

Геохимия
процессов
миграции
рудных
элементов

Издательство «Наука»

Академия наук СССР

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии*

Геохимия процессов миграции рудных элементов



Издательство «Наука» • Москва 1977



2259

Главная тема книги — процессы миграции и концентрации химических элементов в земной коре. В первом разделе рассмотрено поведение в магматических процессах ртути, редких щелочей, молибдена, никеля и других элементов. Во втором разделе, посвященном геохимии гидротермального процесса, на основе обобщения имеющегося материала и новых экспериментальных данных (изучение изотопов серы, эксперименты при высоких температурах и давлениях и т. д.) освещены геохимические особенности телетермальных месторождений, формы переноса и условия отложения руд ртути, мышьяка, молибдена, меди, урана и вопросы соотношения эндогенных процессов в формировании гидротермальных месторождений. В последнем разделе рассмотрены вопросы геохимии экзогенных процессов — их рудообразующее значение, роль в образовании ореолов рассеяния месторождений. Впервые рассчитана интенсивность миграции и концентрации химических элементов в различных типах вод коры выветривания.

Редакционная коллегия:

Н. И. Хитаров (отв. редактор), *Н. А. Озерова*,
А. И. Перельман, *В. И. Рехарский*

Геохимия рудообразования и миграция рудных элементов в земной коре — один из важных разделов науки, которому уделяется большое значение в настоящее время. В советской геохимии это направление является традиционным и связано в основном с трудами академика А. Е. Ферсмана и его школы. Среди представителей этой школы необходимо отметить члена-корреспондента Академии наук СССР А. А. Саукова (1902—1964), исследования которого посвящены общим теоретическим вопросам геохимии, геохимии отдельных элементов — ртути, радиоактивных и других редких элементов, а также геохимии процессов миграции. В статьях настоящего сборника, написанных учениками и соратниками А. А. Саукова, в основном освещены и развиваются его представления о геохимии процессов миграции рудных элементов.

В сборнике рассмотрены процессы магматической, гидротермальной и гипергенной миграции. При этом четко выявилось два основных подхода к вопросу: с одной стороны, физико-химическая характеристика определенных природных систем и анализ поведения многих элементов в этих условиях, а с другой — углубленный анализ геохимии отдельных элементов, их поведения в различных природных системах. Оба направления хорошо дополняют друг друга, и в целом сборник по-новому освещает ряд актуальных вопросов геохимии. Большая часть сборника посвящена геохимии отдельных рудных элементов. К числу элементов, которому уделено пристальное внимание, в первую очередь относится ртуть. Исследования геохимии ртути были начаты А. А. Сауковым по инициативе и под руководством А. Е. Ферсмана еще в конце 20-х годов на месторождениях Алайского хребта. Работы А. А. Саукова, продолжавшиеся почти 40 лет, его учеников и последователей по сути дела создали целый важ-

ный раздел геохимии редких элементов. В настоящем сборнике это «ртутное направление» представлено широко. Новая информация приведена по геохимии молибдена и его спутников (урана, меди) в рудном процессе. Поведение молибдена прослежено в главнейших системах земной коры — от магматических расплавов гранитоидного типа до гидротермальных растворов, зоны осадкообразования и гипергенеза. Значительное место в сборнике уделено также геохимии редких щелочей и таллия, никеля, серы, мышьяковых месторождений.

Геохимия магматического процесса

Л. В. Таусон

Факторы миграции редких элементов в магматическом процессе

Геохимическая история редких элементов при дифференциации и кристаллизации магматических расплавов определяется двумя главными процессами. Большая часть атомов редких элементов захороняется в изверженных горных породах при их кристаллизации в процессе кристаллизационного рассеяния. Меньшая часть атомов редких элементов вследствие образования соединений с летучими компонентами магм может мигрировать вместе с ними в магматических камерах («эманационное концентрирование») и в дальнейшем частично покидать их. Таким образом, миграционная способность редких элементов в магматическом процессе в значительной степени определяется факторами эманационной дифференциации магматических расплавов, среди этих факторов главными являются состав и обилие летучих компонентов в исходных магмах, а также условия становления и дегазации интрузий.

Для гранитоидов состав и обилие летучих исходных магм определяется их геохимическим типом, а условия становления и дегазации интрузий — их морфологическим типом. Под геохимическим типом магматических пород понимается группа пород, отличающихся общностью способа образования и геологического положения, что может проявляться в близости химического и минерального состава и формировании сходных рудно-магматических комплексов в разные периоды геологической истории. Правомерность выделения таких геохимических типов особенно показательна для гранитоидов.

Как известно, в настоящее время большинство исследователей признают возможным образование гранитов тремя различными путями. Основная масса гранитоидов, особенно в фанерозое, образовалась в результате палингенного плавления вещества континентальной коры. Меньшая их часть, развитая преимущественно в подвижных поясах, могла образоваться в результате дифференциации магм основного или среднего состава, возникших вследствие селективного выплавления из вещества верхней мантии земли. Некоторое количество гранитоидов, вероятно, достаточно значительное на ранних этапах гео-

логической истории Земли, могло возникнуть в результате ультраметаморфизма и гранитизации пород кристаллического основания континентальной коры. Однако количественные исследования по геохимии редких элементов в гранитоидах показали, что палингенные гранитоиды, а также граниты, являющиеся производными базальтоидных магм, могут весьма значительно отличаться друг от друга по составу, и прежде всего по содержанию редких элементов.

Имеющиеся в настоящее время данные позволили подразделить гранитоиды на девять геохимических типов (Таусон, 1973). Первые четыре типа гранитоидов — плагиограниты толleitового ряда, гранитоиды андезитового ряда, граниты латитового ряда и агпайтовые редкометалльные граниты — рассматриваются нами как конечные кислые члены базальтоидных серий толleitового, известково-щелочного и щелочного составов. Четыре другие типа гранитоидов, по-видимому, возникают в результате палингенного плавления корового вещества и последующей дифференциации этих магм. Среди этой группы различаются палингенные гранитоиды известково-щелочного ряда, плюмазитовые редкометалльные лейкограниты, палингенные гранитоиды щелочного ряда и редкометалльные гранитоиды щелочного ряда. Ультраметаморфические гранитоиды, выделяемые в девятый тип, следует рассматривать как продукт анатектической выплавки из глубокометаморфизованного сиалического материала (мигматитов) в глубинных зонах континентальной коры.

Условия образования и особенности редкометалльного состава выделенных геохимических типов гранитоидов рассматриваются нами в специальной работе (Таусон, 1977). Характеристика их редкоэлементного состава приводится в табл. 1. Наибольшие различия наблюдаются в содержаниях таких литофильных рассеянных элементов, как рублидий, литий, стронций, барий, а также некоторых летучих компонентов (фтор). В частности, содержание рублидия колеблется от 2,6 γ/g в плагиогранитах толleitового ряда до 440 γ/g в палингенных плюмазитовых редкометалльных лейкогранитах, изменяясь, таким образом, в 170 раз. Содержания бария изменяются от 40 γ/g в агпайтовых редкометалльных гранитах до 2800 γ/g в ультраметаморфических гранитах. В результате отношение между этими двумя редкими элементами, кристаллохимически связанными с калием, изменяется почти в 150 раз, от 0,15 в агпайтовых редкометалльных гранитах в 20—22 в плагиогранитах толleitового ряда и ультраметаморфических гранитах. Весьма значительны колебания содержания такого важного летучего компонента гранитоидных магм, как фтор. В зависимости от геохимического типа гранитоидов содержание этого элемента изменяется от 0,015% в плагиогранитах толleitового ряда до 0,27% в плюмазитовых редкометалльных лейкогранитах, т. е. почти в 20 раз.

Таблица 1 Редкоэлементный состав гранитоидов различных геохимических типов

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K*	0,3	2,0	3,5	3,6	3,3	3,9	4,1	3,8	4,6	3,3
Na*	3,1	3,0	3,4	4,0	2,8	2,8	3,5	3,1	2,3	2,8
F*	0,015	0,07	0,06	0,20	0,08	0,27	0,05	0,09	0,018	0,08
B	—	—	23	—	22	27	—	—	—	15
Li	4,7	18	21	104	50	180	27	52	11	40
Rb	2,6	2100	125	270	175	440	140	270	140	200
Cs	—	—	—	(1,9)	—	(17,5)	—	—	—	5
Tl	—	—	1,0	(1,7)	0,9	2,9	0,9	—	—	1,5
Be	0,5	1,5	2,2	11,8	3,0	8,8	2,8	4,8	0,6	5,5
Sr	139	260	700	12	330	70	650	170	280	300
Ba	57	550	1700	40	830	175	1550	500	2800	830
Sn	2,7	2	5	17,7	6,2	22	3,8	5,7	2,8	3
W	—	—	3,0	—	2,5	8,4	(1,7)	2,1	—	1,5
Mo	—	1	1,7	—	1,1	1,5	1,5	1,8	1,2	1
Pb	2,8	10	23	46	27	28	19	20	(14)	20
Zn	75	43	70	390	51	40	64	43	(43)	60
Nb	2,4	8	—	320	19	33	22	—	—	20
Ta	0,4	0,4	—	18,5	(2,9)	7	(1,4)	—	—	3,5
Zr	89	115	—	2170	190	140	(410)	—	90	200
Hf	3	4	—	63	—	9	—	—	—	1
ΣTR+Y	—	135	—	—	330	(350)	480 ^{2*}	—	—	190
Ga	17	—	—	(27)	17	(23)	—	—	—	20
V	61	85	45	(2)	(21)	(11)	24	—	9	40
Cr	—	—	14	—	(38)	(4)	18	—	6	25
Nc	7,2	15	7	(10)	(17)	(3)	7	—	4	8
Co	7,1	13	3	—	(11)	—	8	—	3	5
Cu	1,5	40	8	—	(23)	—	11	—	(17)	20
K/Rb	1080	200	280	133	200	90	300	140	330	160
Ba/Rb	22	5,5	14	0,15	5	0,4	11	19	20	4,2

*Содержание этих элементов дано в %, остальных — в $\mu\text{г}$. * Без иттрия.
 Примечание. 1 — плагриограниты толеитового ряда, 2 — гранитоиды андезитового ряда, 3 — гранитоиды латитового ряда, 4 — аглитовые редкометалльные граниты, 5 — палингенные граниты извест-

ково-щелочного ряда, 6 — плюмазитовые редкометалльные лейкограниты, 7 — палингенные гранитоиды щелочного ряда, 8 — редкометалльные гранитоиды щелочного ряда, 9 — ультраметаморфические граниты, 10 — граниты, средний состав (по А. П. Виноградову).

Анализ уровней содержания летучих компонентов в наиболее распространенных гранитоидах (палингенные гранитоиды известково-щелочного ряда и гранитоиды андезитового ряда) показывает, что в их исходных магмах можно ожидать содержание воды, фтора, хлора, углекислоты, серы и бора в следующих количествах (в %): вода — 3; углекислота — 0,6; хлор — 0,2; фтор — 0,1; сера — 0,06; бор — 0,0015. При этом вода и фтор могут в значительных количествах растворяться в силикатных расплавах, играя при этом роль модификаторов их структуры и существенно изменяя некоторые кристаллофизические свойства (вязкость и др.).

Кинетика процессов эманационной дифференциации магм и, в частности, миграция в пределах магматических камер флюидных фаз, транспортирующих редкие элементы, в значительной степени зависит от морфологического типа интрузий. Морфологический тип интрузий определяется глубиной их становления и размерами. Можно выделить три главных морфологических типа гранитных интрузий: 1) абиссальные батолиты, сформировавшиеся на глубинах более 10 км; 2) мезоабиссальные батолиты, внедрившиеся на глубины 6—10 км; 3) гипабиссальные интрузии, внедрившиеся на глубины 3—6 км. В этих типах гранитных интрузий процессы кристаллизационной и эманационной дифференциации магм существенно различаются.

Абиссальные гранитные батолиты формируются, по-видимому, на значительных глубинах, в относительно спокойной тектонической обстановке. Вследствие значительного растворения летучих компонентов в магматических расплавах таких интрузий и низкого значения градиента давления летучих фаз эманационная транспортировка вещества в апикальные части таких интрузий практически отсутствует. Накопление летучих и связанных с ними редких элементов наблюдается в поздних кислых дифференциатах, формирующихся в глубинных частях интрузий. Таким образом, можно сказать, что в абиссальных батолитах направления кристаллизационной и эманационной дифференциации совпадают. Вместе с тем длительность и глубина этих процессов могут приводить к образованию в их глубинных частях поздних кислых дифференциатов, насыщенных летучими компонентами и связанными с последними редкими элементами.

В мезоабиссальных гранитных батолитах, перемещенных из глубинных зон гранитообразования на более высокие гипсометрические уровни, процессы кристаллизационной дифференциации обычно угнетены. Эманационная же дифференциация в этом типе интрузий значительно отличается от того, что происходит в абиссальных батолитах. Уменьшение парциального давления летучих компонентов в магматических расплавах приводит к формированию флюидных фаз на ранних этапах маг-

матического процесса, а относительно высокое значение градиента давления этих фаз может приводить к локальной миграции летучих компонентов и связанных с ними редких элементов в верхние части магматических камер. В поздних кислых членах таких магматических комплексов значительного концентрирования летучих не наблюдается. Наоборот, достаточно часто встречаются поздние интрузивные фазы, отличающиеся меньшими уровнями содержания летучих. Таким образом, эманационная миграция редких элементов в мезоабиссальных интрузиях наблюдается на этапе формирования главных интрузивных фаз и не отличается значительными масштабами.

В гипабиссальных интрузиях, внедрившихся на высокие уровни земной коры, процессы кристаллизационной дифференциации обычно протекают в ограниченных масштабах, в то время как процессы эманационной дифференциации весьма интенсивны. Миграция летучих фаз в этих интрузиях наблюдается еще на стадии их внедрения, в результате снижения давления, приводящего к уменьшению растворимости летучих компонентов в силикатных расплавах и выделению их во флюидную фазу. Возникающие вследствие этого скопления летучих компонентов и особенно воды и фтора в апикальных частях гипабиссальных интрузий приводят к локальному увеличению здесь парциального давления этих летучих, модификации расплавов, снижению их вязкости и значительному понижению температуры кристаллизации. Образующиеся в апикальных частях гипабиссальных интрузий плюмазитовых редкометалльных лейкогранитов «низкотемпературные» расплавы кристаллизуются при температурах 550—620° (онгониты). Вместе с летучими в апикальные части таких интрузий мигрируют многие редкие элементы и прежде всего литий, рубидий, цезий, бериллий, вольфрам, олово и тантал. На этапе кристаллизации, начинающейся на некоторой глубине, летучие, находящиеся в средних частях магматической камеры (ниже зоны начальной кристаллизации), по мере кристаллизации магм отжимаются в глубинные части интрузива. Это приводит к формированию глубинного очага «низкотемпературных» расплавов, в процессе кристаллизации и дегазации которого могут генерироваться рудоносные гидротермальные растворы.

Важнейшее следствие возможностей интенсивной миграции летучих компонентов и связанных с ними редких элементов в гипабиссальных интрузиях на магматическом этапе их истории — образование областей аномальных концентраций ряда редких элементов как в теле интрузий, так и в надинтрузивных толщах. Возможность газовой транспортировки редких элементов при высоких температурах магматического этапа в настоящее время признается большинством исследователей. Естественно, что для различных редких элементов характер их соединений с летучими компонентами магм может изменяться в

зависимости от состава и термодинамических параметров существования флюидных фаз. Экспериментальные исследования по газовому переносу некоторых тяжелых металлов показали, что он наиболее интенсивен при высоких температурах. Однако даже при самых благоприятных условиях из магматических расплавов высокотемпературной флюидной фазой может быть вынесено весьма ограниченное количество металлов, вероятно не превышающее 1% их общей массы в магматическом расплаве. Но несмотря на это, отделяющиеся от гранитных расплавов паро-газовые смеси транспортируют заметные количества редких и рудных элементов, которые они могут переносить в выше-лежащие зоны, что приводит к образованию полей аномальных концентраций в теле интрузивов и за их пределами.

Чаще всего отделение высокотемпературных эманаций начинается еще на этапе внедрения интрузий в результате вскипания магматических расплавов. Возможность отделения летучих фаз на этапе внедрения интрузий и связанное с этим закономерное изменение содержания ряда элементов в породах последовательных фаз внедрения недвигно были продемонстрированы А. М. Борсуком (1975) для гипабиссальных интрузивов и вулканогенных пород, образовавшихся в плиоцен-антропогенное время в пределах Главного Транскавказского поперечного поднятия. По представлению А. М. Борсука, в процессе развития изученной магматической системы, в ней, по крайней мере, дважды происходило отделение от расплава магматического флюида путем вскипания, флюиды выносили молибден и натрий, а при втором вскипании, уже при более низких температурах, из расплава выносились олово и калий.

Возможности выноса молибдена и ряда других рудных элементов высокотемпературной магматической водно-газовой фазой объясняют образование протяженных зон и участков с аномальными концентрациями рудных элементов, наблюдаемых в пределах зон глубинных разломов и непосредственно не связанных с первичными ореолами месторождений. Примером одной из таких зон с невысокими аномальными концентрациями молибдена, меди, свинца, цинка и ртути может служить Шахтаминская субширотная зона в Восточном Забайкалье (Таусон и др., 1968). В этой зоне наблюдается предрудный привнос Mo, Cu, Pb, Zn и Hg, с коэффициентами контрастности от 2 до 10 и возрастанием дисперсий концентраций от 5 до 35.

В связи с возможностями газовой транспортировки рудного вещества магматическими эманациями на стадиях внедрения и становления интрузий (при их интенсивной дегазации) особое значение приобретает изучение эксплозивных брекчий, металлогеническое значение которых стало особенно четко выявляться в последние годы. При этом брекчированные зоны обычно сопряжены с системами глубинных разломов, особенно с участками пересечения разломов разного простирания, с контактами

разновозрастных интрузий и т. д. Вместе с тем несомненно большая роль эксплозивных явлений в формировании месторождений и их тесная пространственно-временная сопряженность с рудно-магматическими системами, продуцировавшими эндогенные рудные залежи. Среди зон эксплозивного брекчирования особенно важны те, в которых наблюдаются следующие процессы гидротермальной деятельности. В результате именно к таким проницаемым зонам чаще всего приурочены участки с рассеянной минерализацией, заключающие значительные запасы рудных компонентов со сравнительно низкими уровнями концентрирования, но часто удобные для открытых способов разработки. Всестороннее геолого-геохимическое и геофизическое изучение таких зон рассеянной минерализации, связанных с эманационной деятельностью интрузий, представляет значительный научный и практический интерес.

