАМИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ПРИ ПОМОЩИ РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОЛЬФРАМИТА**

ЛЮДВИТ БАУМАНН - РАЙНЕР ШТАРКЕ, Г.Д.Р.

In various geochemical papers dealing with depositology (Baumann - Starke 1964, Baumann - Donath - Kretzschmar 1964, Bolduan 1954, Leutwein 1952, Oelsner 1944, 1952, 1954) it was shown that in the Saxon Erzgebirge the genetical conditions prevailing in the wolframite deposits were characterized by the chemism of the wolframite. In order to characterize the wolframite composition, the so-called H/F-coefficient expressing the relation of $MnWO_4$ (huebnerite) to $FeWO_4$ (ferberite) is used. Oelsner (1944) stated that wolframites occurring within the area of pegmatite formation show H/F-coefficients as being higher than 0.8. Coefficients ranging from 0.8 down to 0.1 give evidence of pneumatolytic wolframites, while those being less than 0.1 point at areas of hydrothermal formation.

In the wolframite deposit of Pechtelsgrün in Vogtland, Bolduan (1954) stated a decrease in the H/F-coefficient in keeping with increasing depth. Contrary to the normal genesis of the deposits, this locality seems to have registered an increase in temperature of formation in the outer zones of the deposit.

In this vein deposit of Kirchberg granite two mineralization phases may be noticed: a pneumatolytic phase involving quartz, wolframite and molybdenite, and on the other hand a hydrothermal phase embracing quartz, carbonates, orthoclase and sulphides. In the deeper horizons the hydrothermal solutions have altered the pneumatolytic formations to a considerable extent. This process was accompanied by a formation of scheelite, ferberite, huebnerite and iron oxides.

Bolduan (1954) using a wet chemical analysis of the wolframites originating from this deposit, was first to state H/F-coefficients ranging from 0.15 to 0.35. Simultaneously, a relatively extensive dispersion was found in the values of the H/F-coefficients, partly even in the different wolframite specimens. Polished sections gave evidence of wolframite being replaced by ferberite (Bolduan 1954, Oelsner 1954).

¹ Delivered at the session.

The wet chemical analysis of the wolframites which had frequently intergrown with scheelite and iron oxides, requires the Fe, Mn, Ca and WO_3 contents to be determined respectively. Owing to the fact that the available calcium and manganese have formed CaWO_3 and MnWO_4 , we may avail ourselves of the WO_3 -remainder so as to determine the proportion of ferberite. This is also the reason why the determination of the H/F coefficients involves a relatively long operating time and on the other hand a relatively large amount of samples. For the wolframites occurring frequently in the same sample and showing different chemism we may obtain H/F-coefficients, which lie between the H/F-coefficients characterizing the intergrown pneumatolytic and hydrothermal wolframites.

The X-ray analysis of wolframites enables us to determine the FeWO_4 contents, as well as the MnWO_4 contents in wolframites at once (Starke 1959). Furthermore, it may be proved that there are wolframites with various FeWO_4 contents in the same sample (Baumann - Starke 1964). An X-ray determination of the H/F-coefficients takes only 30 minutes and involves 30 mg of testing material approximately. These small quantities of test material may easily be drilled out of the wolframite sample by means of a hand-drilling machine. This will make possible the determination of the variations of the H/F-coefficients in the individual samples.

The substitution of iron by manganese expands the wolframite lattice. In order to determine the chemism of the wolframites, one records by means of a diffractometer the interferences of the lattice plane (171) and with the help of a calibration curve one determines the H/F-coefficient. Variations in the manganese contents of wolframites occurring within one sample, overpassing 5 per cent of MnWO_4 , are given evidence of by the superposition of both K_{α_1} and K_{α_2} interferences of the (171) lattice plane of both wolframites. Provided that the variation of MnWO_4 contents ranges within 25 per cent, a separation of the mentioned interferences is obtained in the diffractometer diagram.

The X-ray investigation of wolframites carried out in the ore deposit of Pechtelsgrün has proved that pneumatolytic wolframites characterized by an H/F-coefficient higher than 0.3 occur side by side with secondary ferberites due to hydrothermal transformation. On the upper horizon, at a depth of 50 m, sixty per cent of the wolframites analyzed proved to be primary pneumatolytic wolframites, whereas the other 40 per cent appeared as mixed samples comprising pneumatolytic wolframites as well as secondary hydrothermal ferberites. On the 290 m level there were 25 per cent unaltered primary wolframites, but 75 per cent of the wolframites were partly altered by hydrothermal solutions. Finally, at a depth of 400 m, a distribution was found showing 25 per cent of primary wolframite, 50 per cent of partly replaced wolframite and 25 per cent of wolframite totally altered to ferberite.

In respect of the wolframite pit of Pechtelsgrün, the X-ray investigations of wolframite offer a distribution of H/F-coefficients as in figure 1. The value of the H/F coefficient gradually decreases with increasing depth. The X-ray diagrams of the individual samples show that on the upper levels primary pneumatolytic wolframites