После становления гипабиссальных интрузий наблюдается интенсивный приток газовых эманаций в купольные участки магматических камер. В связи с модифицирующим воздействием воды и фтора на структуру силикатных расплавов, увеличение парциального давления летучих в этих частях камер приводит к частичной реконденсации расплавов и образованию так называемых низкотемпературных расплавов, имеющих температуру солидуса 550—620°С (онгониты и др.). Вместе с тем приток летучих компонентов в апикальные части интрузий обуславливает значительное концентрирование в этих участках редких и рудных элементов, образующих с летучими компонентами магм подвижные комплексные соединения, а также образование эманационных ореолов интрузий в ближнем экзоконтакте.

В частности, в апикальных частях гипабиссальных интрузий плюмазитовых редкометалльных лейкогранитов образуются подобные расплавы, насыщенные летучими и редкими элементами и выделенные В. И. Коваленко в особый тип литий-фтористых гранитов. Сопоставление уровней содержания редких элементов в гранитоидах главных фаз плюмазитовых редкометалльных лейкогранитов и в гранитах их купольной фации (литий-фтористые граниты) показывает, что в последних резко возрастают уровни концентрации фтора, лития, рубидия, олова, вольфрама и тантала (табл. 2). По сравнению с материнскими аляскитами, которыми обычно представлены породы главных фаз гранитоидов этого геохимического типа, в апикальной литий-фтористой фации содержания лития, олова, вольфрама и тантала увеличиваются в 4—5 раз, а фтора и рубидия в 2—3 раза. В результате возрастания концентраций рубидия и значительного падения содержания бария в литий-фтористых гранитах отношение Ba/Rb в 12 раз меньше, чем в материнских аляскитах (0,04 по сравнению с 0,5).

Пример концентрирования редких элементов в породах литий-фтористой фации плюмазитовых редкометалльных лейко-

гранитов показывает, что процессы эманационной миграции редких элементов на магматическом этапе могут приводить к их значительному концентрированию и образованию участков аномальных концентраций в теле интрузивов. Интенсивная миграция редких элементов в обогащенных летучими апикальных частях гранитоидных интрузий на магматическом этапе их истории сопровождается образованием полей аномальных кон-

Таблица 2

Редкоэлементный состав гранитоидов главных фаз плюмазитовых редкометалльных лейкогранитов и их купольных литий-фтористых фаций

Элемент	1	2	Элемент	1	2
K*	3,9	3,8	W	6,2	28
Na*	2,8	2,9	Mo	1,4	2,0
F*	0,23	0,61	Pb	26	43
Li	140	550	Zn	37	62
Rb	380	980	Nb	30	56
Tl	2,8	3,7	Ta	4,8	26
Be	8,4	12,0	K/Rb	103	39
Sr	75	17	Ba/Rb	0,5	0,04
Ba	190	44	F/Li	16	11
Sn	15,3	84	Nb/Ta	6,2	2,1

* Содержание этих элементов дано в %, остальное — в $\mu\text{г}$.

Примечание. 1 — гранитоиды равных фаз плюмазитовых редкометалльных лейкогранитов, 2 — гранитоиды купольной литий-фтористой фации плюмазитовых редкометалльных лейкогранитов.

центраций редких элементов и в надинтрузивных толщах. В гиабиссальных интрузиях плюмазитовых редкометалльных лейкогранитов обычно образование в надинтрузивных толщах эманационных ореолов интрузий, в состав которых входят олово, литий, фтор и в меньшей степени — вольфрам, цезий, свинец и ртуть.

Содержания этих элементов в эманационном ореоле обычно превышают фоновые всего в 2—3 раза, при увеличении дисперсии их концентрации в 10—15 раз. Эти эманационные ореолы имеют площадной характер, довольно четко повторяя подземный контур кровли интрузии и отражая местоположение куполов. В этом отношении достаточно показательна Халчерангинская гиабиссальная интрузия плюмазитовых редкометалльных лейкогранитов в Восточном Забайкалье, которая вскрыта эро-

зией всего на 2—3% своей площади. Ее эманационный ореол по олову, фтору и цезию достаточно точно повторяет подземный контур кровли интрузии, находящейся на глубине 500—1000 м. При этом в купольных участках интрузии интенсивность

ореола возрастает. Весьма интересен эманационный ореол кристаллизационной воды. При сравнительно высоком фоновом содержании воды во вмещающих породах (1,48%) и относительно низком ее содержании в гранитах интрузии (0,81%) минимум ее концентрации наблюдается в ближней эндо- и экзоконтактной зоне гранитного массива (0,64%). С удалением от кровли интрузива содержание воды сначала увеличивается незначительно, до уровня фоновых значений, а на расстоянии 1000 м от кровли достигает максимума (2,19%). Еще дальше оно довольно быстро спускается до фонового. Изменение концентрации воды в надинтрузивной толще может быть сопоставлено с характером контактового метаморфизма вмещающих толщ. Эндоконтактная зона низких концентраций воды соответствует области биотитовых роговиков. Зона с содержаниями воды, близкими к фоновому, совпадает с областью распространения гидробиотит-мусковитовой субфации, а зона ее высоких содержаний — преимущественно с мусковитовой субфацией метаморфизованных пород.

Из редких элементов наиболее контрастный эманационный ореол образуют фтор, литий и олово. Максимальные концентрации фтора наблюдаются в ближней (50—100 м) экзоконтактной зоне интрузии, а затем, по мере удаления от нее, постепенно снижаются до фоновых на расстоянии 1000—1200 м от интрузии. Олово в ближнем экзоконтакте (до 150—200 м) имеет концентрации 10—12 γ/g , на расстоянии 200—300 м его содержание возрастает до 15—16 γ/g , а затем в интервале 300—1000 м постепенно снижается до фоновых (2,5 γ/g). Различный характер распределения фтора и олова в эманационном ореоле Хапчерангинской интрузии, возможно, объясняется многоэтапностью его формирования.

Несмотря на различия в характере распределения, для всех этих элементов мощность эманационного ореола составляет 1000—1200 м. Большой удаленностью характеризуются только эманационные ореолы свинца и ртути, содержание которых вблизи от кровли интрузии обычно незначительны. Дегазация гипабиссальных гранитоидных интрузий на магматическом этапе, по-видимому, характерна для гранитоидов других геохимических типов и особенно высоким уровнем содержания летучих. Для гранитоидов латитового ряда весьма примечательно развитие в экзозоне интрузий весьма специфических метасоматитов.

Как показал Ю. Н. Размахнин (1973), в полях оловоносных месторождений Сихотэ-Алиня надинтрузивные мезозойские флишоидные песчано-сланцевые толщи претерпевают интенсивные дорудные метасоматические изменения. Они выражаются в базификации, при которой происходит образование микролитового биотита и ощутимый привнос калия, серы, фтора, бора, олова и халькофильных рудных элементов. Ю. Н. Размахнин

назвал эти своеобразные породы биотитовыми метасоматитами, или биотитами. Им установлено, что выше биотитов развивается зона пропилютовидных изменений с кварц-серицит-гидрослюдисто-эпидот-хлорит-полевошпатовым замещением (средняя зона) и зона березитоподобных изменений с кварц-серицит-альбит-гидрослюдисто-пирит-карбонатным замещением (внешняя зона). Весьма важно, что образование этой метасоматической колонки происходило между внедрением среднеосновных интрузивов монзонитового ряда и монзонитовыми гранитами. Химически биотитизация пород сопровождается выносом кремнезема и Na и привносом K, Fe, Mg, Ca, Ti и Al. В биотитах накапливается значительное число редких и рудных элементов, среди которых особенно важны Sn и F. Например, в биотитах из Кавалеровского рудного района содержания олова достигают 21 γ/g (среднее 14 γ/g). Образование таких оловоносных биотитовых метасоматитов может рассматриваться как одна из форм предрудного привноса вещества, происходящего при дегазации рудоносных интрузий еще на магматической стадии их истории.

Рассмотренный выше материал показывает, что факторы миграции редких элементов в гранитоидных магмах в основном определяются масштабами, направленностью и интенсивностью процессов эманационной дифференциации магматических расплавов. Процессы кристаллизационного рассеяния, ведущие к захоронению редких элементов в кристаллизующихся горных породах, должны рассматриваться как явления, затрудняющие миграцию редких элементов в магматических камерах. При анализе факторов миграции редких элементов в магматических процессах следует учитывать прежде всего состав исходных магм и особенно уровень содержания летучих в них, а также морфологический тип интрузий.

В связи с возможностями интенсивной миграции редких элементов в верхних частях гипабиссальных интрузий необходимо уделить внимание изучению геохимических условий формирования очагов низкотемпературных расплавов в купольных участках таких интрузий, а также выявлению закономерностей образования зон предрудного привноса вещества в надинтрузивных толщах, осуществляемого на магматическом этапе истории интрузивов.

Литература

- Борсук А. М. Образование гранитоидной вулканоплутонической формации и время отделения потенциально рудоносных флюидов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 2.
- Размахнин Ю. И. Основные черты геохимии метасоматитов оловоносных полей Сихотэ-Алиня и их металлогеническое значение.— Геохимия, 1973, № 4.

- Таусон Л. В., Петровская С. Г., Санин Б. П. Эндогенный ореол рассеяния молибдена в Шахтаминском рудном поле.— Докл. АН СССР, 1968, № 4, 182.
- Таусон Л. В. О геохимических типах гранитоидов.— В кн.: Ежегодник 1972. Иркутск, 1973.
- Таусон Л. В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М., «Наука», 1977.

Н. А. Озерова

О дегазации ртути из глубин Земли

Введение

Ртуть — чрезвычайно информативный элемент: благодаря своему широкому рассеянию и высокой миграционной подвижности она участвует в различных природных процессах и может быть использована при рассмотрении разнообразных геологических вопросов. Изложенные ниже соображения о дегазации ртути мы рассматриваем как небольшой вклад в развитие генетической концепции образования ртутных месторождений, изучением которых очень много и плодотворно занимался А. А. Сауков (1946).

В настоящее время накопилось достаточное количество геологических, минералогических и геохимических данных, позволяющих считать, что крупные скопления ртути на Земле, сконцентрированные в пределах планетарных ртутных поясов, имеют глубинное происхождение. При рассмотрении генетических взаимоотношений ртути с различными типами магматических пород чаще всего предлагалась генетическая или парагенетическая связь ртутного оруденения с различными типами базальтоидов или их дериватами. В связи с этим была изучена ртутьность различных глубинных пород, и особенно базальтоидных, из различных геотектонических провинций. Полученные данные вкуче с геологическими материалами привели к выводу, что ртуть не имеет генетической связи с этими породами, эти связи чисто структурные, и в этом плане ртуть амагматична. Она выделяется по зонам глубинных разломов в период их активизации как продукт дегазации из глубоких частей Земли — «ртутное дыхание». Предполагается, что дегазация ртути происходит с более глубоких уровней, чем уровни генерации всех известных магматических пород. Дегазация ртути может происходить как синхронно с вулканизмом, так и вне связи с ним. О последнем свидетельствует ртутьность газовых ме-

сторождений, обусловленная процессами глубинного тектогенеза. К ртути можно полностью отнести высказывание А. Д. Щеглова (1976) о недооценке роли мантийных источников и возможности подъема рудных флюидов вне их связей с магматизмом.

Аналитические данные

Результаты, полученные по распределению ртути в базальтоидах¹, сведены в табл. 1. Пробы анализировались химически по методу, разработанному Н. Х. Айдиньян (Сауков и др., 1972). Рассматривались базальтоиды платформ и подвижных поясов: среди платформ — континентальные (Сибирская платформа) и океанические (Полинезия); среди подвижных поясов — срединно-океанические (Срединно-Атлантический и Срединно-Индийско-океанский хребты), геосинклинальные окраинно-материковые (Камчатка), эпигеосинклинальные орогенные (Фергано-Кокшаальская зона геосинклинали), а также линейные зоны тектоно-магматической активизации в эпиплатформенных условиях (область Горного Алтая и др.). Глубинное строение некоторых из этих геотектонических провинций проиллюстрировано на фиг. 1. Проанализировано более 400 проб базальтоидов, а с учетом других глубинных пород — кимберлитов, включений из кимберлитовых трубок и ультраосновных пород подвижных поясов здесь обсуждается более 700 анализов. Сознавая, что это недостаточная информация для рассмотрения распределения ртути в различных геотектонических провинциях, мы полагаем, что выявленные особенности все же представляют определенный интерес.

Одна из особенностей заключается в том, что кратоны (континентальные и океанические) характеризуются меньшим уровнем фоновых содержаний ртути, чем линейные, подвижные пояса². Среднеарифметическое фоновое содержание на платформах — для траппов Сибири и базальтоидов Полинезии — соответственно $2,6$ и $2,5 \cdot 10^{-6}\%$, а для современных и четвертичных лав Ключевской группы вулканов (островные дуги), спилит-кератофировой формации Фергано-Кокшаальской складчатой области оно равно $5,4$ и $4,6 \cdot 10^{-6}\%$. Такие же фоновые значения характерны для базальтоидов дайковых комплексов в зонах активизированных глубинных разломов ртутных провинций (фиг. 2, 3). Сложнее обстоит дело с срединно-океаническими

¹ Для изучения использовались образцы как личных сборов, так и любезно предоставленные другими исследователями: П. Ф. Андрущенко, В. А. Баскиной, М. А. Галкиным, В. И. Герасимовским, Л. В. Дмитриевым, И. П. Илюлиным, И. Т. Кирсановым, А. А. Красновым, Н. А. Никифоровым, А. А. Оболенским, И. К. Рычаговой и С. Янковичем.

² Различия в содержаниях ртути для разных групп базальтоидов установлены методами математической статистики с помощью t -критерия с надежностью 99,9%; все расчеты проводились С. В. Головиной.

Таблица 1

Основные параметры распределения ртути в базальтоидах из различных геотектонических провинций

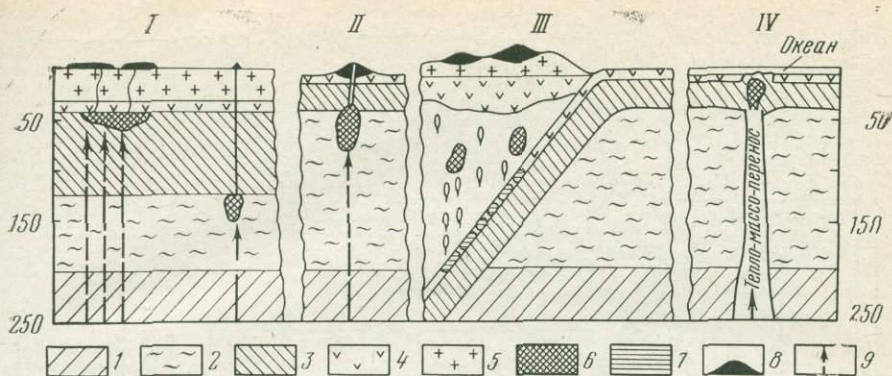
Регион	Число проб	Среднеарифметическое, $\bar{X} \cdot 10^{-4}\%$	Стандартное отклонение, S	Размах крайних значений, $1 \cdot 10^{-4}\%$
<i>Океанические базальтоиды</i>				
Сводовые поднятия				
Полинезия (Гавайский архипелаг, о-ва Самоа, Тонги)	17	2,5	1,5	1—7
То же, с постмагматическими изменениями	2	—	—	140—200
Срединные хребты				
Срединно - Индоокеанский хребет (Центрально-Индийский хребет)	10	2,0	1,0	0,9—3,5
Срединно - Атлантический хребет	18	—	—	1—100
Исландия, в целом	16	13,6	13,4	1—45 (100)
фон	9	4,2	2,7	1—9,7
повышенные значения	7	25,7	11,7	13—45 (100)
Островные дуги				
Камчатка, Ключевская группа вулканов, в целом	130	7,7	7,1	1—45 (200)
То же, фон	112	5,4	3,0	1—13
повышенные значения	18	22,2	8,4	15—45 (200)
<i>Континентальные базальтоиды</i>				
Траппы				
Сибирская платформа (за пределами районов с ртутной минерализацией)	102	2,6	2,2	0,5—15
Районы Сибирской платформы с ртутной минерализацией				
Кимберлитовая трубка Ленинградская	4	—	—	2—300
Ангаро-Илимский, фон	7	3,7	1,6	1—6
повышенные значения	3	—	—	25—180
Ангаро-Катский, в целом	19	11,5	—	4—60
фон	10	5,9	1,9	4—9
повышенные значения	9	35,6	—	20—60

Таблица 1 (окончание)

Регион	Число проб	Среднеарифметическое, $\bar{X} \cdot 10^{-6}\%$	Стандартное отклонение, S	Размах крайних значений, $1 \cdot 10^{-6}$
<i>Континентальные базальтоиды</i>				
<i>Рифтовые зоны</i>				
Восточно - Африканский рифт, восточная зона	12	1,1	0,48	0,5—2
То же, западная зона	10	2,9	—	1—7,5
<i>Раннегеосинклинальные</i>				
Фергано - Кокшаальская геосинклиналь, фон	12	4,6	1,0	1,2—4,6
То же, повышенные значения в зонах разломов	2	—	—	20—200
<i>Дайковый комплекс в зонах активизированных глубинных разломов ртутных провинций</i>				
Горный Алтай, чуйский комплекс, в целом *	12	17,3	19,0	1—60
То же, фон	6	4,4	1,9	1—6,5
повышенные значения	6	30,3	19,6	12—60
Чукотка, месторождение Пламенное, в целом	16	10,8	15,9	2—60
То же, фон	13	4,1	1,6	2—8
повышенные значения	3	40	—	30—60
Якутия, Лево-Сакунджинский рудный узел	23	—	—	3—400 до 10 000
Верхоянье, рудный пояс	5	—	—	5—250

* Анализы заимствованы из работы А. А. Оболенского и Р. В. Оболенской (1968).
Примечание. В скобках указаны аномально высокие содержания, не вошедшие в расчет.

хребтами и рифтовыми зонами на континентах. Среди них в отношении ртути выделяются пассивные и активные. К первым, в частности, относятся изученные отрезки Центрально-Индийского хребта — одной из ветвей Срединно-Индоокеанского хребта — и участки западной ветви Восточно-Африканского рифта, средние содержания ртути — 2,9 и $2,0 \cdot 10^{-6}\%$ — близки таковым для платформенных базальтоидов. Ко вторым относится Срединно-Атлантический хребет. Более подробно здесь изучена Исландия, где среднее фоновое значение $4,2 \cdot 10^{-6}\%$. Следует особо отметить, что фоновые содержания

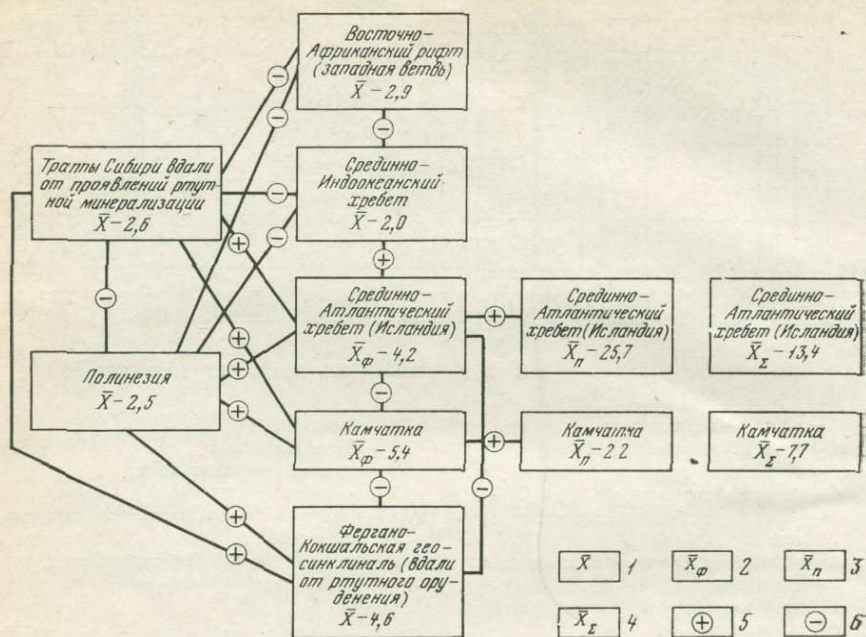


Фиг. 1. Схема развития вулканизма в главных тектонических областях Земли (по Г. С. Горшкову, 1974)

- | | |
|---|---|
| I — внутриконтинентальные области; | 4 — базальтовый слой; |
| II — внутриокеанические острова; | 5 — гранитный слой; |
| III — островные дуги и активные края континентов; | 6 — области генерации магм, |
| IV — области срединно-океанических хребтов; | 7 — эклогиты; |
| 1 — подастеносферные области мантии; | 8 — излияния базальтоидов на дневную поверхность; |
| 2 — астеносфера; | 9 — дополнительный тепловой поток |
| 3 — надастеносферные (литосферные) части мантии; | |

ртути, характерные в целом для линейных, подвижных зон, находятся на уровне кларка земной коры ($4,5 \cdot 10^{-6}\%$; Сауков и др., 1972), в кратонах они соответственно ниже этой величины.

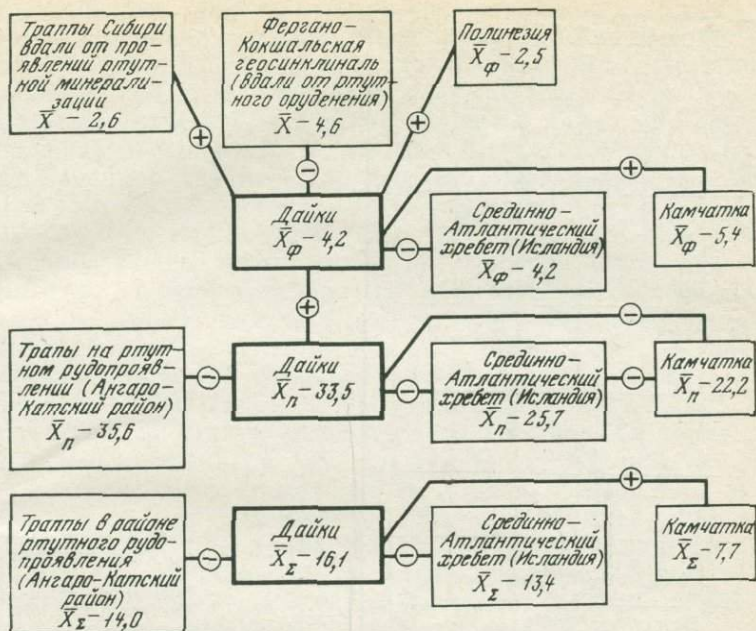
Другая более важная особенность и более контрастно проявленная, чем первая, заключается в том, что только для линейных, подвижных поясов характерны anomalously повышенные концентрации ртути — обычно до десятитысячных долей процента (см. табл. 1). Такое заключение отнюдь не означает, что в платформенных базальтоидах не могут встретиться повышенные содержания ртути, связанные с трапповым магматизмом, все дело в масштабности явления. Так, например, среди детально изученных нами траппов районов кимберлитового вулканизма только в одном случае — в контактовой части дайки, секущей трубку Ленинградская, встречены повышенные содержания ртути — до $2 \cdot 10^{-4}\%$, в то время как в других образцах этой дайки они составляют лишь первые миллионные доли процента. Появление повышенных содержаний ртути обусловлено деятельностью ртутьсодержащих гидротерм в кимберлитовой трубке с образованием кварцевых жезд, в которых очень редко отмечены микровыделения киновари — на контакте с дайкой. Связь этих гидротерм с трапповым вулканизмом проблематич-



Фиг. 2. Сопоставление содержания ртути в базальтоидах из различных геотектонических провинций

- 1 — 4 — среднеарифметические:
 1 — для провинций с одной совокупностью проб;
 2 — 4 — для провинций, где выделяются две совокупности ($2 - \bar{X}_\Phi$ — с фоновыми значениями ртути,
 3 — \bar{X}_Π — с повышенными,
 4 — \bar{X}_Σ — среднеарифметическое для этих провинций);
 5 и 6 — сходство и различие совокупностей (5 — значительно различаются, с надежностью 99,0—99,9%, 6 — не отличаются)

на. Другие известные случаи повышенных содержаний ртути в трапах надежно интерпретируются в связи с вторичным более поздним процессом, скорее всего, не имеющим никакой связи с трапповым вулканизмом. Подобного рода данные мы, естественно, должны исключить из нашего рассмотрения. Приведем следующий пример. На площади проявления траппового вулканизма на юге Сибирской платформы, в Ангаро-Катском и Ангаро-Илимском железорудных районах известны проявления киноварной минерализации, сопровождающиеся первичными ореолами рассеяния ртути. Последние проявлены как в трапах, так и во вмещающих вулканогенно-осадочных и осадочных породах и отчетливо контролируются проницаемыми зонами: трещиноватостью, контактными частями даек и т. д. Эти особенности распределения ртути, а также значительный разрыв во времени между внедрением траппов и ртутными минерало-



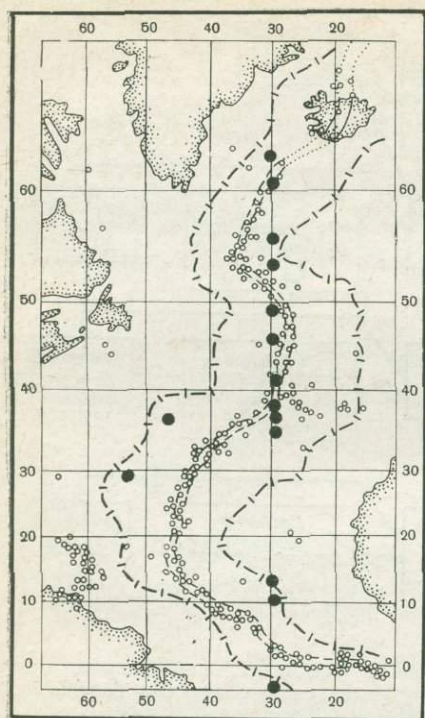
Фиг. 3. Сравнение базальтоидов дайкового комплекса, приуроченного к глубинным разломам, контролирующим ртутные пояса, с другими базальтоидами — по содержаниям ртути

Условные обозначения см. фиг. 2

образованием (Страхов, 1971; Кандер, Ключанский, 1971) свидетельствуют отнюдь не в пользу связи эпитермальной ртутной минерализации с трапповым вулканизмом. Таким образом, существующие данные указывают на то, что базальтоидный магматизм, характерный для устойчивых областей кратонов — платформенных и океанических, не сопровождается заметными проявлениями аномально повышенных концентраций ртути. В то же время в подвижных поясах этот процесс проявлен весьма отчетливо.

Приведем три, на наш взгляд, довольно показательных примера таких поясов. Это в первую очередь Срединно-Атлантический хребет. Здесь отмечаются повышенные содержания ртути — до $1 \cdot 10^{-4}\%$ как в базальтоидах дна океана, так и на о-ве Исландия — при весьма значительной дисперсии значений: $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}\%$ (см. табл. 1). Следует указать, что эти особенности — наличие повышенных концентраций и широкие вариации в содержаниях — характерны не только для вулканических пород основного состава, но и для средних и кислых¹.

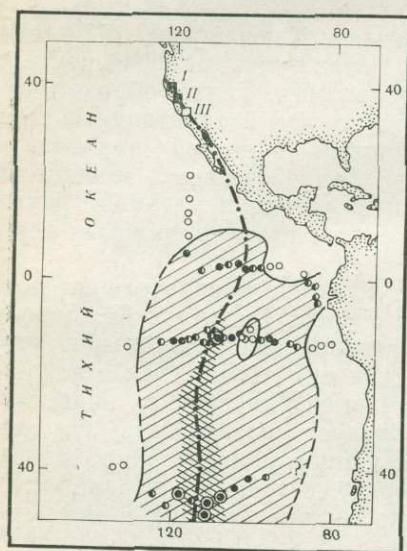
¹ Пределы концентраций ртути в проанализированных нами породах среднего и кислого состава на о-ве Исландия: $2 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-5}\%$ (12% проб).



Фиг. 4. Схема строения Средне-Атлантического хребта

- 1 — эпицентры землетрясений (по Такеучи и др., 1970);
- 2 — участки отбора осадков, анализировавшихся на ртуть;
- 3 — границы хребта;
- 4 — Центральная рифтовая долина

Фиг. 5. Схематическая позиция ртутных месторождений Калифорнии и участков отбора современных осадков Тихого океана, анализировавшихся на ртуть (данные о содержаниях ртути в осадках см. Boström, Fischer, 1969)



- 1 — разлом Сан-Андреас (на континенте);
- 2 — осевая зона Восточно-Тихоокеанского хребта;
- 3 — ртутные месторождения Калифорнии (I — Нью-Альмаден, II — Нью-Идрия);
- 4 — ртутьсодержащее нефтяное поле Цимрик (III). Области Восточно-Тихоокеанского хребта с содержаниями ртути (в %):
- 5 — $2 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$;
- 6 — больше $2 \cdot 10^{-5}$;
- 7 — 10 — точки отбора проб (7 — с содержанием ртути $< 2 \cdot 10^{-6}$,
- 8 — $2 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$,
- 9 — $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-5}$,
- 10 — $> 2 \cdot 10^{-5}$)

Причем процесс образования ртутных аномалий сопряжен по времени с вулканическим процессом, о чем свидетельствует ртутная газовая атмосфера, установленная в активную стадию извержения над вулканом Хелгефел (Mercury..., 1973). Чрезвычайно важно отметить, что такие же, как в лавах, повышенные содержания отмечаются и в донных осадках, отобранных в пределах Срединно-Атлантического хребта (Айдиньян и др., 1963). В 51 пробе осадков пределы содержаний ртути $8 \cdot 10^{-6}$ — $1,8 \cdot 10^{-4}$ %, среднее $4,5 \cdot 10^{-5}$ % (фиг. 4).

Второй пример — это молодые и современные базальты Ключевской группы вулканов (Курило-Камчатская островная дуга)¹. Данные по ним уже приводились (Озерова, Унанова, 1965; Сауков и др., 1972); к ним следует добавить результаты анализов по прорыву Пийпа на Ключевском вулкане (извержение 6/X—29/XII 1966 г.). Пробы отбирались И. Т. Кирсановым в активную стадию извержения и автором — в период затухания (начало января 1967 г.), так что ни о каких позднейших процессах здесь не может быть и речи. Содержания ртути изменялись от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ %. При анализе этих и предыдущих данных отчетливо выделяются два устойчивых семейства базальтоидов: первое — со средним низким содержанием $5,4 \cdot 10^{-6}$ % и второе — со средним повышенным $2,2 \cdot 10^{-5}$ %. Последнее близко таковому в лавах Срединно-Атлантического хребта (см. табл. 1). Здесь так же, как и в Исландии, газогидротермальный процесс, характеризующийся повышенными концентрациями ртути, сопряжен с вулканизмом. На это указывают данные о повышенных содержаниях ртути в вулканических газах Курило-Камчатской провинции и продуктах отложения этих газов (Айдиньян, Озерова, 1966; Сауков и др., 1972). Этот процесс привел даже к образованию небольшого ртутного рудопроявления на вулкане Менделеева (Озерова и др., 1969).

Третий пример — дайковый комплекс щелочных базальтоидов в зонах активизированных глубинных разломов, предшествующий ртутному оруденению и наиболее близкий с ним по возрасту. С этими дайками некоторые исследователи (Кузнецов, Оболенский, 1970) парагенетически связывают ртутное оруденение. Содержания ртути в дайках обычно изменяются от $1 \cdot 10^{-6}$ до первых десятитысячных долей процента (см. табл. 1), но могут иногда достигать $1 \cdot 10^{-2}$ % (Лево-Сакинджинский рудный узел в Якутии и др.). Детальное исследование, проведенное выборочно для отдельных даек Лево-Сакинджинского рудного узла (так же, как и для описанных выше трапповых даек Ангаро-Катского района) позволило установить, что содержания $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$ % аномальны и обусловлены наложенным вторичным по отношению к породам процессом и про-

¹ Мы не рассматриваем здесь андезиты этой провинции, поскольку ограничили свое обсуждение материалами по базальтоидам.

явлены в равной степени как в дайках, так и во вмещающих их породах. Микроскопическое изучение образцов даек, где установлены сотые доли процента ртути, показало, что в большинстве случаев такие содержания обусловлены наличием тонковкрапленной наложенной киновари. Но эти процессы — внедрение даек, формирование ртутных аномалий и ртутное рудообразование — в пределах активизированных структур глубинных разломов сближены во времени и могут рассматриваться в определенном геологическом единстве, поскольку их появление закономерно в истории геологического развития региона, хотя это отнюдь не означает общности источника. Таким образом, линейные подвижные зоны на отдельных своих участках характеризуются аномально повышенными содержаниями ртути, обусловленными газогидротермальной деятельностью.

Последняя особенность, на которой хотелось бы остановиться, не придавая ей универсального значения, это — наличие коррелятивной связи ртути и калия¹, выявленной в базальтах недавнего прорыва Пийпа на Ключевском вулкане. Изучались лавы без следов газогидротермальной деятельности и отобранные в поле действия фумарол. Коэффициент корреляции (r) этих двух элементов 0,77 и рассчитан с надежностью 99,9%.

Таблица 2

Основные параметры распределения ртути в кимберлитах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Сибирской платформы (данные Н. А. Озеровой и др., 1976)

Порода	Число проб	Среднеарифметическое, $\bar{X} \cdot 10^{-6} \%$	Стандартное отклонение, S	Размах крайних значений, $10^{-6} \%$
Кимберлиты	122	1,0	1,2	0,2—8,0(40)*
Включения	87	2,3	2,8	0,2—20 (200)
Шпинелевые перидотиты	19	4,3	5,0	0,2—20
Гранатовые перидотиты	27	1,6	1,4	0,2—6,0
Эклогиты	34	2,2	2,0	0,5—10,0

* В скобках указаны максимально аномальные содержания; они не учтены в расчете, поскольку природа их обусловлена позднейшими постагматическими процессами.

После обзора по распределению ртути в базальтоидах приведем некоторые сравнительные данные по другим глубинным породам — различным типам ультрабазитов. По устойчивым областям — платформам и щитам — наиболее полными данными мы располагаем по кимберлитовым трубкам (табл. 2). Кимберлиты имеют низкие содержания ртути, даже более низкие,

¹ Данные по содержанию калия заимствованы у И. Т. Кирсанова.

чем в траппах: среднее $1 \cdot 10^{-6}\%$ по сравнению с $2,5 \cdot 10^{-6}\%$. Сопоставимы с траппами включения из кимберлитовых трубок (среднее $2,3 \cdot 10^{-6}\%$). Те же пределы характерны для ультраосновных пород древних щитов; например, среднеарифметическое для большинства изученных массивов Балтийского щита $(1,2-2,5) \cdot 10^{-6}\%$ (Сауков и др., 1972), но в одном случае (Сальные тундры) обнаружено уникально низкое содержание ртути: среднее $< 3 \cdot 10^{-7}\%$ как в ультраосновных породах (шпинелевые перидотиты, гранатовые пироксениты, пироксениты), так и в ассоциирующих с ними эклогитах (Озерова и др., 1974).

Для подвижных поясов мы располагаем материалом по породам габбро-пироксенит-дунитовой формации Урала, по альпинотипным гипербазитам Малого Кавказа и Урала и рифтовой зоны Срединно-Индоеокеанского хребта (Сауков и др., 1972). В гипербазитах из габбро-пироксенит-дунитовой формации Урала среднее содержание ртути $1,5 \cdot 10^{-6}\%$, но в отдельных участках этого пояса отмечаются спорадически повышенные значения, достигающие $n \cdot 10^{-5}\%$, которые хорошо интерпретируются с позиций более позднего наложения ртути, проникающей по зонам глубинных разломов. Для альпинотипных гипербазитов Малого Кавказа и Урала среднеарифметические составляют $(2,9-4,4) \cdot 10^{-6}\%$. В перидотитах на одном из участков рифта Срединно-Индоеокеанского хребта оно равно $2,5 \cdot 10^{-6}\%$. Более высокие значения приводят Л. В. Дмитриев, В. Л. Барсуков и Г. Б. Удинцев (1970) для рифтовой зоны Срединно-Атлантического хребта (район Азорских островов) — $9,2 \cdot 10^{-6}$ — $1,8 \cdot 10^{-4}\%$, рассматривая эту ртуть как следствие вторичного, наложенного процесса.