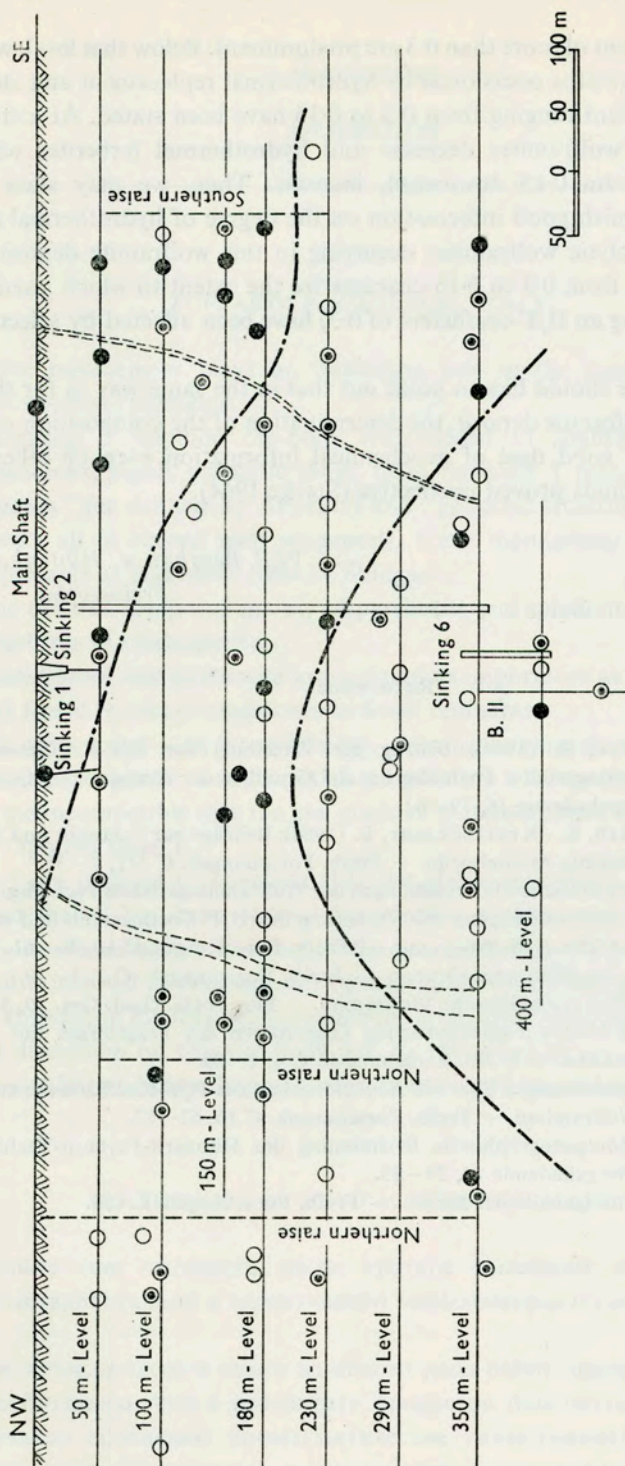


Fig. 1. The distribution of the H/F coefficient throughout the Wolframite Pit of Pechtelsgrün in Vogtland
 ● — $H/F > 0.3$, ○ — $0.3 < H/F < 0.15$, --- $H/F < 0.15$, / boundary of the HF area

with an H/F coefficient of more than 0.3 are predominant. Below that level, wolframite and ferberite intergrowths occasioned by hydrothermal replacement and showing an average H/F coefficient ranging from 0.3 to 0.15 have been stated. At a still greater depth the primary wolframites decrease and hydrothermal ferberites whose H/F coefficients range from 0.15 downward, increase. Thus, we may state that the H/F-coefficients furnish good information on the degree of hydrothermal alteration acting on pneumatolytic wolframites occurring in this wolframite deposit, i.e. the H/F values ranging from 0.3 to 0.15 characterize the extent to which pneumatolytic wolframites (showing an H/F-coefficient of 0.3) have been affected by selective replacement.

In conclusion we should like to point out that in the same way as for the genetic explanation of a wolframite deposit, the determination of the composition of a mixed crystal has given a good deal of geochemical information even on other deposits where chemical methods proved ineffective (Starke 1964).

VEB Bergbau u. Hüttenkombinat
Freiberg/Sa.

References

- Baumann, L. - Starke, R. (1964): Beitrag zur Verteilung der H/F-Koeffizienten innerhalb der Wolframitlagerstätte Pechtelsgrün auf Grund neuer röntgenographischer Untersuchungen. — *Bergakademie* 16, 79–82.
- Baumann, L. - Donath, E. - Kretzschmar, E. (1964): Beiträge zur Tektonik und Paragenese der Wolframitlagerstätte Pechtelsgrün. — *Freib. Forschungsh.* C 181, 7–35.
- Bolduan, H. (1954): Genetische Untersuchungen der Wolframitlagerstätte Pechtelsgrün (Vogtl.) unter besonderer Berücksichtigung der Verteilung des H/F-Koeffizienten und der Spurenelemente Niob und Tantal im Wolframit. — *Freib. Forschungsh.* C 10, 46–61.
- Leutwein, F. (1952): Die Wolframit-Gruppe. — *Freib. Forschungsh.* C 3, 8–19.
- Oelsner, O. (1944): Über erzgebirgische Wolframite. — *Ber. Freib. Geol. Ges.* 20, 44–49.
- (1952): Die pegmatitisch-pneumatolytischen Lagerstätten des Erzgebirges mit Ausnahme der Kontaktlagerstätten. — *Freib. Forschungsh.* C 4, 1–80.
- Oelsner, O. (1954): Bemerkungen über die Anwendbarkeit des H/F-Koeffizienten zur Deutung der Genese von Wolframiten. — *Freib. Forschungsh.* C 10, 62–67.
- Starke, R. (1959): Röntgenographische Bestimmung des Hübnerit-Ferberit-Verhältnisses in Wolframiten. — *Bergakademie* 11, 23–25.
- (1964): Die Strontiumgehalte der Baryte. — *Freib. Forschungsh.* C 150.

Дискуссия Discussion

ZUFFARDI P. (CAGLIARI, ITALY)

Selective replacement plays an important role in the controversial problem of syngeneses versus epigenesis.

Investigating a sulphide ore-body interbedded in slightly metamorphosed, slightly calcareous, highly graphitic shales from Sardinia I recognized that criteria of "congruency" (as defined by Amstutz) and "geopetal structures" (as defined by Sanders) were all in accord with syngeneses. Some incongruent structures seemed to be interpretable as diagenetic fracture fillings.

But the ore was composed mainly of pyrrhotite and sphalerite with evident un-mixing structures of chalcopyrite.

It is well-known that pyrrhotite lost some of its importance as temperature index, since it was found in recent mudstones in fossil remnants.

On the other hand — as far as I know — the un-mixing character of sphalerite is considered as a proof of high initial temperature of deposition. And this fact seemed to me incompatible with the low grade of metamorphism observed in country rock (just "spotted slate").

Thus, I am inclined to conclude that the above-mentioned ore-body was epigenetic, and that it has been formed by selective replacement of particular beds (may be more calcareous), according to the process called "lit par lit substitution".

I am also inclined to conclude that geometrical criteria and geo-petal structures are not so absolute in distinguishing syngenetic from epigenetic deposits.

A full discussion on this ore-body will be presented by me and my co-workers during the next Italian Mineralogical Congress and it will be published in its "Proceedings".

ПАЛИВЦОВА М. (ПРАГА, ЧЕХОСЛОВАКИЯ)

Позвольте мне высказать очень краткое замечание по дискуссионной проблеме метакристаллов и селективного метасоматоза с точки зрения петролога.

Мы заслушали здесь и знаем из целого ряда работ присутствующих здесь научных работников, что в результате процессов постмагматической стадии кристаллизации возникают апомагматические типы гранитоидов, структуры которых нас часто обманывают, и только очень детальное изучение процессов

кристаллизации помогает нам вскрыть в них процесс кристаллизации в форме метакристаллов и путем селективного замещения. До сих пор наибольшее внимание было обращено в первую очередь на кислотные типы гранитоидов и их фельсические минералы, с которыми связаны касситерит-вольфрамитовые месторождения, или на другие, весьма редкие типы горных пород, например, щелочные комплексы и т.д.

Я думаю, что с точки зрения генетической интерпретации магматических структур в связи с процессом металлогенезиса необходимо обратить внимание на интермедиарные и более основные типы габбро-диорит-гранитного ряда, особенно на их мафические минералы.

Такой ряд пород у нас изучается на примере среднечешского плутона в Чешском массиве. Во многих таких горных породах, которые выступают как типичные интрузивные породы, можно наблюдать процессы так называемой постмагматической стадии кристаллизации в форме метакристаллов и процессы взаимного замещения на таких минералах, которые считаются типично первичными, как пироксены (ромбический и моноклинный), роговая обманка, биотит, а также зональный плагиоклаз и другие.

Я хотела бы подчеркнуть большое значение и того ничтожного количества щелочей и SiO_2 , которые могут в уже кристаллизованных породах вызвать совершенно обратный порядок кристаллизации, что касается, например, соотношения биотит-пироксен, пироксен-плагиоклаз, роговая обманка-плагиоклаз и другие. Те же процессы метасоматоза и та же кристаллизация минералов в форме метакристаллов, которую можно наблюдать в совершенной форме под влиянием щелочей у мафических минералов в основных пегматитах — все они могут протекать, но в намного более скрытой форме, в габброидах, диоритах и гранодиоритах. Если нам удастся доказать, что такой способ кристаллизации в форме метакристаллов и путем селективного замещения для большинства случаев гранитоидов и их компонентов довольно обычен, тогда нужно очень осторожно проверивать, можно ли и типичный интрузивный характер плутонитов считать безошибочным критерием их магматического происхождения. Я согласна с Вегманном, Рагеном (Raguin) и другими авторами, что именно на такие случаи, на такие антагонистические соотношения, в которых способ кристаллизации находится в противоречии с интрузивным характером горной породы, в настоящее время необходимо обратить внимание.

Очевидно, что изучение метакристаллов и процессов селективного замещения в рудных телах имеет наиболее важное значение для генетической интерпретации гранитоидов и наоборот.

В заключение я хотела бы еще раз подчеркнуть очень важное значение наиболее тесного сотрудничества петрографов, минералогов и рудных геологов.

К ПОНЯТИЮ ЗОНАЛЬНОСТИ И К СООТНОШЕНИЯМ МЕЖДУ
ЗОНАЛЬНОСТЬЮ И ПАРАМЕТРИЧЕСКИМ
ПЛАНИРОВАНИЕМ

Письменная дискуссия по определению
зональности

Written Discussion On the Definition
of Zoning

2. Определение зональности (продолжение) Ч. Ф. Парсонс

Зональность — это не просто деление территории на районы, а процесс, который определяет, как территория будет использоваться. Это не просто деление территории на районы, а процесс, который определяет, как территория будет использоваться. Это не просто деление территории на районы, а процесс, который определяет, как территория будет использоваться.

3. Мнение И. Куткина по определению Ч. Ф. Парсонс

Мне трудно понять, как можно было бы определить, что такое зональность. Это не просто деление территории на районы, а процесс, который определяет, как территория будет использоваться. Это не просто деление территории на районы, а процесс, который определяет, как территория будет использоваться.

К ПОНЯТИЮ ЗОНАЛЬНОСТИ И К СООТНОШЕНИЯМ МЕЖДУ ЗОНАЛЬНОСТЬЮ И ПАРАГЕНЕЗИСОМ

Я. КУТИНА (ЧЕХОСЛОВАКИЯ), Ч. Ф. ПАРК МЛ. (США) и В. И. СМИРНОВ (СССР)

1. Введение

В течение дискуссии о зональности рудных месторождений, которая состоялась на Международной конференции „Проблемы постмагматического рудообразования“ в 1963 году в Праге, было постановлено, что авторы настоящего доклада обменяются мнениями относительно понятия зональности и соотношения между зональностью и парагенезисом (в понимании обычном в США, т. е. между зональностью и последовательностью отложения минералов).

Настоящая дискуссия была организована „Временной комиссией по образованию рудных месторождений“, созданной на Конференции. Предполагается, что дискуссия будет продолжаться также при участии других участников пражской Конференции, которым представляется текст для обсуждения. Их замечания могут быть опубликованы где-нибудь в другом месте, т. к. дискуссия между авторами настоящей статьи была прекращена, в связи с необходимостью передачи материала для печати в настоящем сборнике.

2. Определение зональности предлагаемое Ч. Ф. Парком

„Зональность рудных месторождений определяется как какой-либо тип регулярного пространственного распределения элементов, минералов или текстур. Она не зависит от времени. Распределение веществ во времени называется парагенезисом. Обычно, но не обязательно имеется близкое взаимоотношение между парагенезисом и зональностью и эти два понятия следовало бы рассматривать совместно“.

3. Мнение Я. Кутины по определению Ч. Ф. Парка

Международное соглашение может быть гораздо легче достигнуто, если характеристику зональности, предложенную Ч. Ф. Парком, разделить на две части: 1. определение зональности (содержащееся в первой части предложения Парка); 2. соотношение между зональностью и парагенезисом (остающаяся часть характеристики Парка начиная со слов „Она не зависит...“).