Резюмируя эти данные, мы приходим к выводу, что содержания ртути в ультрабазитах, в общем низкие и близки таковым в базальтоидах. И так же, как это наблюдалось для базальтоидов, только в подвижных линейных зонах, на отдельных участках отмечаются повышенные концентрации ртути — следствие вторичных газогидротермальных процессов.

Обсуждение результатов

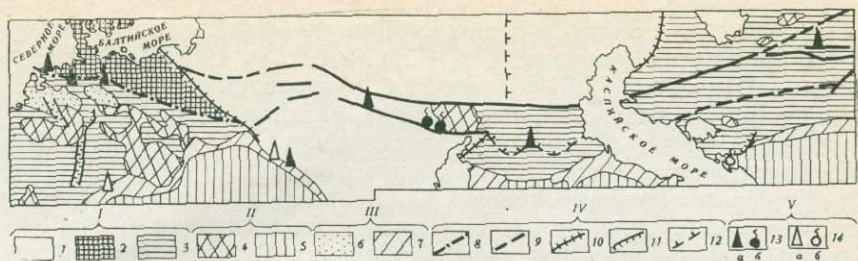
Из всего изложенного выше подчеркнем два вывода, весьма важные для дальнейшего обсуждения. Во-первых, среднеарифметические фоновые содержания ртути в базальтоидах различных геотектонических провинций, а также в гипербазитах, находятся на уровне кларка или ниже его, и во-вторых, заметное проявление аномально повышенных концентраций ртути в этих породах (при большой дисперсии значений) фиксируются в основном в пределах линейных, протяженных зон и связано с вторичным, наложенным процессом. Важно отметить также, что аналогичные повышенные значения ртути наблюдаются в осадочных и метаморфических породах в пределах таких ли-

нейных зон. Очевидно, глубинные разломы, которые определяют развитие подвижных поясов, явились теми путями, по которым осуществлялась дегазация ртути из глубин Земли — «ртутное дыхание». При этом в одних случаях процесс дегазации происходил синхронно с вулканизмом, как это наблюдается в Курило-Камчатской вулканической области и в Исландии, в других — вне связи с ним. Эти данные о распределении ртути согласуются с общепланетарной концепцией А. П. Виноградова (Vinogradov, 1969) о первичном распределении микроэлементов и о вторичном, наложенном, обязательном процессах дегазации верхней мантии.

Весьма показательными геотектоническими провинциями современной или недавней дегазации ртути являются срединно-океанические хребты. Изложенный выше геохимический материал по Срединно-Атлантическому хребту — наличие повышенных содержаний ртути при широкой дисперсии значений в вулканических породах разного состава (основных и кислых) в современных осадках и газах действующих вулканов — довольно убедительно, на наш взгляд, свидетельствует о современном проявлении этого процесса.

Другим примером является Восточно-Тихоокеанский хребет. Здесь установлены повышенные содержания ртути в современных океанических осадках (Boström, Fischer, 1969), которые хорошо коррелируются с наличием здесь высокого теплового потока и распределением магнитных аномалий. Интересно, что далее к северу, на простирании осевой зоны Восточно-Тихоокеанского хребта расположен глубинный разлом Сан-Андреас, контролирующий размещение молодого ртутного оруденения Калифорнии (фиг. 5). Таким образом, эманирование ртути реализуется здесь повышенными ее содержаниями в океанических осадках, а значительные ее концентрации — образованием собственных ртутных месторождений: Нью-Альмаден, Нью-Идрия, Сульфур-Бэнк и другими, а также ртутьсодержащего нефтяного месторождения Цимрик (Калифорния), где ртуть самопроизвольно выпадает на местных насосных станциях; общее количество выделившейся ртути оценивается в несколько сотен тонн. Образование столь специфического месторождения обусловлено отсутствием здесь сероводорода (подробнее см. статью настоящего сборника «Об источнике серы ртутных месторождений в гипербазитовых поясах»).

Из приведенных выше двух примеров отнюдь не следует, что все срединно-океанические хребты в равной степени «дышат» ртутью. Очевидно, это связано с активизацией отдельных участков и глубиной их заложения. Так, например, Г. Б. Рудник и В. И. Чернышева (1973) показали, что три крупные ветви Срединно-Индийского хребта по ряду признаков — геологических, геофизических и геоморфологических — находятся на разных стадиях развития. Этим, возможно, обусловлено по-



Фиг. 6. Связь ртутьсодержащих газовых и газонефтяных месторождений с системой глубинных разломов южного обрамления Европейской платформы (по данным Международной тектонической карты Европы, 1962; Айзберга и др., 1971)

- | | |
|---------------------------------------|---|
| I — платформы: | |
| 1 — докембрийская, | та по границе докембрийской и эпигерцинской платформ. |
| 2 — предположительно докембрийская, | 9 — глубинные разломы Сарматско-Туранского линейamenta, |
| 3 — эпигерцинская; | 10 — шовные зоны, |
| II — складчатые зоны: | 11 — альпийские разломы, |
| 4 — герцинские, | 12 — флексуры; |
| 5 — альпийские; | V — газовые месторождения (а) и газопроявления (б); |
| III — краевые прогибы: | 13 — ртутьсодержащие, |
| 6 — герцинские, | 14 — с низкими концентрациями ртути |
| 7 — альпийские; | |
| IV — тектонические нарушения: | |
| 8 — зона глубинных разломов фундамен- | |

явление пассивных в отношении ртути участков срединно-океанических хребтов (см. табл. 1, Срединно-Индоеокеанский хребет).

Чрезвычайно интересные материалы для изучения дегазации ртути дают ртутьсодержащие газовые и газонефтяные месторождения. Этих данных пока еще недостаточно, но и они уже информативны. Наиболее изучена в этом отношении газоносная провинция Центральной Европы (Acterberg, Zaapen, 1972; Tunp, 1973; Dikenstein et al., 1973; Озерова, 1975). Если рассмотреть в целом позицию ртутьсодержащих¹ газовых месторождений этой провинции, то можно видеть, что они в общем тяготеют к протяженной системе линейных шовных прогибов, простирающихся от южной Англии до Аральского моря (фиг. 6). Ось системы в основном совпадает с тектоническим швом, разделяющим герцинский и каледонский фундаменты эпипалеозойской платформы. Отдельные звенья этой системы расположены кулисообразно, вдаются в тело молодой или древней платформы и имеют различное время заложения — от позднермского до мелового (Хаин, 1973). В этой системе расположены (с запада на восток): ртутьсодержащие газовые и

¹ Термин «ртутьсодержащие» употребляется здесь в геохимическом плане: в этих месторождениях отмечены содержания ртути, превышающие кларк в атмосфере на 3 и более порядка.

газо-нефтяные месторождения Гронинген (Нидерланды), Аннавен, Лонинген, Гольденштедт, Баренборстель (ФРГ), Зальцведель — Пекензен (ГДР), газовые месторождения Днепровско-Донецкой впадины (Опошня, Гадяч), газопроявления в северо-западной части Донецкого антиклинала² и месторождения Ставропольского поднятия³. Данные о содержании ртути далее к востоку значительно меньше. Следует все же указать, что повышенные содержания наблюдались нами в газовом месторождении Учкыр, расположенном в пределах Бухарской флексуно-разрывной зоны. Эта структура рассматривается Р. Е. Айзбергом и др. (1971) как составная часть Сарматско-Туранского линеймента земной коры, простирающегося в субширотном направлении (включая Донбасс) и характеризующегося различным геологическим строением и историей развития. По-видимому, вся эта планетарная структура ответственна за дегазацию ртути. Активизация отдельных ее звеньев в разное время, в том числе и в новейшее, очевидно, приводила к повышенному эманированию ртути совместно с другими летучими, а газовые залежи способствовали ее сохранению. Эта ртуть в отдельные геологические периоды могла, вероятно, формировать промышленные месторождения (Панов, 1973). Данных для однозначности подобного заключения в региональном плане пока еще недостаточно, но такое предположение кажется нам заслуживающим внимания.

В согласии с концепцией о «ртутном дыхании» находятся минералогические особенности ртутных месторождений и, в частности, широкое развитие в некоторых из них самородной ртути. Она имеет не только вторичное, но безусловно и первичное происхождение. Это в первую очередь, упоминавшиеся выше ртутьсодержащее месторождение Зальцведель-Пекензен (газовое), Цимрик (газо-нефтяное). Широко распространена металлическая ртуть на ртутном месторождении Итомука (Япония), где соотношение ее с киноварью составляет 7 : 3. Показательно в этом плане и самое крупное в мире ртутное месторождение Альмаден. Здесь все известные руды — с различных участков и разных горизонтов (а обрабатывается оно уже на глубине 504 м) пропитаны самородной ртутью, а в отдельных забоях вскрывались полости объемом до 1 м³, заполненные ею. Интересно, что самородная ртуть установлена в первичных включениях в киновари. Знакомство с опубликованными материалами, а также (к сожалению, лишь беглый) осмотр его убеждают в том, что значительная часть самородной ртути здесь первична. К этому выводу приходят и испанские геологи (Calvo Calvo, Guilemany, 1974), но для объяснения образования металлической ртути они предполагают сложный меха-

² Данные С. И. Кирикилицы и др. (1972).

³ Данные Н. А. Озеровой и др. (1974).

низм — выпадение из насыщенной ртутью атмосферы, пропитывающей сульфидный расплав, что, на наш взгляд, нереально. Значительно развита самородная ртуть и на другом крупном ртутном месторождении — Идрия. Геологические материалы здесь наглядно указывают на возможность первичного происхождения, по крайней мере, части самородной ртути. Она отмечается не только в рудовмещающем покрове вместе с кинноварью, но и в подстилающем, где она преобладает. Поскольку структура здесь такова, что при рудообразовании происходило восходящее движение эманаций, то преобладание самородной ртути в глубоких частях месторождения, по-видимому, указывает, на миграцию части поступающей ртути в виде паров металлической ртути. Известны проявления самородной ртути и на многих других ртутных месторождениях. Отметим еще, что первичное происхождение ее на одном из участков Хайдарканского месторождения — Промежуточном, убедительно доказано геологическими и геохимическими данными (Федорчук, 1958).

Интересно обсудить уровни генерации ртути, хотя эти рассуждения наиболее спекулятивны. Низкие среднеарифметические фоновые содержания ртути в базальтоидах (кларковые и закларковые) свидетельствуют, на наш взгляд, о бесплодности очагов этих пород как рудогенерирующих. Столь же низкие содержания ртути отмечены в различных типах ультрабазитов, кимберлитах и, что особенно важно, в ксенолитах кимберлитовых трубок — перидотитах и эклогитах, которые считаются отторженцами верхней мантии и рассматриваются как прямой источник информации ее состава (Кузнецов, 1964; Соболев, 1973). Таким образом, те глубинные уровни Земли, о составе которых мы можем судить по их представителям — породам — на поверхности, значительно обеднены ртутью. Это согласуется с известными представлениями о значительной дифференцированности верхней мантии до 200 км и более. Первичная мантия по составу предполагается близкой к составу каменных метеоритов — хондритов. Уровень содержания ртути в этих породах значителен: $1,9 \cdot 10^{-4}\%$ — без учета углистых хондритов, где содержания ртути еще более высоки (по сводке Reed, 1971, и нашим данным — Ozerova et al., 1973). Если это предположение верно, тогда можно считать, что мантия в целом характеризуется повышенными концентрациями, а самые верхние ее части обеднены, дегазированы ртутью в связи с процессами дифференциации. Время дифференциации превышает 1 млрд. лет, а по некоторым данным может достигать 2—2,5 млрд. лет (Соболев, 1973). Возможно, справедливо предположение Камерона и Джонассона о повышенной дегазации ртути в нижнепротерозойское время, с чем они связывают появление значительных концентраций ртути в сланцах того же возраста на Канадском щите (Cameron, Jonasson, 1972).

Существующие геофизические и геотермические данные и соответствующие расчеты позволяют полагать, что глубина залегания астеносферы в течение геологической истории развития Земли увеличивалась (Хаин, 1973). Соответственно дегазация с течением времени происходила все с более глубоких уровней, которые в отличие от верхних горизонтов верхней мантии, по видимому, характеризуются повышенными содержаниями ртути. С этим мы должны считаться при рассмотрении ювенильных источников ртутных месторождений в период фанерозоя.

Приуроченность аномально повышенных концентраций ртути к линейным подвижным зонам, а, может быть, и увеличение среднеарифметического фонового содержания в этих зонах по сравнению с кратонами, вероятно, объясняется значительно большей глубинностью линейментов, чем кратонов, поскольку «существует определенная связь между масштабом структурных форм и глубиной их заложения в недрах Земли» (Хаин, 1973, стр. 444).

Здесь следует сказать, что в настоящее время в строении Земли выделяется геологическая оболочка или тектоносфера, являющаяся основной областью проявления тектонических и магматических процессов. Она включает литосферу (земную кору и верхние горизонты верхней мантии 60—120 км), астеносферу — слой низких скоростей сейсмических волн (до глубины 400 км) и слой Голицина (до глубины примерно 700 км). А сама астеносфера не представляет единого слоя и состоит из нескольких сближенных слоев. Так, в зоне перехода от Азиатского материка к Тихому океану на глубинах 65—430 км выделяются четыре астеносферных слоя. Имеются указания на наличие слоев низких скоростей сейсмических волн в средней и нижней частях мантии (Хаин, 1973).

После такого отступления отметим, что в геосинклинальных подвижных поясах разломы уходят на максимальную глубину, достигая низов слоя Голицина, а на платформах глубина активных разломов значительно меньше: здесь преобладают глубокие коровые и подкоровые глубинные разломы, проникающие до подошвы коры и могущие достигать кровли астеносферы. Соответственно и глубина поступления эманаций будет различна. Можно предположить в самой осторожной форме, что вследствие наибольшей глубинности разломов геосинклинальных поясов именно к этим структурам на поздних стадиях их развития и в период их платформенной активизации приурочиваются ртутные пояса — основные концентраторы ртути на Земле.

Что касается базальтовых очагов, то они образуются на более верхних этажах, чем эманации, обеспечивающие теплоперенос. Это изобразил на приведенной выше схеме Г. С. Горшков (см. фиг. 1). Геологические свидетельства существования ювенильных потоков как агентов магмообразования приводят Ю. А. Кузнецов и Э. П. Изох (1969). Для рассмотренной выше

Ключевской группы вулканов такой механизм подробно описывается В. К. Утнасиным с соавторами (1974). Они предполагают его, подобно В. В. Велинскому (1970), в участии разогретых газовых струй, которые формируются в сейсмофокальном слое при снятии напряжения во время землетрясений и, мигрируя по ослабленным зонам к дневной поверхности, вызывают частичное плавление вещества верхней мантии на сравнительно небольших глубинах. О глубине генерации этих флюидов существуют различные гипотетические высказывания. Есть предположения и о весьма глубинном их происхождении. Так, Г. С. Горшков (1974), используя петрологические материалы, а также гипотезу Е. В. Артюшкова (1970) о глубинной дифференциации вещества Земли, полагает, что поступление тепла и вещества в область срединно-океанических хребтов происходит из очень глубоких частей мантии, может быть, от границы с ядром. Г. П. Горшков и И. А. Островский (1974) считают нижнюю мантию источником рудных флюидов.

При обсуждении состава летучих большую роль отводят K_2O . О продолжающейся дегазации мантии с выносом K_2O уже после дифференциации верхних горизонтов верхней мантии и становления коры писал В. С. Соболев (1973). Известные эксперименты В. К. Маркова и др. (1968) не противоречат такому предположению. Они свидетельствуют о том, что повышенные давления не способствуют фиксации калия в горных породах. В этой связи напомним данные о коррелятивной связи ртути и калия в породах недавнего извержения Ключевского вулкана, а также приведем материалы В. Л. Барсукова и Л. В. Дмитриева (1975) об обогащении базальтов в отдельных участках Срединно-Атлантического хребта калием, сопровождающимся пяти-шестикратным увеличением содержания олова. Видимо, в отсутствие развитой коры ювинильный калий может сопровождать ртуть и другие флюиды из глубин Земли.

Весьма показательна корреляция аномальных содержаний ртути в пределах линейных подвижных зон с «мантийным» гелием. Такую связь можно наблюдать в Срединно-Атлантическом хребте, где отмечались аномально высокие содержания ртути и известны повышенные отношения He^3/He^4 и в газах; эта корреляция фиксируется и для всей Курило-Камчатской провинции и, что особо хотелось бы отметить, — в газопаровых струях вулкана Менделеева, формирующих современную ртутную минерализацию (Толстихин и др., 1972; Polak et al., 1975).

Некоторые геологические следствия

Подытоживая все изложенное выше, следует подчеркнуть, что главные концентрации ртути на Земле — месторождения, приуроченные к региональным ртутным поясам, — мы склонны считать продуктом дегазации глубоких частей Земли, не связанным

генетически с какими-либо определенными магматическими породами. При таком подходе известные ряды рудных формаций, включающие ртутное оруденение, нельзя рассматривать как порождение общих магматических источников. Появление этих формаций предопределено геологической историей развития региона, когда в определенные периоды геологического развития реализуются, закономерно сочетаясь, различные источники, в том числе и глубинные мантийные.