3.1. *Определение зональности*

Определение зональности может быть или чисто морфологическим или одновременно генетическим. Всеобщего соглашения легче достичь, если применить чисто морфологическое определение. В характеристике Парка соответствует морфологическому определению его первое предложение. Следующее предложение „Она не зависит от времени“ не является частью морфологического определения и его включение в определение зональности очень затруднило бы достижение международного соглашения.

У меня два замечания по морфологическому определению зональности, выраженному в первом предложении Парка:

1. Зональность может изучаться в отдельных рудных телах (например, в рудных жилах), на рудных месторождениях (образованных одним или несколькими рудными телами) и в более крупных единицах (например, в рудных узлах, рудных поясах и т. д.), образованных из более чем одного, иногда даже из многих рудных месторождений. Отдельные рудные тела или рудные месторождения могут иметь свою собственную зональность и в то же время можно также наблюдать регулярную пространственную смену в распределении элементов и (или) минералов внутри этих более крупных единиц, чем рудные тела или рудные месторождения (например, в рудных узлах, рудных поясах и т. п.). Иногда даже несколько рудных поясов отличного состава могут на широкой территории создать картину зональности.

С этой точки зрения, поэтому, возможно расширить первую фразу Парка следующим образом:

„Зональность рудных тел, рудных месторождений и более крупных единиц определяется как какой-либо тип регулярного пространственного распределения элементов, минералов и текстур“.

2. Однако, я рекомендую сначала на примерах продемонстрировать „регулярное пространственное распределение текстур“ раньше, чем принять включение в определение зональности рядом с элементами и минералами также текстур. Предварительно я не склоняюсь к включению „распределения текстур“ в определение зональности. Необходимо было бы тогда решить вопрос, не нужно ли с точки зрения последовательности включать туда также структуры. Требовалось бы одновременно сравнить определения структуры и текстур, которые значительно отличны у разных ученых (сравни, например, определения Э. С. Бастина, А. Г. Бетехтина, Г. Шнейдерхена, Г. М. Швартца и др.). Если включить в определение зональности также структуру и текстуру, мы должны тогда были бы иметь в виду возможность включения также других проявлений зональности. Возможно например, что рН жидких включений могло бы также дать на месторождениях или в более крупных единицах картину регулярного пространственного узора.

Поэтому полагаем, что определение Парка лучше было бы применять в следующем виде:

„Зональность рудных тел, рудных месторождений и более крупных единиц определяется как какой-либо тип регулярного пространственного распределения, особенно элементов и минералов“.

3.2. *Соотношение между зональностью и парагенезисом*

Для того, чтобы сравнивать наши мнения по соотношению между зональностью и парагенезисом, необходимо располагать согласованными определениями зональности и парагенезиса.

В качестве определения зональности мы можем пользоваться для этих целей определением Ч. Ф. Парка с изменениями согласно замечаниям Я. Кутины.

Термин „парагенезис“, введенный первоначально Брейтгауптом, применяется в настоящее время на европейском материке — в общих чертах — для ассоциации минералов имеющих общее происхождение. Так, например, говорим о парагенезисе минералов пегматитов, о оловянно-вольфрамовом парагенезисе, о парагенезисе минералов гидротермальных жил или в применении к определенному месту, например, о парагенезисе минералов Пршибрамских рудных жил и т. п., не имея при этом обязательно в виду последовательность образования минералов.

В американской литературе термин парагенезис применяется в другом смысле. Например, из работ Э. С. Бастина и других ученых школы Линдгрена, работающих в области генетической части рудной микроскопии, вытекает, что понятие „парагенезис“ используется ими для последовательности отложения минералов в качестве синонима. Также вывод Парка, что „распределение веществ во времени называется парагенезисом“, не противоречит такому понятию. Разница в понимании термина „парагенезис“ между геологами американского и европейского материков привела несомненно к тому, что некоторые ученые не рекомендуют применять термин „парагенезис“ и предлагают заменить его выражением „ассоциация“. Слово „ассоциация“ может однако заменить только европейское понятие парагенезиса. На американском материке было бы по-видимому желательно заменить термин „парагенезис“ выражением „последовательность отложения минералов“ (или сокращенно „последовательность отложения“), которое также обычно применяется в американской литературе. В выводах Парка можно было бы в этом случае писать „взаимоотношение между последовательностью отложения и зональностью“ или „взаимоотношение между последовательностью отложения минералов и зональностью“ вместо „взаимоотношение между парагенезисом и зональностью“. Я думаю, что такая замена термина парагенезис была бы на пользу более универсальному применению наших выводов в разных частях мира. Так

как международного соглашения о замене термина парагенезис между рудными геологами до сих пор нет, буду в дальнейшем в своих замечаниях применять выражение парагенезис в американском понятии.

Замечания по выводам Ч. Ф. Парка о взаимоотношении между зональностью и парагенезисом

1. Я не согласен с формулировкой, что зональность не зависит от времени. Факт, что „распределение веществ¹ во времени называется парагенезисом“ еще не значит, что зональность должна быть независимой от времени.

Цитированная формулировка Ч. Ф. Парка исходит по-видимому из понятия, которое выражает стремление классифицировать отдельно пространство и отдельно время по следующей схеме:

Распределение минералов и элементов *в пространстве* = зональность.

Распределение минералов и элементов *во времени* = парагенезис.

Если пожелаем применять более короткие обозначения для „распределения минералов в пространстве“ и для „распределения . . . во времени“, будет естественно полностью условным, какие термины применим. Если применить для первого явления термин „зональность“ и для другого „парагенезис“, это еще не значит, что пространственное распределение минералов и элементов не зависит от времени.

Я позволю себе пояснить это на примерах: На некоторых рудных жилах имело место в процессе их образования прерывное раскрытие трещин. Если вновь открывающееся пространство в целом в направлении вверх расширяется, содержание более молодого компонента (или компонентов), который выделился из растворов и заполнил новое пространство, в направлении вверх увеличивается. Если в противоположность этому вновь открывающееся пространство в целом в определенном вертикальном участке расширяется в направлении вниз, увеличивается на этом участке содержание более молодого компонента в направлении вниз. Ряд конкретных примеров из рудных месторождений приводится в сводном докладе Я. Кутины, прочитанном на пражской Конференции.

Увеличение или уменьшение с глубиной количества относительно более молодого минерала или минералов представляет собой явление зональности, соответствующее определению зональности согласно первому предложению формулировки Парка, независимо от того, если его принимаем в первоначальном виде или после предложенных мною изменений. В виду того, однако, что имело место новое открытие трещин обусловившее возникновение пространства для нового поднятия растворов уже после образования более старого минерального заполнения, и так как именно это новое раскрытие трещины обусловило вместе с поднятием новых порций растворов возникновение описы-

¹ Я понимаю минералов и (или) элементов (Я. Кутина)

ваемого явления зональности, мне кажется, что было бы неправильно говорить, что зональность не зависит от времени.

Приведенный выше пример относится к полиасцендентному типу зональности, который на рудных месторождениях встречается очень часто (смотри сводный доклад Я. Кутины), однако я считаю, что даже для моноасцендентного типа зональности нельзя допускать, что зональность не зависит от времени, т. к. в этом случае заполнение полости рудой также происходит в течение определенного времени. Хотя общее время, прошедшее с начала до конца образования отдельных жильных выделений, нам, как правило, пока не известно, тем не менее я бы не считал правильным исключать роль фактора времени, как это можно было бы понимать по формулировке, что зональность не зависит от времени².

2. Обсудим теперь следующий вывод Ч. Ф. Парка: „Обычно, но не обязательно имеется близкое взаимоотношение между парагенезисом и зональностью и эти два понятия следовало бы рассматривать совместно“.

Очень правильно то, что оба понятия следовало бы рассматривать совместно. Несомненно также, что существуют взаимоотношения между парагенезисом и зональностью. Только слова „но не обязательно“, которые обозначают, что не всегда должны существовать близкие взаимоотношения между парагенезисом и зональностью, необходимо подвергнуть критическому рассмотрению. Другими словами можно сказать, что согласно Парку не всегда должно существовать близкое взаимоотношение между последовательностью отложения минералов и зональностью. Как вытекает из этих формулировок это касается только тех случаев, когда на рудном месторождении существует зональность. Следовательно это значит, что некоторые случаи явлений зональности могут не иметь отношение к последовательности выделения минералов. Необходимо было бы показать существование таких случаев на конкретных примерах из природы. Возникает вопрос, можно ли найти такой пример среди хорошо изученных случаев моноасцендентного типа зональности. Обсудим, например, переход трещины через границу двух видов пород, из которых одна — в отличие от другой — действует очень активно на выделение определенного компонента из гидротермального раствора. Вследствие этого влияния возникает в результате выделения минералов явление зональности³, в случае которого влияние вмещающей породы минимально отодвигает на задний план „близкое взаимоотношение между парагенезисом и зональностью“. Мне кажется, что такие случаи могут подтверждать правильность формулировки Парка, что близкое взаимоотношение между парагенезисом и зональностью существует обычно, но не обязательно.

² Хотя из формулировки Парка в общем полностью ясно, что автор признает значение времени для образования рудных месторождений.

³ Относящегося к „зональности состава пород“ согласно классификации В. И. Смирнова.

3.3. Заключение

Согласно дискуссии в главах 3.1 и 3.2 рекомендую для дальнейшего обсуждения выводы Парка в следующей форме:

Определение зональности: *Зональность рудных тел, рудных месторождений и более крупных единиц определяется как какой-либо тип регулярного пространственного распределения, особенно элементов и минералов.*

Взаимоотношения между зональностью и парагенезисом: *Несмотря на то, что зональность, как вытекает из ее определения, относится к пространственному распределению элементов и минералов, необходимо при изучении возникновения явлений зональности иметь в виду пространство и время. Распределение минералов во времени называется парагенезис или последовательность отложения минералов. Термин парагенезис может быть применен также к элементам, содержащимся в минералах. Существует обычно, но не обязательно близкое взаимоотношение между парагенезисом и зональностью и эти два явления необходимо было бы рассматривать совместно.*

4. Точка зрения В. И. Смирнова по определению зональности Ч. Ф. Парка и замечаниям Я. Кутины

Я согласен с основами определения Ч. Ф. Парка. Я думаю, что предложения Я. Кутины улучшают это определение. Вместе с тем я хотел бы внести некоторые дополнения в суммарное определение зональности Ч. Ф. Парка и Я. Кутины. Для исследования и определения зональности, как я полагаю, необходимо различать: 1. что мы понимаем под зональностью, 2. порядок зональности, 3. причины зональности.

1. Определение зональности как регулярного пространственного узора в распределении элементов и минералов нуждается в уточнении. Может быть регулярный пространственный узор, но не будет зональности. Важно закономерное изменение минерального и химического состава в пространстве. Поэтому целесообразно уточнить определение зональности следующим образом: Зональность рудных месторождений определяется как один из типов регулярного распределения элементов и минералов, обусловленных закономерной сменой минерального и химического состава руд в пространстве.

2. Необходимо различать порядок зональности, выделяя зональность региональную, рудных месторождений и рудных тел. Поэтому я согласен с формулировкой Я. Кутины, различающей зональность рудных тел, рудных месторождений и более крупных единиц. Однако, последнее выражение не вполне определено. Его лучше заменить региональной зональностью.

3. Причины зональности разнообразны. Она связана с факторами времени, пространства и среды. Поэтому я, также как и Я. Кутина, не считаю возможным подчеркивать независимость зональности от времени. Я полагал бы воз-

возможным указать, что зональность обусловлена развитием процесса рудообразования во времени, в меняющихся геологических и физико-химических условиях пространства.

Общая формулировка: *Зональность рудных тел, рудных месторождений и региональная рудная зональность определяется как один из типов регулярного распределения элементов и минералов, обусловленных закономерным изменением минерального и химического состава руд в пространстве. Зональность обусловлена развитием процесса рудообразования во времени, в меняющихся геологических и физико-химических условиях пространства. Обычно, но не обязательно, существует тесная связь между парагенезисом и зональностью и эти два явления должны изучаться совместно.*

5. Ответ Ч. Ф. Парка В. И. Смирнову

Наши разногласия относительно определения зональности не являются на самом деле серьезными. Определенно не существует никакого аргумента относительно наличия трех типов зональности, зависящих от масштаба — зональность рудных тел, зональность районов и региональная зональность. Каждый из нас в одно или другое время выразил в принципе свое согласие с этим.