Изложенные выше геохимические материалы, наряду с известными геологическими, позволяют рассмотреть с геохимических позиций положение ртутного оруденения в общем ходе развития геосинклинальных областей. Как считают большинство исследователей (Смирнов, 1947, 1971; Кузнецов, 1971 и др.), ртутные месторождения не образуются на ранних геосинклинальных и средних этапах развития складчатых систем. Они формируются в заключительные, посторогенные стадии развития подвижных зон земной коры при превращении их в платформенные области и во время тектоно-магматической активизации складчатых областей и древних платформ. Ртутная и ртутьсодержащая минерализация может образоваться и на ранней, собственно геосинклинальной стадии развития. Если полагать, что островные дуги и срединно-океанические хребты отвечают раннегеосинклинальным стадиям развития складчатых систем, то примером такого типа минерализации в настоящее время можно считать ртутное рудообразование на вулкане Менделеева в пределах Курильской островной дуги (Озерова и др., 1969), а также формирование ртутных аномалий в Срединно-Атлантическом хребте. Более значительны по масштабу концентрации ртути в колчеданных рудах, формирование которых также связано с ранним этапом развития геосинклиналей. Ориентировочные подсчеты, проведенные для колчеданных месторождений Урала с учетом ореолов пиритизации, показали, что общее количество заключенной в них ртути (если принять за исходное содержание, характерное для неметаморфизованных колчеданных руд, составит несколько десятков тысяч тонн. Таким образом, ртуть в значительных количествах выделяется и в раннюю, собственно геосинклинальную стадию развития регионов, но вследствие отложения больших масс сульфидов и своей халькофильности она соосаждается с ними, не образуя крупных самостоятельных проявлений. Общее количество выделившейся при этом ртути все же в несколько, а может быть, и в десятки раз меньше, чем для тех ртутных концентраций, которые сформировались в более поздние эпохи и образуют региональные ртутные пояса (при таком сравнении мы учитываем как месторождения, так и связанные с ними ртутные ореолы). Но если рассматривать в геохимическом плане и оценивать все то абсолютное количество ртути, которое поступает в раннюю геосинклинальную стадию из глубин Земли, мы должны учитывать не только кон-

центраторы ртути — колчеданные руды, но и базальты. Тогда общая масса ртути, очевидно, будет соизмерима (или даже больше) с тем ее количеством, которое выделяется в поздние стадии активного рудогенеза. Эти данные согласуются с известными геологическими положениями: активное поступление мантийного материала происходит в раннюю и посторогенную стадии развития геосинклинали, а также в эпоху тектоно-магматической активизации. Стадия орогенеза в этом плане неблагоприятна для образования крупных месторождений ртути, поскольку в это время процессы замыкаются в основном в коре, и формируются только гранитоидные массивы палингенного происхождения.

Причины образования крупных концентраций ртути в поздние этапы и отсутствие таковых на раннегеосинклиальной стадии развития регионов можно предположительно объяснить следующим образом. В раннюю стадию развития геосинклиналей ртуть, поступающая из верхней мантии в верхние оболочки Земли, сопровождается обильным базальтовым магматизмом и поэтому в основном рассеивается: образуются лишь небольшие ее концентрации (в колчеданных рудах и собственные проявления). В поздние стадии, когда происходит ослабление магнеобразования в верхней мантии, по зонам глубинных разломов поднимаются только наиболее летучие элементы, в том числе и ртуть. Хорошая геологическая иллюстрация этому — ртутная металлогения Донецкого бассейна, детально описанная В. И. Скаржинским (1973).

Идея о дегазации ртути не нова. Активным ее пропагандистом был В. Э. Поярков (1966, 1967), но только к настоящему времени накопилось достаточно фактического материала (геологического и геохимического), убедительно свидетельствующего о реальности такого процесса и о его рудогенерирующем значении.

Литература

- Айдинян Н. Х., Озерова Н. А., Гупп С. К. К вопросу о распределении ртути в современных осадках. — Труды ИГЕМ, 1963, вып. 99.
- Айдинян Н. Х., Озерова Н. А. О некоторых генетических особенностях образования ртутьсодержащей минерализации по данным изучения современной вулканической деятельности. — В сб.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., «Наука», 1966.
- Айзберг Р. Е., Горецкий Г. П., Синичка П. С. Сарматско-Туранский линейament земной коры. — В сб.: Проблемы теоретической и региональной тектоники. М., «Наука», 1971.
- Артюшков Е. В. Дифференциация по плотности вещества Земли и связанные с ней явления. — Физика Земли, 1970, № 5.
- Барсуков В. Л., Дмитриев Л. В. О роли мантийных источников рудного вещества в формировании и размещении некоторых месторождений полезных ископаемых. — Геология рудных месторождений, 1975, 17, № 4.
- Велинский В. В. Дегазация вещества верхней мантии как основной фактор магнеобразования. — Геология и геофизика, 1970, № 1.

- Горшков Г. П., Островский И. А. О связи рудных месторождений с мантийными источниками.— В сб.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М., 1974.
- Горшков Г. С. Новая глобальная тектоника и вулканизм.— В сб.: Геодинамика, магмообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974.
- Дмитриев Л. В., Барсуков В. Л., Удинцев Г. Б. Рифтовые зоны океана и проблема рудообразования.— Геохимия, 1970, № 8.
- Кандер В. М., Ключанский Н. Г. Эпитермальная рудная минерализация на юге Сибирской платформы и ее связь с трапповым магматизмом.— В сб.: Траппы Сибирской платформы и их металлогения. Иркутск, 1971.
- Кирикилица С. И., Левенштейн М. Л., Фридман А. И. и др. О составе и природе свободных газовыделений (газовых струй) ртутных рудопроявлений Дружковско-Константиновской антиклинали.— Геол. журнал, 1972, 32, вып. 2.
- Кузнецов В. А. Основные вопросы металлогении ртути.— В кн.: Основные проблемы металлогении Тянь-Шаня. Фрунзе, «ИЛИМ», 1971.
- Кузнецов В. А., Оболенский А. А. Вопросы генезиса ртутных месторождений и проблема источников рудного вещества.— Геология и геофизика, 1970, № 4.
- Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. М., «Недра», 1964.
- Кузнецов Ю. А., Изох Э. П. Геологические свидетельства интертеллурических потоков тепла и вещества как агентов метаморфизма и магмообразования.— В сб.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М., «Наука», 1969.
- Марков В. К., Рябинин Ю. Н., Делицин И. С., Петров В. П. О возможных причинах выноса калия из недр Земли и значение этого для геотермики.— Физика Земли, 1968, № 2.
- Международная тектоническая карта Европы. Масштаб (1 : 2 500 000, 1962.
- Оболенский А. А., Оболенская Р. В. Связь ртутных месторождений с магматизмом и природа рудоносных растворов.— В сб.: Вопросы металлогении ртути. М., «Наука», 1968.
- Озерова Н. А. Ртуть в газовых месторождениях Центральной Европы.— Сов. геология, 1975, № 6.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Добровольская М. Г. и др. Современное ртутное рудообразование на вулкане Менделеева (Курильские острова).— Геология рудных месторождений, 1969, 11, № 5.
- Озерова Н. А., Головня С. В., Шикина Н. Д. Особенности распределения ртути в эклогитах.— Геохимия, 1974, № 8.
- Озерова Н. А., Илупин И. П., Головня С. В. и др. Ртуть в кимберлитах.— В сб.: Геохимия рудообразующих элементов основных и ультраосновных пород. М., «Наука», 1976.
- Озерова Н. А., Пиковский Ю. И., Шикина Н. Д. и др. О ртути в нефтяных и газовых месторождениях СССР.— Геология рудных месторождений, 1974, 16, № 4.
- Озерова Н. А., Унанова О. Г. О распределении ртути в лавах действующих вулканов Камчатки и Курильских островов.— Геология рудных месторождений, 1965, 7, № 1.
- Панов Б. С. О Донбасско-Тяньшанском рудном поясе.— Докл. АН Арм. ССР, 1973, 56, № 5.
- Поярков В. Э. О некоторых общих закономерностях распространения ртути.— Вести. АН Каз. ССР, 1966, № 2.
- Поярков В. Э. О методике оценки перспектив ртутной рудоносности в новых районах.— В сб.: О поисках, разведке и оценке ртутных месторождений. Алма-Ата, Изд-во ОНТИ КазИМС, 1967.
- Рудник Г. Б., Чернышева В. И. Три типа толентовых базальтов Срединно-Индийского океанического хребта.— Докл. АН СССР, 1973, 209, № 6.
- Сауков А. А. Геохимия ртути.— Труды ИГН АН СССР, 1946, вып. 74.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М., «Наука», 1972.

- Скаржинский В. И. Эндогенная металлогения Донецкого бассейна. Киев, «Наукова Думка», 1973.
- Смирнов В. И. Геология ртутных месторождений Средней Азии. Госгеолтехиздат, 1947.
- Смирнов В. И. Металлогенический анализ источников рудообразующих веществ.— В кн.: Основные проблемы металлогении Тянь-Шаня. Фрунзе, «ИЛИМ», 1971.
- Смирнов В. И. Геолого-исторические проблемы источников минерального вещества эндогенных рудных месторождений.— Геология рудных месторождений, 1975, 17, № 4.
- Соболев В. С. Строение верхней мантии и способы образования магмы. М., «Наука», 1973.
- Страхов Л. Г. Тектонические условия образования трубок взрыва на Сибирской платформе.— В сб.: Глубинные разломы юга Восточной Сибири и их металлогеническое значение. М., «Наука», 1971.
- Такеучи Х., Уеда С., Канамори Х. Двигутся ли материка? М., «Мир», 1970.
- Толстухин И. Н., Мамырин Б. А., Басков Е. А. и др. Изотопы гелия в газах термальных источников Курило-Камчатской вулканической области.— В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., «Наука», 1972.
- Утнасин В. К., Абдурахманов А. Н., Аносов Г. И. и др. Глубинное строение Ключевской группы вулканов и проблема магматических очагов.— Сов. геология, 1974, № 2.
- Федорчук В. П. К вопросу о генезисе самородной ртути.— Геохимия, 1958, № 3.
- Хаин В. Е. Общая геотектоника. М., «Наука», 1973.
- Хитаров Н. И. Физико-химические особенности глубинных процессов и вопросы глобальной тектоники. М., «Наука», 1976.
- Щеглов А. Д. Источники рудного вещества в областях тектоно-магматической активизации.— В сб.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М., «Наука», 1976.
- Acterberg A., Zaanen J. J. Sporen Kwik in het Groninger aardgas. Chemisch Weekblad, 1972, 14 januari.
- Boström K., Fischer D. E. Distribution of mercury in East Pacific sediments.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, 33, N 6.
- Calvo Calvo F. A., Guilemany J. M. Mineralogénesis del mineral de mercurio de Almadén. In: I Congreso Internacional del mercurio, t. 1. Barcelona, 1974.
- Cameron E. M., Jonasson I. R. Mercury in Precambrian shales of Canadian Shield.— Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 1972, N 9.
- Dikenstein G. Ch., Gluschko W. W., Goldbecher K. und and Zum Auftreten von Quecksilber in Erdgasen am Beispiel der Rotligenderdgaslagerstätten.— Zeitschr. Angewandte Geologie, 1973, H. 10.
- Mercury fall-out adds to Helgafell's hazards.— New Scientist, 1973, 2 August, 59, N 857.
- Ozerova N. A., Kvasha L. G., Bulkin G. A., Aidinian N. Kh. Certain peculiarities in the distribution of mercury in meteorites.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, N 3.
- Polak B. G., Kononov V. I., Tolstikhin I. N. et al. The helium isotopes in thermal fluids.— Proc. Symp. IAH «Thermal and chemical problems and thermal waters». Grenoble, France, 29 Aug.— 1 Sept., 1975.
- Reed G. W. Mercury (80) In: Handbook of Elemental Abundances in Meteoritic Matter, 1971.
- Tunn W. Quecksilberspuren in Erdgasen aus deutschen Erdgasfeldern und ihr Einfluß auf die Luft.— Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochimie vereinigt Brennstoff-Chemie, 1973, 26, H. 9.
- Vinogradov A. P. The distribution of trace elements in the solid rocks of the rift zones and the problem of the upper mantle.— In: Theses of papers. A meet for disc. petrol. of igneous and metamorph. rocks from the ocean floor. Royal Soc. London, 1969.

Н. Т. Воскресенская, В. И. Герасимовский

Щелочные элементы и таллий
в породах
Илимауссакского щелочного массива
(юго-западная Гренландия)
и их петрогенетическое значение

Илимауссакский массив нефелин- и содалитсодержащих пород давно привлекал внимание исследователей из-за экзотических пород, минералов, элементов, а также своего геологического строения. В последнее время в массиве были проведены детальные геохимические и минералогические исследования, результаты которых обобщены в работах В. И. Герасимовского (1969) и Е. И. Семенова (1969). Однако не все данные по геохимии отдельных элементов были использованы при рассмотрении вопросов, связанных с формированием Илимауссакского интрузива. Известно, что в вопросе о стадийности и последовательности интрузивного процесса при становлении Илимауссакского массива у исследователей нет единодушия.

Так, Сёренсен (Sørensen, 1967) считает, что интрузия сформировалась в одну интрузивную фазу, и разнообразие пород массива объясняет кристаллизационной дифференциацией авгит-сиенитовой магмы, насыщенной летучими. Кварцевые сиениты и щелочные граниты верхней части интрузии образовались, по Сёренсену, в результате ассимиляции агпайтовой магмой пород кровли. Гамильтон (Hamilton, 1964) полагает, что интрузия сформировалась в результате трех последовательных фаз: I фаза — авгитовые сиениты и фойяиты; II фаза — науайты, содалитовые сиениты и люявриты, III фаза — кварцевые сиениты, щелочные граниты. Фергюсон (Ferguson, 1964) предполагает следующий порядок становления интрузии: I фаза — авгитовые сиениты и гетерогенные сиениты (фойяиты); II фаза — щелочные граниты; III фаза — агпайтовые породы, формирующиеся в свою очередь в 3 интрузивные фазы: 1 — содалитовые фойяиты и какортокиты, 2 — науайты и какортокиты, 3 — люявриты. В. И. Герасимовский (1969) также предполагает многофазовое формирование массива: I фаза — авгитовые сиениты; II фаза — агпайтовые нефелиновые сиениты, которые формировались в камере из двух расслаивающихся расплавов. В результате кристаллизационной дифференциации из одной порции расплава возникли науайты (верхняя часть камеры), из другой — какортоки-

ты (нижняя часть камеры). Содалитовые фойяиты и фойяиты рассматриваются им как краевая фация науяитов. Луявриты, по В. И. Герасимовскому, образуются в III интрузивную фазу после науяитов и какортокитов. Щелочные граниты и гетерогенные сиениты рассматриваются как гибридные породы, сформировавшиеся из отдельной порции расплава при его взаимодействии с вмещающими породами.

Однако эти взгляды на последовательность и механизм формирования не всегда были убедительно аргументированы. При отсутствии достаточных геологических наблюдений о взаимоотношении ряда пород массива никто из упомянутых выше авторов не привлек для уточнения этих вопросов геохимические критерии. В данной работе мы попытались связать изученные нами геохимические особенности распределения щелочных элементов и таллия с некоторыми вопросами генезиса пород Илимауссакского массива и прежде всего с вопросами о последовательности формирования массива. Изученные одним из авторов особенности поведения щелочных элементов и таллия в процессах дифференциации, гибридизма, метасоматоза и гидротермального изменения пород позволяют использовать пары элементов $K-Rb$ и $Rb-Tl$ для петрогенетических выводов (Воскресенская, 1964). В 45 пробах пород и 13 минералах из Илимауссакского массива были определены щелочные элементы и таллий. Таллий определяли количественным спектральным методом по трем эталонам с применением двойной дуги на ДФС-13, в переменном токе (сила тока 20 а) из навески 0,75 г породы + 0,25 г буферной смеси, состоящей из $Li_2CO_3 + KI$ (1 : 1). Щелочные элементы — методом пламенной фотометрии по калибровочным графикам, рубидий — методом добавок.

В табл. 1 приведены полученные данные, а также рассчитанные соотношения K/Rb , Rb/Tl . Как видно из приведенных результатов, наименьшим содержанием Li , Rb , Tl характеризуются авгитовые сиениты. Для них характерно также наиболее высокое отношение K/Rb (590) при одинаковом практически для всех отношений Rb/Tl (140). Эти факты свидетельствуют о комагматичности всех разновидностей пород массива (постоянство отношения Rb/Tl) и наиболее раннем образовании авгитовых сиенитов из расплава, обедненного летучими и крупными ионами (высокое отношение K/Rb). В гетерогенных сиенитах и пуласкитах наблюдаются уже более высокие содержания Li , Na , Rb , Tl и соответственно более низкое отношение K/Rb , равное 180. Характерно, что отношение K/Rb в этой группе пород довольно сильно варьирует — от 130 до 290, что может быть следствием либо гидротермального происхождения их, либо разной степени метасоматических изменений. Возрастание отношения Rb/Tl в этих породах до 200 и даже 300 также свидетельствует о гетерогенности этих пород и их гибридном или метасоматическом характере. Бесспорно, что эти породы образовались из другой порции

Таблица 1

Содержание щелочных элементов и таллия в щелочных породах Илимаусакского массива

№ пробы	Порода	Li, п · 10 ⁻⁴ %	Na, %	K, %	Rb, п · 10 ⁻⁴ %	Tl, п · 10 ⁻⁴ %	K/Rb	Rb/Tl
77053	Авгитовый сиенит	20	4,55	3,90	80	0,5	500	160
77054	» »	20	4,34	4,15	60	0,5	680	110
	Среднее	20	4,45	4,02	70	0,5	590	140
77039	Пуласкит	82	6,47	3,78	230	1,0	170	230
77042	Сиенит	60	6,00	4,63	240	1,0	190	240
77038	»	33	6,70	4,53	240	1,2	190	200
77088	Сиенитмеланократовый	46	5,22	4,98	320	0,9	160	200
77027	» кварцевый	23	5,07	3,86	260	1,5	150	170
77087	Граносиенит	38	4,68	4,08	250	1,3	160	200
	Среднее	47	5,70	4,31	240	1,2	180	200
77006	Науяит	200	10,06	4,12	500	2,4	80	200
77022	»	73	12,72	3,00	350	2,6	85	130
77050	»	70	10,07	3,95	330	1,5	120	220
77052	»	40	9,63	4,26	400	2,0	105	200
	Среднее	96	10,62	3,83	395	2,1	100	180
77037	Фойяит содалитовый	258	8,67	3,27	280	2,4	110	110
77016	» »	433	6,85	3,05	370	4,3	80	90
77001	» »	214	11,06	2,86	240	3,1	115	80
77026	» »	287	8,36	3,20	320	4,0	105	75
	Среднее	298	8,98	3,10	310	3,4	100	90
77044	Какортоцит черный	400	7,50	2,21	220	1,5	100	145
77045	» красный	393	7,26	3,08	340	2,3	90	150
77046	Какортоцит белый	216	7,87	4,18	630	4,0	70	160
77047	» »	216	7,60	3,89	500	3,2	80	155
	Среднее	306	7,57	3,33	420	2,8	80	150
77018	Луяврит эгириновый	102	7,70	2,95	520	3,8	50	155
77034	» »	227	8,76	3,11	500	4,00	60	125
77035	» »	110	8,41	3,08	—	3,7	—	—
77036	» »	244	6,78	2,65	470	3,5	60	135
77070	» »	92	8,25	2,84	420	3,6	70	115
	Среднее	151	8,00	2,92	470	3,7	60	130
77012	Луяврит темно-серый	668	7,84	3,07	800	7,0	40	115
77060	Луяврит черный	780	6,15	3,54	800	3,0	45	260
77061	» »	654	7,16	3,26	1100	3,8	30	290
77062	» »	932	8,21	2,77	500	2,7	55	180
77074	» »	467	7,31	2,37	410	3,0	80	135
	Среднее	588	7,38	2,99	720	3,9	50	200
77019	Луяврит науяказит	480	10,17	1,66	190	0,8	90	240
77100	Куанит, среднезерни- стый луюврит	1200	5,44	4,57	1160	6,0	40	190

Таблица 1 (окончание)

№ пробы	Порода	Li п. · 10 ⁻⁴ %	Na, %	K, %	Rb п. · 10 ⁻⁴ %	Tl 10 ⁻⁴ %	K/Rb	Rb/Tl
77390	Луаврит черный	1012	7,23	1,91	230	3,0	80	80
77395	» жильный	964	6,53	4,55	1050	4,0	45	250
77003	Щелочной гранит	212	4,51	3,57	470	0,8	80	600
77004	» »	312	4,10	3,19	570	1,1	60	510
77090	» »	220	3,91	2,89	630	0,8	50	790
	Среднее	250	4,17	3,22	550	0,9	65	630

расплава и являются продуктами более дифференцированной порции расплава по сравнению с тем, из которого кристаллизовались авгитовые сиениты. По геохимическим показателям эти породы в последовательном ряду можно поместить между авгитовыми сиенитами и апатитовыми породами.

В более дифференцированной порции магмы, из которой образовались науиты и фоййиты, наблюдается дальнейшее накопление Na, Rb, Tl, Li, что приводит к резкому закономерному уменьшению отношения K/Rb до 100. Однако отношение Rb/Tl в этой бесспорно комагматической группе пород, между которыми наблюдаются постепенные переходы, различно: в фоййитах Rb/Tl падает до 90, в то время как в науитах оно сохраняет величину (180), близкую к таковой в исходной магме (140). На основании этих фактов и полевых наблюдений мы относим фоййиты к породам фации эндоконтакта науитов и понижение Rb/Tl отношения в первых до 90 объясняем преимущественным выносом Tl к эндоконтактовым тектонически ослабленным зонам массива. Обогащение таллием относительно рубидия пород эндоконтактовых зон наблюдалось и для других массивов (Воскресенская, 1959; Когарко, 1959).

Какортокиты и луавриты, вероятно, кристаллизовались из одной порции остаточного расплава, наиболее обогащенного летучими компонентами и крупными ионами Rb, Tl, Li, на что указывает наиболее низкое отношение K/Rb (80—50) в них, а также накопление в них ряда рудных элементов — Pb, Cu, TR, Sn (Герасимовский, 1969). При этом по мере убывания отношения K/Rb можно представить следующую последовательность образования пород. Первыми кристаллизовались какортокиты (K/Rb=80, Rb/Tl=150), затем эгириновые луавриты (K/Rb=60, Rb/Tl=130), а завершали процесс кристаллизации амфиболовые луавриты (K/Rb=50, Rb/Tl=200). Последние отличаются неоднородностью содержания щелочных элементов и таллия, а также их соотношений. Возрастание Rb/Tl отношения в некоторых из них до 260—290 можно объяснить процессами аутометасоматоза и гидротермального метасоматоза, сопровождающихся преимущественным выносом таллия по сравнению с рубидием

при замещении калиевых минералов натриевыми. Такие метасоматические процессы имели наиболее интенсивный характер именно среди амфиболовых люавритов и зафиксированы в виде широко распространенных среди них жильных обособлений гидротермалитов и пегматитов. На основании аномальных содержаний и соотношений элементов ряд проб черных люавритов мы отнесли к жильным породам пегматитам (обр. 77019, 77390) или метасоматитам (обр. 77390). Как видно из табл. 1, эти породы характеризуются высокими концентрациями Li, Na, Rb, Tl (пегматиты) или низкими содержаниями K, Rb, Tl (Na-метасоматиты). Высокое содержание Tl в пробе 77390 Na-метасоматита при низком содержании Rb, вероятно, объясняется нахождением в ней Tl-содержащих сульфидов, установленных здесь Е. И. Семеновым (1969).

Наблюдаемая нами картина распределения щелочных элементов и таллия, а также ряда других элементов (Герасимовский, 1969) в черных люавритах лучше всего согласуется с представлениями Сёренсена о механизме образования этих пород, согласно которым процесс кристаллизации черных люавритов сопровождался отделением флюидов, вступающих во взаимодействие с закристаллизованными породами, что приводило к образованию линз, жил, участков, зон альбит-анальцим-натролитового состава, обогащенных минералами, содержащими ряд редких элементов (Герасимовский, 1969). Таким образом, по содержанию и соотношению щелочных элементов и таллия агпаитовые породы по последовательности образования можно расположить в следующий ряд: 1) науайты с эндоконтактовой фацией — содалитовыми фойяитами; 2) какортокиты; 3) люавриты эгириновые и амфиболовые; 4) пегматиты и гидротермалиты. При этом какортокиты и люавриты, характеризующиеся близкими отношениями $K/Rb=80-50$, образовались из одной порции расплава, причем люавриты кристаллизовались позднее какортокитов, а науайты и фойяиты с отношением $K/Rb=100-115$ — из другой. Наши данные не позволяют сказать, был ли это первоначально единый расплав, впоследствии расслоившийся на два несмешивающихся слоя, в верхней части которого кристаллизовались науайты и фойяиты, а в нижней — какортокиты и люавриты, или это были две самостоятельные интрузивные фазы.

Наиболее интересно рассмотрение положения щелочных гранитов в ряду дифференциатов массива, по поводу которого у исследователей существуют наибольшие расхождения, что объясняется отсутствием геологических наблюдений над взаимоотношением щелочных гранитов с другими породами массива. Нам представляется, что, изучая геохимию щелочных элементов и таллия в породах массива, можно найти положительное решение этого вопроса. Как видно из табл. 1, щелочные граниты характеризуются высоким содержанием Rb и Li ($24 \cdot 10^{-3}$ и $5,5 \cdot 10^{-2}\%$ соответственно) при сравнительно низком содержании Tl (0,9-

$\cdot 10^{-4}\%$), К (3,22%) и Na (4,17%). Соответственно, щелочные граниты характеризуются низкими отношениями K/Rb (65), указывающими на их образование из расплава, обогащенного летучими и крупными ионами Li и Rb, т. е. из наиболее отдифференцированной порции расплава. Низкое содержание Tl и вследствие этого очень высокая величина Rb/Tl — отношения, равная 630, свидетельствует о потере магмой значительной части таллия в процессе ее кристаллизации. Это могло произойти при кристаллизации щелочных гранитов в условиях относительно открытой камеры при взаимодействии магмы, насыщенной летучими, с породами кровли. В расплаве находится большое количество фтора и хлора, на что указывает состав связанных с щелочными гранитами пегматитов и гидротермальных жил, сложенных полилитием, арфведсонитом, астрофиллитом, флюоритом и другими минералами, содержащими галогены и гидроксильные группы. Эти факты, а также положение щелочных гранитов в кровле интрузии свидетельствует в пользу предполагаемого нами механизма образования щелочных гранитов из магмы агпантового расплава при ее взаимодействии с песчаниками кровли. Как известно, такой взгляд на образование щелочных гранитов был высказан Сёренсеном (1967). На основании геохимических данных можно более уверенно охарактеризовать состав магмы и условия образования щелочных гранитов. По величине отношения K/Rb (65) эта магма может быть отнесена к той части расплава, из которого на глубине кристаллизовались какортokitы и луявриты, имеющие такие же низкие отношения K/Rb (80—60).

Не исключено также, что щелочные граниты образовались из той порции расплава, из которой кристаллизовались науайты и их эндоконтактовая фация — фоййиты, что привело к накоплению Rb, Li и других, а это в свою очередь привело к уменьшению отношения K/Rb до 50—70 в породах аликальных частей интрузии по сравнению с отношением K/Rb в науайтах и фоййитах. Примерно аналогичная картина в соотношении K/Rb и Rb/Tl наблюдается в минералах из разных типов пород (табл. 2). Особое значение эти соотношения приобретают для минералов из щелочных гранитов и авгитовых сиенитов. Как видно из табл. 2, эти соотношения практически совпадают с величинами отношений K/Tl и Rb/Tl, наблюдаемыми для породы, в целом. Различается Rb/Tl отношение в минералах и породах; она существенно меньше во всех минералах (из науайта, какортokitа, луяврита и жильных пород). Это объясняется довольно высоким и более или менее равномерным содержанием таллия во всех минералах — $(1,5—2,5) \cdot 10^{-4}\%$ — за исключением уссингита и эгирина из пегматита. Мы полагаем, что такая картина довольно монотонно неизбирательного распределения таллия во всех минералах объясняется его неизоморфной формой вхождения в минералы (за исключением K—Na-полевых шпатов) возможно, в виде

Таблица 2

Содержание щелочных элементов и таллия в минералах из пород Илимауссакского массива

№ пробы	Минерал	Li, п · 10 ⁻⁴ %	Na, %	K, %	Rb, п · 10 ⁻⁴ %	Tl, п · 10 ⁻⁴ %	K/Rb	Rb/Tl
77053	Полевой шпат из авгитового сиенита	He опр.	He опр.	5,28	12,5	0,4	420	300
77090	Полевой шпат из щелочного гранита	30	2,3	8,7	1170	1,9	70	600
77396	Эгирин из науяита	95	8,0	0,3	70	1,2	40	70
77396	Эвдиалит из науяита	30	9,3	0,4	100	2,3	40	45
77396	Содалит из науяита	50	11,8	0,4	100	2,0	40	50
77045	Эвдиалит из красного какортокита	10	9,3	0,6	50	2,5	110	20
77045	Арфведсонит из красного какортокита	710	8,2	2,2	145	1,8	130	80
77073	Эгирин из гидротермалита в черных луавритах	40	8,5	0,4	180	1,5	20	130
77020	Арфведсонит из пегматита	600	6,3	1,8	125	1,9	140	70
77020	Эгирин из пегматита	70	10,7	0,05	60	1,8	80	75
77032	Эвдиалит из пегматита	425	He опр.	1,3	450	0,5	30	
77032	Полилитнионит из пегматита	30000	He опр.	9,1	10 500	1,0	10	1050
77060	Уссингит из гидротермалита в черном луаврите	He обн.	10,5	0,04	60	1,0	7	60

субмикроскопических выделений сульфидов. Это предположение имеет обоснование в обнаружении здесь Е. И. Семеновым нового таллиевого минерала халькоталлита $CuTlS_2$ в гидротермальных жилах.

Литература

- Воскресенская Н. Т. К геохимии таллия и рубидия в изверженных породах.— Геохимия, 1959, № 6.
- Воскресенская Н. Т. Геохимические особенности поведения таллия и рубидия в геологических процессах и их петрогенетическое значение.— В сб.: Химия земной коры, т. II, М., «Наука», 1964.
- Герасимовский В. И. Геохимия Илимауссакского щелочного массива. М., «Наука», 1969.
- Козарко Л. Н. Распределение щелочных элементов и таллия в гранитоидах Тургорского массива (Средний Урал).— Геохимия, 1959, № 5.
- Семенов Е. И. Минералогия щелочного массива Илимауссак. М., «Наука», 1969.
- Ferguson I. The Ilimaussaqalkaline intrusion, South Greenland.— Medd. Grøn., 1964, 167, N 4.
- Hamilton E. I. The geochemistry of the northern part of the Ilimaussaq intrusion, south-west Greenland.— Medd. Grøn., 1964, 162, N 10.
- Sørensen H. On the history exploration of the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland.— Medd. Grøn., 1967, 181, N 4.

Л. А. Борисенко, Р. Н. Соболев, М. Л. Кулешова

Геохимия молибдена
(на примере гранитоидов западной части
Центрального Казахстана)

Детальный анализ распределения молибдена в гранитоидах и их минералах выполнен для ряда районов СССР (Сибирь, Приморье, Тянь-Шань, Кавказ). Опубликованные разными авторами данные о поведении молибдена в процессе становления гранитоидных комплексов не всегда однозначны, а в ряде случаев и противоречивы. Количественные определения содержаний молибдена в гранитоидах Казахстана отсутствуют и приводимые в настоящей статье данные являются первыми. Пробы отбирали из пород трех интрузивных гранитоидных комплексов западной части Центрального Казахстана: позднеордовикского, среднедевонского и позднедевонского, изученных нами (Соболев, 1961, 1966, 1970; Соболев и др., 1970). Массивы первого комплекса относятся к формации раннеорогенных интрузивов, второго и третьего — к формации сводово-разломных по классификации Ю. А. Кузнецова.

В строении каждого комплекса принимают участие породы краевой фации, фации ядра и жильной фазы, а позднеордовикского и позднедевонского — также породы 2-й фазы внедрения. В формировании вещественного состава пород краевой фации всех комплексов значительная роль принадлежит процессам гибризма. Для среднедевонского комплекса более характерны процессы ассимиляции, а для позднеордовикского и позднедевонского — контаминации. Захват магмой обломков посторонних пород, подвергшихся интенсивной переработке происходил на глубинах порядка 10 км и более (Соболев, 1971, 1976). Формирование интрузивов и кристаллизация расплава происходили на глубине 1,5—2,5 км при температуре 800°С и более (Соболев, Кабанов, 1967; Соболев, 1974).

Материал для анализа отбирали из проб весом 50—60 кг, взятых из максимально свежих пород; тем самым устранялось влияние различного рода наложенных процессов. Выполняли анализ количественным спектрографическим методом (Иванова, 1965) на дифракционном спектрографе ДФС-13. Средние содержания молибдена в гранитоидах разных фаз и фаций всех трех комплексов и слагающих их минералов приведены в табл. 1. Для позднеордовикского комплекса характерны содержания Mo,

Таблица 1

Содержание Мо (в 10⁻⁴ %) в гранитоидах и их минералах западной части Центрального Казахстана

Возраст	Позднеордовикский комплекс							
	Краевая фация							
Порода, минерал	Гд*	Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт	Ад
\bar{X} *	1,31	0,41	0,59	1,00	0,40	11,67	2,65	1,78
S	0,27	0,35	0,32	0,29	—	0,31	0,43	0,50
n	9	9	6	8	2	5	7	6
Фация ядра								
Порода, минерал	Гр	Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт	Ад
\bar{X}	1,00	—	0,56	1,91	0,23	8,80	4,37	2,11
S	0,31	—	0,33	0,27	0,10	0,29	0,35	0,56
n	10	—	10	10	3	4	8	10
Вторая фаза								
Порода, минерал	Кв. мц	Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт	
\bar{X}	1,12	9,90	1,74	1,40	0,39	0,42	5,05	
S	0,13	0,18	0,26	0,50	0,02	0,71	0,34	
n	6	3	4	6	3	3	6	
Жильная фаза								
Порода, минерал	Гр	Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт	Ад, Гр
\bar{X}	2,01	0,40	0,30	1,07	1,25	14,80	4,80	3,45
S	0,37	—	—	0,15	—	—	0,37	0,63
n	5	1	2	5	2	1	5	6
Пегматиты								
Порода, минерал	Пг	Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт	
\bar{X}	2,13	—	0,30	1,82	0,20	—	1,65	
S	0,67	—	—	0,31	—	—	0,06	
n	3	—	1	3	1	—	3	

* Закон распределения везде логнормальный.

Примечание. Гд — гранодиориты, Гр — граниты, Кв. мц — кварцевые монциты, Пг — пегматиты, Ад — адамеллиты, Ал — аляскиты, Ро — роговая обманка, Би — биотиты, Пш — полевой шпат, Кв — кварц, Сер — серицит, Мт — магнетит; \bar{X} — среднее содержание, S — стандартное отклонение, n — число проб.

	Среднедевонский комплекс					Позднедевонский комплекс							
	Краевая фация							Фация ядра					
	Ро	Би	Пш	Кв	Мт	Гд	Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт	
	1,84	0,83	1,17	0,53	3,80	1,16	0,75	0,66	1,30	0,50	76,59	2,39	
	0,67	0,50	0,23	0,36	0,24	0,56	—	0,07	0,03	—	0,79	0,24	
	4	3	6	4	6	4	2	3	3	2	3	3	
Фация ядра													
	Ро	Би	Пш	Кв	Мт	Гр	Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт	
	2,66	0,13	1,29	0,61	4,83	1,55	0,52	0,23	1,47	0,52	6,58	0,56	
	0,34	0,16	0,26	0,24	0,31	0,65	0,38	0,31	0,29	0,27	0,11	0,42	
	5	9	9	6	9	19	7	9	10	7	5	12	
Вторая фаза													
	Гр, Ал		Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт					
Нет данных	4,29		0,40	1,30	1,03	0,35	1,22	86,5					
	0,69		—	0,70	0,28	—	0,42	0,54					
	11		1	6	4	2	3	4					
Жильная фаза													
	Ро	Би	Пш	Кв	Мт	Гр	Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт	
	0,65	7,61	0,40	—	16,50	0,96	0,40	21,50	0,47	0,80	—	1,62	
	—	—	—	—	—	0,62	—	—	0,18	—	—	0,64	
	2	1	2	—	2	5	2	1	3	1	—	3	
Апикальная фация													
	Гр		Ро	Би	Пш	Кв	Сер	Мт					
Нет данных	3,09		—	0,46	0,40	0,80	—	3,56					
	0,23		—	—	—	—	—	0,49					
	3		—	1	1	1	—	3					

близкие к кларковым по А. П. Виноградову (1962). Установлено повышение средних содержаний от гранитов¹ фации ядра через гранодиориты краевой фации и кварцевые монцитоны 2-й фазы к жильным образованиям. Наиболее однородно распределение Мо в породах 2-й фазы, наименее — в жильных породах. В среднедевонском комплексе среднее содержание Мо в породах всех фаз и фаций выше кларковых. Наименьшее среднее содержание Мо установлено в породах краевой фации, наибольшее — в жильной фазе. В гранитах фации ядра позднедевонского комплекса содержание Мо выше кларка, в гранитах 2-й фазы и апикальной фации значительно выше кларка, а в породах краевой фации и жильной фазы близко к кларку. Наиболее неоднородно распределение Мо в гранитах 2-й фазы, наиболее однородно — в апикальной фации.