Главный пункт несогласия касается соотношений между зональностью и временем — это относится не столько к разногласиям относительно роли времени, как скорее к тому, как определять эту роль. По моему, зональность большей частью не зависит существенно от времени. Например, раствор может отлагать разные элементы или минералы на разных местах, но в одно и то же время. Более конкретно, термальный источник может отлагать одновременно кальцит на поверхности и SiO_2 на небольшой глубине, где температура на несколько градусов выше или давление несколько выше. Когда температура понижается с глубиной, кальцит может отлагаться там, где раньше выделялся SiO_2 . На этом месте кальцит является моложе, чем SiO_2 , хотя большинство вещества этих двух минералов возникло одновременно. Кальцит только лишь путешествовал дальше. В этом случае отложение не зависит от времени, а контролируется физико-химическими условиями. Время является просто одним из элементов процесса отложения — я не уверен, что рН не имеет большее значение чем время.

Рассмотрим другую сторону вопроса. Я не согласен с генетическим толкованием такого простого понятия как зональность. Для чего стремиться пояснять в определении зональности каким образом и почему зональность возникла? Подобно тому я бы определял парагенезис как отложение и распределение элементов и минералов, обусловленные временем. Обусловлено ли это также пространством?

Определение зональности В. И. Смирнова для меня приемлемо. Это определение следующее: „Зональность рудных месторождений определяется как один из типов регулярного узора в распределении элементов и минералов, обусловленного закономерным изменением минералогического и химического состава руд в пространстве“. Я также согласен с В. И. Смирновым в его окончательном выводе, что существует тесная связь между парагенезисом и зональностью и что эти два явления должны изучаться совместно. Однако это не должно было бы вести к выводу, что одно является причиной другого.

6. Ответ Ч. Ф. Парка Я. Кутине, содержащий пересмотренное определение зональности

После просмотра дискуссии о зональности и представленных до сих пор определений, я попытался прийти со следующим компромиссом:

Зональность рудных месторождений определяется как какой-либо регулярный узор в распределении минералов или элементов в пространстве; она может проявляться в отдельных рудных телах, в рудных районах или в крупных регионах. Несмотря на то, что зональность имеет отношение к пространственному распределению элементов и минералов, при изучении явлений зональности следует рассматривать как время, так и пространство. Термин парагенезис, как он применяется в США, обозначает распределение во времени или последовательность минералов или элементов. Парагенезис, в смысле широко применяемом в Европе, обозначает ассоциацию минералов общего происхождения, например: оловянно-вольфрамовая ассоциация или парагенезис.

Текстуры и структуры не включены в это определение, но они могут быть добавлены в любое время, при полевом изучении. Повидимому эти явления, в случае их применения, следовало бы обосновать на примерах.

Возможно, что определение зональности следовало бы расширить с целью выделения полиасцендентных и моноасцендентных типов. В случае осуществления этого целесообразно было бы, по моему, дать конкретные примеры.

Выше приведенное определение кажется достаточным для того, что понимается, по моему, под термином зональности в Соединенных Штатах. Если вы хотели бы подчеркнуть в большей мере время, то надо было бы это сделать прибавлением фразы или абзаца, отражающего взаимоотношения между пространством и временем.

ON THE DEFINITION OF ZONING AND ON THE RELATION BETWEEN ZONING AND PARAGENESIS

J. KUTINA (CZECHOSLOVAKIA), C. F. PARK, JR. (U.S.A.) and V. I. SMIRNOV (U.S.S.R.)

1. Introduction

In the course of the discussion on zoning of ore deposits, held at the international symposium "Problems of Postmagmatic Ore Deposition" in Prague, 1963, the authors of this report were appointed to exchange views on the definition of zoning and on the relation between zoning and paragenesis (in the sense as used in the U.S.A., i.e. between zoning and the sequence of deposition of minerals).

The discussion was organized by the "Provisional Commission On the Genesis of Ore Deposits", established at the Symposium. It is hoped that the discussion will be carried on by other members of the Prague Symposium to whom the text is being presented for consideration. Their comments will be published elsewhere as the discussion on zoning was incomplete in time to be included in the post-Symposium transactions.

2. The definition proposed by C. F. Park

"Zoning in ore deposits is defined as any type of regularly spaced pattern in the distribution of elements, minerals or textures. It is independent of time. The distribution of materials in time is called paragenesis. There is ordinarily, but not necessarily, close relationship between paragenesis and zoning and the two subjects should be considered together".

3. J. Kutina's opinion of C. F. Park's definition

An international agreement will be more easily attained if the characteristic of zoning, presented by C. F. Park, is divided into two parts: 1. Definition of zoning (contained in Park's 1st sentence), 2. The relation between zoning and paragenesis (the remaining part of Park's characteristic beginning with the words "It is independent...").

3.1. Definition of zoning

The definition of zoning may be either solely morphological, or at the same time genetic. A general agreement is more easily attainable when a pure morphological definition is used. In Park's characteristic his 1st sentence is in line with such a defini-

tion. The next sentence "It is independent of time" is not part of the morphological definition, and its inclusion in the definition of zoning might cause difficulties in reaching an international agreement.

I have two comments to make on the morphological definition of zoning expressed in Park's 1st sentence.

1. Zoning may be studied in individual ore bodies (e.g. ore veins), in ore deposits (composed of one or more ore bodies) and in larger units (e.g. "ore knots"¹, ore belts and the like) composed of more than one, sometimes even of many ore deposits. The individual ore bodies or ore deposits may show their own zoning and, at the same time, regularly spaced pattern in the distribution of elements and/or minerals may be also observed within the whole units that are greater than ore bodies and ore deposits (i.e. in "ore knots", ore belts and the like). Several ore belts differing in composition, sometimes, may even show a picture of zoning in a broad area.

From this viewpoint Park's 1st sentence might be extended as follows:

"Zoning in ore bodies, ore deposits and larger units is defined as any type of regularly spaced pattern in the distribution of elements, minerals and textures".

2. I recommend, however, that the "regularly spaced pattern in the distribution of textures" be illustrated by concrete examples before we decide whether or not to include textures, beside elements and minerals, in the definition of zoning. Provisionally, I am not inclined to include "the distribution of textures" into the definition of zoning. It would also be necessary to solve the problem, whether — from the viewpoint of consistency — structure should be included there too. It would necessitate, at the same time, a comparison of considerably differing definitions of structure and texture used by individual scientific workers (comp. for example definitions used by E. S. Bastin, A. G. Betekhtin, H. Schneiderhöhn, G. M. Schwartz a.o.).

If we were to include texture and structure in the definition of zoning, we ought also to consider the possible inclusion of other zoning phenomena. It is possible for instance, that the pH of fluid inclusions in minerals also might show a regularly spaced pattern in the ore deposits or in larger units.

Thus, I believe that Park's definition would be better used in the following form:

"Zoning in ore bodies, ore deposits and larger units is defined as any type of regularly spaced pattern in the distribution of, especially, elements and minerals".

3.2. *Relation between zoning and paragenesis*

For the comparison of our views on the relation between zoning and paragenesis, it is necessary to have the definition of zoning and definition of paragenesis settled.

As a definition of zoning the one by C. F. Park with the changes made by Kutina above could be used.

The term "paragenesis", introduced originally by Breithaupt, is now used on the continent of Europe — roughly speaking — for an association of minerals

¹ The term used in Soviet literature.

having a common origin. Thus, for example we speak about the paragenesis of minerals of pegmatites, of the tin-wolfram paragenesis, of the paragenesis of minerals of hydrothermal veins, or in application to a distinct place, e.g. of the paragenesis of minerals of the Příbram ore veins, without having necessarily in mind the sequence of deposition of minerals.

In American literature the term paragenesis is used in another sense. From the papers of E. S. Bastin and other scientists of the Lindgren school working in the genetic part of the ore microscopy, it follows that the term "paragenesis" is used by them as a synonym of the "sequence of deposition of minerals". Neither does Park's postulate stating that "the distribution of materials in time is called paragenesis" contradict this conception.

The difference in the meaning of the term "paragenesis" which exists between geologists in America and those in Europe undoubtedly led some scientists to their recommendation not to use the term "paragenesis" and to replace it by the expression "association". The word "association" could replace, of course, the European conception of paragenesis only. On the American continent it would probably be desirable, to replace the term "paragenesis" by the expression "sequence of deposition of minerals" (or, briefly, sequence of deposition) which is also commonly used in American literature. Park's postulates would then read "relationship between sequence of deposition and zoning" or "relationship between the sequence of deposition of minerals and zoning" instead of "relationship between paragenesis and zoning". I think that such a replacement of the term paragenesis would support a more universal usage of our conclusions in different parts of the world. As, however, no international agreement on the replacement of the term "paragenesis" exists yet among ore geologists, I shall use the term paragenesis, in the American sense, in my following comments.

Comments on the postulates of C. F. Park on the relation between zoning and paragenesis

1. I do not agree with the formulation that zoning is independent of time.

The fact that "the distribution of materials² in time is called paragenesis" (op. cit. Park) does not mean that zoning has to be independent of time.

The quoted definition of C. F. Park probably comes from the conception which expresses a tendency to classify space and time separately according to the following:

Distribution of minerals and elements *in space* = zoning.

Distribution of minerals and elements *in time* = paragenesis.

If we want to use a shorter designation for the "distribution of minerals in space" and for the "distribution... in time", it would be naturally, quite conventional, which term we use. If we use the term "zoning" for the first phenomenon and

² I understand "of minerals" and/or "of elements" (J. K.).

“paragenesis” for the second one, it still does not mean that the space distribution of minerals and elements is independent of time.

I now take the liberty of explaining this with the aid of examples:

In the course of the formation of some ore veins an interrupted opening of fissures took place. If the reopened space, as a whole, becomes gradually wider in the upward direction the content of the younger component (or components), which was deposited from the solutions and filled the new space, increases in the upward direction. If, on the contrary, the reopened space, as a whole, widens in the downward direction within a distinct vertical interval, the younger component(s) increases in this area with the increasing depth. Several examples of this kind are quoted about ore deposits in the comprehensive report on zoning presented by J. Kutina³ at the Prague Symposium.

The increase or decrease of the relatively younger mineral or minerals with the increasing depth represents a zoning phenomenon which corresponds to the definition of zoning according to Park's first sentence either in its original form or in the formulation I have suggested. As, however, the reopening of the fissures and, thus, also the origin of space for a new ascent of solutions took place, after the older mineral fillings, and, as even this reopening of the fissures together with the ascent of new solutions conditioned the origin of the described zoning phenomenon, it seems to me not to be right to say that zoning is independent of time.

The above example belongs to the polyascendent type of zoning which is very common in ore deposits (see quotations in the comprehensive report by J. Kutina³). But I think that even in the monoascendent type of zoning it is incorrect to say that zoning is independent of time as the formation of ore filling proceeded during a distinct time-period in this case too. Even though the full length of time from the beginning to the end of the formation of the individual vein-filling is — as a rule — not yet known to us, I should not exclude the role of the time-factor in advance, as might be understood from the formulation stating that the zoning “is independent of time”⁴.

2. Let us discuss, now, the next postulate of C. F. Park: “There is ordinarily, but not necessarily, close relationship between paragenesis and zoning and the two subjects should be considered together”.

That the two subjects should be considered together is quite correct. That there is a relation between paragenesis and zoning is also without doubt. Only the words “but not necessarily”, the sense of which is that there need not always exist “close relationship between paragenesis and zoning” need critical discussion. In other words this can also be expressed so that according to Park there need not always exist a close relationship between the sequence of deposition of minerals and zoning. As follows from both of these formulations this only concerns cases in which zoning

³ J. Kutina: Problems of the origin of primary zoning in ore veins, ore deposits and larger units. Symposium “Problems of postmagmatic ore deposition”, Vol. II (1965).