Сопоставление средних содержаний Мо в породах аналогичных фаз и фаций разновозрастных комплексов показывает, что: 1) в фации ядра наиболее высокое содержание Мо в среднедевонском комплексе, наиболее низкое — в позднеордовикском. В породах этой фации девонских комплексов содержания значительно больше, чем в позднеордовикском комплексе; 2) в породах 2-й фазы позднедевонского комплекса среднее содержание Мо значительно больше, чем в позднеордовикском; 3) в породах жильной фазы наиболее высокие содержания в среднедевонском, самые низкие — в позднедевонском комплексе; 4) в краевой фации наиболее высокие концентрации в среднедевонском, наиболее низкие — в позднедевонском комплексе. В последних двух случаях различия статистически незначимы. Таким образом, для пород фации ядра и 2-й фазы девонских комплексов характерны более высокие содержания Мо по сравнению с концентрациями в позднеордовикском комплексе.

Поскольку гранитоиды фации ядра по составу наиболее близки (по сравнению с породами других фаз и фаций) к составу исходной магмы, следует, что и составы исходных расплавов девонских комплексов резко отличались по содержанию Мо от позднеордовикского. Отчетлива также положительная геохимическая специализация гранитоидов девонских комплексов на Мо: отсутствует она у позднеордовикских. В процессе дифференциации в целом для всех комплексов происходит накопление молибдена, однако интенсивность его различна. В породах 2-й фазы оно выше в позднедевонском комплексе, а в жильных породах выше в среднедевонском. Существенно изменение содержания молибдена в апикальной фации по сравнению с фацией ядра (позднедевонский комплекс). В целом отличия в содержаниях Мо между девонскими и позднеордовикскими комплексами больше, чем между девонскими. Это связано с их разной формационной принадлежностью, особенностями возникновения исходных распла-

¹ Названия горных пород даны по диаграмме Н. Д. Соболева (1959).

вов, условиями их кристаллизации, характером взаимодействия с глубинными ксенолитами и геохимическими особенностями последних.

Близкое содержание Мо в породах фации ядра девонских комплексов позволяет полагать, что исходные магмы этих комплексов образовались при плавлении близких по содержанию Мо метаморфических толщ. Значительно меньше содержание Мо в гранитах фации ядра позднеордовикского комплекса указывает на иной исходный материал, при плавлении которого возникла магма этого комплекса. Разная направленность изменения содержания Мо в гибридных породах (повышение содержаний в позднеордовикском и понижение в девонских) служит указанием на взаимодействие магмы разных комплексов с разными толщами. Это подтверждено определением радиологического возраста глубинных ксенолитов в гранитоидах разных комплексов (Соболев, 1976). Все вместе взятое указывает на разную глубину возникновения исходной магмы каждого комплекса. Приведенный материал о накоплении Мо в процессе дифференциации согласуется с данными (Воронцов, 1972; Рехарский, 1965) о том, что в этом процессе Мо связан с летучими компонентами. Однако небольшая глубина формирования интрузивов (Соболев, Кабанов, 1967) и высокая температура их кристаллизации (Соболев, 1976) косвенно указывает на невысокое содержание летучих в магме изученных комплексов. Это согласуется с данными о температуре кристаллизации магмы и давлении летучих, полученными для гранитоидов Центрального Казахстана, имеющими близкий состав и ту же глубину кристаллизации (Захарченко, 1968; Соболев, 1964), что и исследованные нами. Длительный процесс дифференциации, приведший к образованию магм исходных для пород 2-й и жильной фаз, способствовал накоплению летучих и повышению содержания Мо.

Расчет парных коэффициентов корреляции содержаний Мо с летучими, для пород разных фаз и фаций изученных комплексов, позволяет установить (табл. 2), 1) связь его с бором установленная только в позднеордовикском комплексе — отрицательная в краевой фации и положительная в пегматитах; 2) связь с фтором имеется только в краевой фации среднедевонского комплекса (положительная). Таким образом, связь с летучими имеется, но не повсеместная и однозначная. Установлено, что содержание Мо коррелирует и с рядом петрогенных элементов, однако, как и в случае с летучими, эти связи не обязательны. Так, положительная связь с Ti и Fe³⁺ установлена в пегматитах позднеордовикского комплекса, только с Ti — в краевой фации среднедевонского комплекса. С кремнием связь положительная в породах 2-й фазы, а в жильных гранитах отрицательная (позднеордовикский комплекс). С калием установлена отрицательная связь в пегматитах и жильных гранитах позднеордовикского комплекса и положительная в гранодиоритах среднедевонского комплекса.

Для натрия связь отрицательная в пегматитах позднеордовикского и краевой фации среднедевонского комплексов и положительная в краевой фации позднедевонского. Таким образом, обязательная связь Mo с определенным элементом не выявлена, хотя общее количество корреляционных связей имеет тенденцию к увеличению в тех породах, которые образовались при наиболее полно прошедших процессах дифференциации (пегматиты).

Таблица 2

Значимые корреляционные связи Mo в породах (5%-ный уровень значимости)

Фаза, фация		Комплекс		
		Позднеордовикский	Среднедевонский	Позднедевонский
Краевая		Отрицательная с В	Положительная с F, Ti Отрицательная с Na	Положительная с K, Na
2-я фаза		Положительная с Si	Связи отсутствуют	Связи отсутствуют
Жильная	Граниты	Отрицательная с Si, K	Связи отсутствуют	Связи отсутствуют
	Пегматиты	Отрицательная с K, Na Положительная с В, Ti, Fe	Связи незначимы	Связи незначимы

Представляет, что имеющиеся в литературе указания об обязательной связи Mo с рядом химических элементов сделаны без применения количественных оценок.

С исследованными гранитоидами позднедевонского комплекса, в которых содержания Mo значительно превышают кларковые, связаны его рудопроявления. Это позволяет нам присоединиться к мнению (Покалов, 1964; Рехарский и др., 1960), что в молибденоносных гранитоидах содержания Mo в породе в целом повышены.

Распределение Mo по минералам гранитоидов приведено в табл. 1 и 3, из которых отчетливо следует, что носителями молибдена являются полевые шпаты, на долю которых приходится около 90% всего молибдена породы. Концентраторами в разных породах являются биотит, магнетит, сфен. Распределение Mo по отдельным минералам подвержено очень большим колебаниям, которые увеличиваются в направлении: кварц → полевые шпаты → роговая обманка → биотит → магнетит → сфен. Содержания в магнетите всегда выше, чем в полевом шпате и кварце, в то время как в сфене, роговой обманке и биотите они могут быть и выше (чаще) и ниже, чем в этих пороодообразующих минера-

Таблица 3

Баланс Мо в породе (в $10^{-4}\%$)

Порода	Минералы	Содержание минерала, объемн. %	Содержание Мо в минерале	Количество Мо в минерале при пересчете на 1 г. породы	% Мо, приходящийся на минерал	Содержание Мо в породе
Гранит	<i>Пш</i>	63,5	1,1	6,98	87,5	
	<i>Кв</i>	30,2	0,2	0,6	7,5	
	<i>Би</i>	4,3	0,3	0,12	1,5	
	<i>Мт</i>	2,0	4,2	0,84	10,5	
Гранит		100,0		0,854	107,0	0,80
	<i>Пш</i>	84,1	1,0	8,41	93,4	
	<i>Кв</i>	15,7	0,3	0,47	5,2	
	<i>Би</i>	0,2	2,2	0,04	0,4	
	<i>Мт</i>	0,1	1,6	—	—	
Гранит		100,1		0,892	99,0	0,90
	<i>Пш</i>	65,5	2,6	16,93	94,1	
	<i>Кв</i>	33,1	0,2	0,68	3,8	
	<i>Би</i>	0,1	0,3	—	—	
	<i>Мт</i>	0,3	1,2	0,04	0,3	
		100,0		1,765	98,2	1,80

лах. Для всех комплексов характерен ряд общих закономерностей изменения концентраций Мо в минералах: они всегда минимальные в роговой обманке из жильных пород и сфенах из пород второй фазы, установлено уменьшение содержаний в магнетитах из гибридных пород и повышение концентраций в биотитах из пород, образовавшихся при процессах дифференциации магмы. В остальных минералах изменения содержания Мо специфичны в каждом комплексе. Это, по нашему мнению, связано с тем, что: 1) наряду с процессами дифференциации при формировании вещественного состава пород комплексов определенную роль играли процессы гибридности и 2) Мо в минералы входит не только в изоморфной форме, но и в виде самостоятельной минеральной фазы.

Действительно, общая тенденция изменения содержания Мо в породе в целом совпадает с изменением содержания в полевых шпатах. Это вполне согласуется с представлениями Н. В. Белова (Белов, 1959) о том, что особенности электронной оболочки Mo^{4+} требуют положения его в шестерной координации в тригональной призме.

Именно такая возможность имеется для Мо в структуре плагиоклазов с искаженными кубами для Са (Na), которые легко разделяются на две тригональные призмы, необходимые для Mo^{4+} . Содержание Мо в кварце также в общем отражает содержание Мо в породе, однако кварц в определенной степени является конкурентом биотита и магнетита: повышение содержания в одном из этих трех минералов приводит к понижению в двух других. Вследствие того, что кристаллохимически Mo^{4+} близок Ti^{4+} и Fe^{3+} , предполагается, что он может изоморфно замещать эти элементы в цветных и акцессорных минералах. Тем не менее распределение Мо по минералам не подчиняется или подчиняется лишь частично той закономерности, которая должна проявиться при предположении, что он целиком находится в минералах в изоморфной форме. Такая форма вхождения определила бы более равномерное распределение его в одинаковых минералах разных фаз и особенно в случае одинакового содержания Мо в породе в целом. Однако анализ распределения Мо по минералам в породах с близким содержанием Мо в породе показывает, что содержание его в этих минералах может сильно различаться (например, 2-я фаза и апикальная фация позднедевонского комплекса, жильные породы среднедевонского и позднеордовикского комплексов). Это показывает, что Мо в эти минералы входит не только в виде изоморфной примеси.

Установлена еще одна закономерность: распределение Мо по минералам определяется и последовательностью их кристаллизации. Анализ структур гранитоидов показал, что полевые шпаты (в особенности плагиоклаз) в основном заканчивают кристаллизацию к тому времени, когда появляются кристаллы кварца и биотита. Поэтому, если содержание Мо в породе близко к кларковому, то на долю кварца его приходится гораздо меньше, чем в том случае, когда содержание Мо в породе выше кларкового. Это обусловлено тем, что минералы более ранней стадии кристаллизации насыщаются Мо, и дальнейшее его вхождение в них становится затруднительным. Это приводит к обогащению Мо оставшейся части расплава и к большему содержанию его в кварце. Таким образом, последовательность кристаллизации минералов оказывает существенное влияние на распределение Мо между минеральными фазами, в которые он входит и в изоморфной форме, и в виде самостоятельной фазы. Предположение о не только изоморфной форме вхождения Мо в минералы подтверждено еще и тем, что расчет корреляционных связей между ними и Са, Na, Ti^{4+} , Fe^{3+} , Al, Si, в минералах (биотит, магнетит, роговая обманка и др.) показал, что эти связи незначимы. Аналогичные данные в отношении магнетита получены для Приморья (Левашов, 1973). Более низкое содержание Мо в полевых шпатах и магнетитах гибридных пород объясняется тем, что некоторая часть этих минералов является ксенокристаллами и не кристаллизовалась из гранитной магмы.

Сопоставление наших данных с имеющимися публикациями по геохимии Мо в гранитоидах показывает, что распределение этого элемента в исследованных нами комплексах имеет свою специфику. Так, данные о содержании Мо в сфенах, биотитах и роговых обманках близки к результатам, полученным для Северного Тянь-Шаня (Рабинович и др., 1958), но отличаются от тех, которые получены для Забайкалья (Петрова, 1972). Вывод о накоплении Мо в биотитах и магнетитах поздних фаз (Косалс и др., 1970) нашими материалами подтвержден лишь частично. Не получил подтверждения также тезис о том, что в меланократовых гранитах носителем Мо является биотит (Козлов, 1972; Косалс и др., 1970), так как в изученных гранитоидах содержание в биотите наиболее меланократовых гранитоидов всегда ниже, чем в полевых шпатах и лишь немного выше, чем в кварце. Указанные различия частично, возможно, связаны с тем, что процессы гибридизма усложняют картину распределения Мо по минералам по сравнению с той, которая установлена для пород, образовавшихся без влияния этих процессов. Полученные нами данные показывают, что утверждение о том, что сфен является концентратором Мо (Козлов, 1972; Рабинович и др., 1958), верно лишь частично, так же как и утверждение, что сфены молибденоносных комплексов отличаются повышенными концентрациями молибдена (Рабинович и др., 1958). Как следует из наших данных, в таких интрузивах концентратором молибдена становится магнетит, а содержание в сфене снижается до концентраций близких к содержаниям в полевых шпатах.

Изложенный оригинальный материал по распределению Мо в гранитоидах и слагающих их минералах западной части Центрального Казахстана показывает, что в последовательной серии гранитоидных комплексов содержание Мо увеличивается в наиболее молодых. Для тех комплексов, с которыми связано Мо рудопроявление, характерно повышенное содержание этого элемента и особенно в той фазе, к которой приурочено оруденение. Данные о распределении Мо по отдельным минералам показывают, что в них часть Мо находится в виде изоморфной примеси, а часть — в виде самостоятельной минеральной фазы. Магма изученных нами гранитоидов кристаллизовалась в условиях высоких температур и при низком содержании летучих. Это обусловило слабую упорядоченность породообразующих минералов и способствовало рассеянию Мо в минералах в виде как изоморфной, так и механической примеси. В условиях медленного падения температуры при высоком давлении летучих явлений закономерного вхождения Мо в решетку минералов должны проходить более полно, что выразится в более четкой связи Мо с другими элементами, входящими в состав этих минералов. Это позволяет понять разный характер распределения молибдена в одинаковых минералах даже тогда, когда общее содержание его в породах остается близким.

Литература

- Белов Н. В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы.— В сб.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
- Воронцов А. Е. Нижнепалеозойские гранитоиды Бугульминского интрузивного комплекса и их главные геохимические особенности (центральная часть Восточного Саяна).— В сб.: Геохимия редких элементов в магматических комплексах Восточной Сибири. М., «Наука», 1972.
- Захарченко А. И. О природе гранит-аплитов, аплитов и аплитовидных зон пегматитов.— Труды ВСЕГЕИ, 1968. Новая Сер., 162.
- Иванова Г. Ф. О роли химических реакций в электроде для повышения чувствительности спектрального определения молибдена в горных породах.— Журн. аналит. химии, 1965, 20, № 1.
- Козлов В. Д. Геология и геохимия палеозойских гранитоидов Ундино-Газимурского района (Восточное Забайкалье).— В сб.: Геохимия редких элементов в магматических комплексах Восточной Сибири. М., «Наука», 1972.
- Косалс Я. А. и др. Поведение молибдена, вольфрама, олова, ниобия и тантала в процессе становления Биту-Джидинского гранитного массива (Юго-Восточное Прибайкалье).— Геохимия, 1970, № 6.
- Левашов Г. Б. и др. Молибден в магматических породах Приморья.— Геохимия, 1973, № 3.
- Петрова Ж. И. Петролого-геохимическая характеристика Джидинского интрузивного комплекса.— В сб.: Геохимия редких элементов в магматических комплексах Восточной Сибири. М., «Наука», 1972.
- Покалов В. Т. Условия образования эндогенных месторождений молибдена. М., «Недра», 1964.
- Рабинович А. В. и др. Содержание молибдена в некоторых породах и минералах интрузивных образований Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1958, № 2.
- Рехарский В. И. Особенности распределения молибдена, урана, меди и других элементов в породах, на примере юго-западных отрогов Северного Тянь-Шаня. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 1.
- Рехарский В. И. Молибден в минералах интрузивных пород.— В сб.: Очерки геохимии, ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М., «Наука», 1970.
- Рехарский В. И. и др. Молибден в породах юго-западных отрогов Северного Тянь-Шаня.— Труды ИГЕМ, 1960, вып. 4.
- Соболев В. С. и др. Высокотемпературные включения в минералах пегматитов и гранитов.— Докл. АН СССР, 1964, 157, № 2.
- Соболев Н. Д. Количественно-минеральный состав гранитоидов.— Сов. геология, 1959, № 3.
- Соболев Р. Н. Геолого-петрографические особенности гранитоидов первого девонского комплекса Сарысу-Тенизского поднятия.— Изв. вузов. Сер. геол. и разведка, 1961, № 3.
- Соболев Р. Н. К геологической характеристике верхнедевонских гранитоидов восточной части Сарысу-Тенизского водораздела.— Изв. вузов. Сер. геол. и разв., 1966, № 2.
- Соболев Р. Н. Гранитоидный магматизм Сарысу-Тенизского водораздела и его связь с тектоникой.— Бюл. МОИП, отд. геол., 1970, вып. 4.
- Соболев Р. Н. Некоторые петрографо-геохимические аспекты глубинного гибризма.— В сб.: Ломоносовские чтения и VI научная отчетная конференция геол. факультета МГУ. Изд. МГУ, 1971.
- Соболев Р. Н. О возрасте ксенолитов в гранитоидах-формации малых глубин западной части Центрального Казахстана.— В сб.: Новые методы петрографических исследований. М., «Наука», 1976.
- Соболев Р. Н. О температурах кристаллизации палеозойских гранитоидов за-

падной части Центрального Казахстана.—Вестн. МГУ. Сер. геол., 1974, № 3.