⁴ From the whole text by C. F. Park it is, however, clear, that the author does not exclude the role of time in the origin of ore deposits.

exists in an ore deposit. Thus, it would mean that some cases of zoning phenomena would not be necessarily related to the sequence of deposition of minerals. It would be desirable to show the existence of such cases by concrete examples from nature. A question arises whether it is possible to find such an example within those cases of monoascendent zoning which were studied in detail. Let us discuss for example the penetration of a fissure across the boundary of two kind of rocks, one of which — unlike the another — has a considerable influence on the deposition of some of the components from a hydrothermal solution. In consequence of this influence a zoning phenomenon⁵ originates in which the influence of the country rock predominates, at least, over the “close relationship between paragenesis and zoning”. It seems to me that such cases may prove the correctness of the Park formulation that a close relationship between paragenesis and zoning exists ordinarily but not necessarily.

3.3. Conclusions

According to the discussions in chapter 3.1. and 3.2. I recommend for further consideration the C. F. Parks's postulates in the following form:

Definition of zoning: Zoning in ore bodies, ore deposits and larger units is defined as any type of regularly spaced pattern in the distribution of, especially, elements and minerals.

Relation between zoning and paragenesis: Although zoning, as it follows from its definition, is related to the space distribution of elements and minerals, it is necessary to consider both space and time in the study of the genesis of zoning phenomena. The distribution of minerals in time is called paragenesis or the sequence of deposition of minerals. The term paragenesis may also be applied to the elements contained in minerals. There is ordinarily, but not necessarily a close relationship between paragenesis and zoning and the two subjects should be considered together.

4. V. I. Smirnov's opinion of C. F. Park's definition and of J. Kutina's comments

I basically agree to C. F. Park's definition and at the same time think that the suggestions of J. Kutina add to it. None the less, I would like to add a little to the short definition of zoning as proposed by both C. F. Park and J. Kutina. I feel that for the study and defining of zoning the following things should be distinguished: 1. what do we understand by zoning, 2. order of zoning, 3. reasons behind the formation of zones.

1. The definition of zoning as the regularly spaced pattern in distribution of elements and minerals requires clarification. There may be a regularly spaced pattern without zoning. The thing that is necessary is that there should be a regular change

⁵ Belonging to the “rock composition zoning” („зональность состава пород“) in the classification by V. I. Smirnov.

in space in the pattern of the distribution of mineralogical and chemical components. Therefore, the definition of zoning may be more accurate as follows: zoning in ore deposits may be defined as one of the regular patterns in the distribution of elements and minerals conditioned by regular changes in the mineralogical and chemical composition of the ores in space.

2. Order of zoning should be distinguished for cases of regional basis, single ore deposits and separate ore bodies. I am, therefore, in agreement with J. Kutina when he distinguishes amongst the zoning in a single ore body, zoning in an ore deposit, and zoning in a bigger unit. However, the last expression is not very well defined. This may be changed by the term, regional zoning.

3. Reasons for zoning are varied. Zoning is connected with time, space and environment. For this reason I, like J. Kutina, do not think it is possible to underline that zoning is independent of time. I would rather like to say that it is possible to show zoning is conditioned by the development of ore deposition process in time, in the changing geological and physico-chemical conditions in space.

General formulation: *Zoning in ore bodies, ore deposits and regional zoning may be defined as a type of regular distribution of elements and minerals conditioned by regular changes in the mineralogical and chemical composition of the ores in space. This regularity is controlled by ore deposition in time, in changing geological and physico-chemical conditions of the environment. Usually, but not always, there is a close relationship between the paragenesis and zoning and these two should be studied together.*

5. C. F. Park's reply to V. I. Smirnov

Our differences about the definition of zoning really are not serious. Certainly no argument exists as to the existence of three types of zoning, depending upon the scale — ore body zoning, district zoning, and regional zoning. All of us at one time or another, have stated our approval of this in principle.

The main item of disagreement concerns the relation between zoning and time — not so much that we disagree on the role of time, but more upon how to define that role. To me, much zoning is essentially independent of time. For example, a solution may be depositing different elements or minerals at different locations, but at the same time. More specifically, a thermal spring may simultaneously deposit calcite at the surface and silica at shallow depths where the temperature is a few degrees hotter or the pressure a bit higher. When the temperature is lowered at depth, calcite may be deposited where silica formerly precipitated. At this point the calcite would be later than the silica, though the bulk of the two minerals were of the same age. The calcite had only traveled farther. In this case deposition is independent of time, but is controlled by physico-chemical conditions. Time is simply one element in the depositional process — I am not sure that pH does not have a greater significance than does time.

One other point to consider. I do not approve defining an ordinary word in

terms of genesis. Why try to explain in a definition of zoning, how and why zoning took place? Similarly, I would define paragenesis as deposition and distribution of elements and minerals as determined by time. Is this determined also by space?

The definition given by V. I. Smirnov for zoning is acceptable to me. This definition is: "Zoning in ore deposits is one of the regular patterns in the distribution of elements and minerals, conditioned by regular changes in the mineralogical and chemical composition of the ores in space". I also agree with V. I. Smirnov's final statement that there is a close relationship between zoning and paragenesis, and that the two should be studied together. This should not be meant to imply however, that one was the cause of the other.

6. C. F. Park's reply to J. Kutina containing a revised definition of zoning

After reviewing the discussion of zoning and the definitions so far submitted, I have tried to come up with the compromise given below:

Zoning in ore deposits is any regular pattern in the distribution of minerals or elements in space; it may be shown in a single ore body, in a mineral district, or in a large region. Although zoning is related to the spatial distribution of elements and minerals, both time and space must be considered in the study of zonal phenomena. The term paragenesis, as used in the United States, is the distribution in time, or the sequence of, minerals or elements. Paragenesis, as widely used in Europe, is an association of minerals having a common origin, for example: a tin-tungsten association or paragenesis.

Textures and structures have not been included in this definition, but they may be added at any time when found in the field. Probably these features, if used, should be supported by examples.

Possibly the definition of zoning should be enlarged to indicate *polyascendent* and *monoascendent* types. If this is done, I believe that it would be advantageous to give specific examples.

The definition given above seems to satisfy what I understand to be meant by zoning as the term is used in the United States. Should you want to emphasize time to a greater extent, this might be done as an added sentence or paragraph illustrating the relationship between space and time.