Соболев Р. Н., Дорохов И. Л., Завражнов В. Н. Интрузивные комплексы южной части Сарысу-Тенизского поднятия.—Бюл. МОИП, отд. геол., 1970, вып. 6.

Соболев Р. Н., Кабанов Ю. Ф. О глубине формирования девонских гранитоидов восточной части Сарысу-Тенизского водораздела.—Изв. вузов. Сер. геол. и разв., 1967, № 6.

*В. В. Дистлер, Т. Л. Гроховская, И. П. Лапутина,
Г. Н. Муравицкая*

Поведение никеля при кристаллизации сульфидсодержащих базальтовых магм

Никель является одним из основных типоморфных элементов трапповых магм. В дифференцированных эффузивных трапповых сериях никель накапливается в наиболее поздних производных магм, представленных оливиновыми толеитами и пикритовыми базальтами (Годлевский, 1959; Томановская, Польшкин, 1967; Нестеренко, Альмухамедов, 1973), в которых концентрация элемента иногда достигает десятых долей процента. Среди интрузивных траппов максимальные концентрации наблюдаются в расслоенных интрузиях, содержащих ультраосновные дифференциаты пикритовых и троктолитовых габбро-долеритов. Примером таких интрузий являются массивы Норильск I, Талнахский, Имангдинский, Мантуровский и ряд других массивов Норильского района. Никеленосные трапповые интрузии, наряду с отчетливой стратификацией, характеризуются развитием скрытой расслоенности в понимании Л. Уэйджера (Уэйджер, Браун, 1970), обусловленной закономерными колебаниями состава минералов, слагающих различные горизонты массивов. Петрографические и петрохимические особенности расслоенных трапповых интрузий и их отдельных горизонтов подробно описаны в литературе. Важнейшая особенность массивов заключается в том, что в них, наряду с силикатными минеральными ассоциациями, развиты сульфидные парагенезисы, концентрирующиеся в нижних горизонтах интрузивов. Высокие содержания серы в магмах, формирующих расслоенные интрузии, предопределяют распределение элементов, в равной мере халькофильных и сидерофильных, между силикатной и сульфидной фазами расплава.

Распределение никеля между фазами таково, что с силикатными компонентами связывается не более 15—20% от общего содержания элемента в массивах (Нестеренко, Альмухамедов, 1973). Относительная доля силикатного и сульфидного никеля в разных горизонтах интрузий неодинакова. В верхних дифференциатах, представленных габбро-диоритами, габбро, безоливиновыми и оливинсодержащими габбро-долеритами, никель связан главным образом с силикатными компонентами. В нижних частях разреза интрузий, включающих пикритовые габбро-долериты, оливинсодержащие такситовые и равномерно зернистые габбро-долериты, общее возрастание концентраций никеля происходит главным образом за счет сульфидных фаз. В целом для этих горизонтов количество силикатного никеля не выше 10%. Закономерности изменения содержания никеля в породообразующих минералах ранее рассматривались для интрузии Норильск I А. Д. Генкиным с соавторами (1970). Отмеченные выше особенности распределения никеля позволяют видеть, что закономерности поведения элемента при кристаллизации базитовых магм не могут обсуждаться без анализа его распределения в сосуществующих силикатных и сульфидных фазах. Подобное рассмотрение в литературе отсутствует, хотя оно должно иметь важное значение для исследования поведения элемента и для понимания некоторых вопросов формирования расслоенных интрузий и связанных с ними сульфидных медно-никелевых руд.

Основная часть использованных в настоящей работе аналитических данных по содержаниям никеля в минералах получена микрорентгеноспектральным методом на микрозонде MS-46 «Камека». Определение составов породообразующих минералов выполнено по $K\alpha_1$ -линиям для всех элементов при ускоряющем напряжении 15 кВ. Эталоны — минералы близкого состава. Определение микроколичеств никеля проведено при ускоряющем напряжении 25 кВ с большой статистикой, необходимой при измерении низких концентраций. Коэффициенты вариации определения содержаний никеля 16%, оценка точности при значениях 0,00n—0,0n вес.% минерала составляет ± 30 отн.%. Расчет поправок на все компоненты выполнен по программе, составленной в ИГЕМ АН СССР (Тронева и др., 1975). Определение содержания никеля в некоторых пироксенах проведено атомноадсорбционным методом предварительным концентрированием, из навесок 10—30 мкг.

*Основные закономерности
изменения минерального состава горизонтов
расслоенных интрузий*

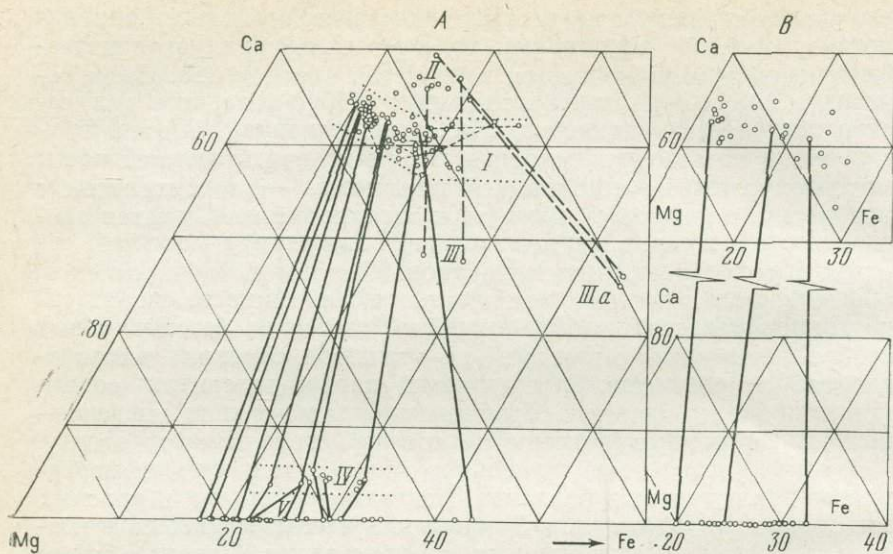
Основные закономерности изменения минерального состава расслоенных интрузий, обуславливающие их стратификацию, выражены в том, что от кровли массива вниз до горизонта пикрито-

вых габбро-долеритов возрастает количество оливина, моноклинного и в меньшей степени ромбического пироксена, увеличивается основность и уменьшается количество плагиоклаза. Ниже горизонта пикритовых и троктолитовых габбро-долеритов количество темноцветных минералов, особенно оливина, убывает. Такситовые и равномернозернистые габбро-долериты нижней части массивов сложены ассоциацией плагиоклаз — клинопироксен с небольшим количеством оливина и ортопироксена. Скрытая расслоенность массивов выражена в закономерном изменении состава породообразующих минералов. Составы клинопироксенов образуют ряд, в котором максимальная железистость свойственна клинопироксенам габбро-диоритов, габбро и безоливиновых габбро-долеритов и минимальная — клинопироксенам пикритовых габбро-долеритов. В такситовых габбро-долеритах состав клинопироксена близок к составу минерала в верхних дифференциатах. Все клинопироксены по составу соответствуют авгиту.

Важная особенность клинопироксенов отдельных дифференциатов заключается в различии состава центральных и краевых зон зональных кристаллов. Зональность всегда выражена в возрастании железистости краевых зон кристаллов. Однако в менее основных дифференциатах верхних горизонтов массивов зональность обусловлена возрастанием железистости за счет уменьшения концентрации магния при неизменном количестве кальция, а в наиболее основных дифференциатах — за счет уменьшения концентрации кальция при неизменном магнии (Дистлер и др., 1976).

Существенные отличия в составе минерала выражены также в изменении глиноземистости и щелочности (Рябов 1974; Дистлер и др., 1976) и в вариациях концентраций примесных компонентов — титана и хрома (Генкин, 1970). Эти вариации наиболее значительны в краевых и центральных частях зональных кристаллов клинопироксена. Особенную группу образуют клинопироксены равномернозернистых кварцсодержащих габбро-долеритов нижней части разреза массивов. В них распространены высококальциевый салитовый клинопироксен с содержанием волластонитового компонента более 45%. С салитом сосуществуют низкокальциевые клинопироксены, представленные субкальциевым авгитом и ферриавгитом с содержанием Wo -компонента 20—30%. Состав ортопироксена изменяется в относительно узких пределах от Fs_{22} до Fs_{31} . В каждом горизонте массивов наблюдается соответствие составов клино- и ортопироксенов. Состав оливина в пикритовых габбро-долеритах соответствует Fo_{78-81} и количество Fo — компонента убывает в оливинах всех менее основных горизонтов до Fo_{64-66} в оливиновом габбро и Fo_{57-65} в такситовых габбро-долеритах. Основные закономерности изменения состава сосуществующих минералов отражены на парагенетической диаграмме фиг. 1.

Сульфидные ассоциации в расслоенных интрузиях концентрируются в ультраосновном и нижележащих горизонтах таксито-



Фиг. 1. Парагенетическая диаграмма расслоенных трапповых интрузий Норильского района

A — Талнахская;

B — Мантуровская;

I — авгиты всех горизонтов расслоенных интрузий;

II — саллит равномернозернистых габбро-долеритов;

III — субкальциевый авгит;

IIIa — субкальциевый ферриавгит;

IV — ортопироксены всех горизонтов;

V — оливины всех горизонтов.

Пунктирными линиями соединены точки составов краевой и центральной частей зональных кристаллов авгита и сосуществующие саллиты и субкальциевые авгиты. Сплошными линиями показаны сосуществующие минералы

вых и равномернозернистых габбро-долеритов. Горизонты существенно различаются по морфологическим особенностям выделений сульфидных агрегатов. В пикритовых габбро-долеритах преобладают сферические агрегаты, в контактах с которыми из раннемагматических минералов наиболее часто расположены пироксены и плагиоклаз, но не оливин. Второй морфологический тип вкрапленности образован тонкими ксеноморфными выделениями сульфидов, расположенных между зернами оливина, слагающего структурный каркас пикритовых габбро-долеритов. Характерно, что структурное положение сульфидов в породе идентично положению пироксенов. В такситовых габбро-долеритах распространен главным образом один морфологический тип сульфидной вкрапленности. Преобладают относительно крупные неправильной формы агрегаты, в сростании с которыми наиболее часто встречается клинопироксен и реже плагиоклаз. Мелкая интерстициальная вкрапленность сульфидов, как правило, отсутствует.

Скрытая расслоенность трапповых интрузий в отношении сульфидных компонентов проявлена в изменении особенностей состава сульфидных ассоциаций различных горизонтов массивов. Зональность вкрапленных руд и закономерности изменения состава минералов Талнахской и Норильск I интрузий детально описана А. Д. Генкиным и др. (1977). Сопоставление данных цитируемой работы с изученными особенностями сульфидной минерализации других массивов позволяет выделить общие закономерности распределения парагенезисов сульфидов. В горизонте пикритовых габбро-долеритов наряду с обычной ассоциацией пентландит+халькопирит+пирротин характерно развитие ассоциации железистый пентландит+троиллит+высокожелезистый гексагональный пирротин+кубанит+халькопирит. В этой ассоциации иногда развиты нестехиометрические минералы группы халькопирита. Ниже по разрезу пикритового горизонта указанная ассоциация сменяется парагенезисом пентландит+гексагональный пирротин+халькопирит (\pm кубанит) и затем обычной сульфидной ассоциацией. В такситовых габбро-долеритах распространена только одна ассоциация пентландит \pm халькопирит+пирротин (гексагональный или моноклинный). Таким образом, расслоенность никеленосных трапповых интрузий в равной мере проявлена по силикатным и сульфидным компонентам, что обусловлено закономерным изменением их поведения при формировании каждого из горизонтов массивов.

Распределение никеля в минералах расслоенных интрузий

В силикатных фазах наибольшие концентрации никеля связаны с оливином (табл. 1). Существует отчетливое накопление никеля в оливине в зависимости от магнезиальности минерала (фиг. 2). Высокие содержания 0,17—0,25% установлены в разновидностях, имеющих состав Fo_{78-81} . В менее магнезиальных оливинах количество никеля закономерно убывает до 0,10—0,13% в оливине Fo_{70-75} из оливиновых и оливинсодержащих габбро-долеритов и до 0,06—0,08% в оливине Fo_{64-66} из оливинового габбро. В такситовых габбро-долеритах содержание никеля в оливине Fo_{57-65} составляет 0,12—0,15%. Таким образом, в разрезе расслоенных интрузий происходит закономерное обогащение никелем оливинов от верхних менее основных горизонтов к нижним ультраосновным дифференциатам. Ниже пикритового горизонта концентрация никеля в оливине убывает до содержаний, равных верхним дифференциатам. Наряду с этим для горизонта пикритовых габбро-долеритов в ряде случаев отмечается повышение содержания никеля в оливине на контакте с сульфидами. В этом случае происходит также некоторое возрастание железистости внешней части минерала (например, от Fo_{21} до Fo_{28}). Важные закономерности характеризуют распределение никеля в клинопи-

Таблица 1

Распределение никеля в некоторых сосуществующих минералах различных дифференциатов Талнахской интрузии (микрорентгеноспектральный анализ)

Дифференциат интрузии	№ скв.	Глубина, м	Содержание Ni, %			
			клинопироксен	ортопироксен	оливин	
Габбро	483	504,3	0,03			
		510,0	0,01			
Оливиновый габбро-долерит	731	863,8			0,02	
		876,0	0,02	0,02	0,12	
		883,4	0,03		0,08	
Пикритовый габбро-долерит	731	900,7	0,01		0,17	
		909,3	0,01		0,17	
		912,8	0,02		0,25	
	483	625,7	0,03; 0,02;	0,04* 0,04*	0,05	0,22
		635,7	0,02; 0,02;	0,04* 0,05*		0,20 0,25
Такситовый габбро-долерит	731	921,8	0,02		0,16	
		928,5	0,03		0,05	
		928,3	0,02			
	483	644,0	0,02		0,17	
		644,9	0,02		0,12	
		622,4	0,02			
Контактный долерит	731	940,0	0,01		0,09	

* Внешняя часть зональных кристаллов.

роксенах. В распределении элемента выделяются две тенденции. В магнезиальных разновидностях (табл. 1 и 2) всех горизонтов (центральные части зональных кристаллов) содержания никеля близки, хотя обнаруживается относительно слабое накопление элемента в наиболее магнезиальных клинопироксенах пикритовых габбро-долеритов. В железистых клинопироксенах (внешние части зональных кристаллов) распределение никеля различно в разных горизонтах (фиг. 3). В верхних менее основных бессульфидных дифференциатах возрастание железистости сопровождается уменьшением концентрации никеля. В пикритовых и такситовых габбро-долеритах, содержащих сульфидные ассоциации,

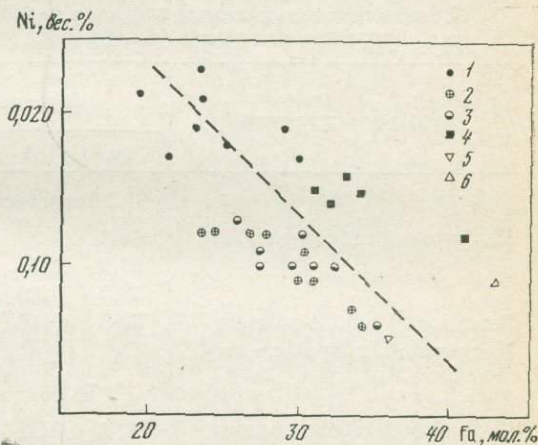
возрастание железистости клинопироксена (его краевых частей) сопровождается увеличением концентрации никеля, особенно значительным в контактах с сульфидами. Эти закономерности отмечены как результатами химического определения содержаний никеля, так и данными микрорентгеноспектрального анализа. Последний обнаруживает большую контрастность содержаний в рассматриваемых минералах.

В высококальциевых клинопироксенах равномернозернистых кварцсодержащих габбро-долеритов содержание Ni наиболее низкое (0,01%) по сравнению с авгитами других дифференциатов, но в сосуществующих с ними субкальциевых авгитах отмечено резкое повышение концентраций до 0,07%. Ортопироксены, кристаллизующиеся совместно с оливином и раньше клинопироксена, обогащены никелем по сравнению с последним. Концентрация никеля в ортопироксенах состава Fs_{22} достигает 0,05%, но в ортопироксене состава Fs_{30} составляет всего 0,02%.

Фиг. 2. Изменение концентрации никеля в оливинах с различными содержаниями фаялитового (Fa) компонента из различных дифференциатов интрузий

Габбро-долериты:

- 1 — пикритовые;
- 2 — оливиновые;
- 3 — оливинсодержащие;
- 4 — оливинсодержащие офитовые;
- 5 — такситовые;
- 6 — контактовые



Фиг. 3. Диаграмма изменения содержания никеля в центральной части (сплошная линия) и краевой (штриховая линия) части зональных кристаллов авгита из различных горизонтов расслоенных интрузий

- Т — такситовый;
- П — пикритовый;
- Ол — оливиновый;
- ОлС — оливинсодержащий;
- Б/Ол — безоливиновый;
- Г — габбро;
- Г-Д — габбро-диориты

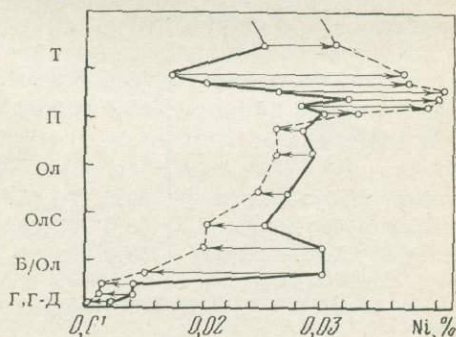


Таблица 2

Распределение никеля центральной и внешней части зональных кристаллов клинопироксена (атомно-адсорбционный анализ)

Дифференциат интрузии	Содержание, 10 ⁻³ %		Дифференциат интрузии		Содержание, 10 ⁻³ %	
	центр	край			центр	край
Габбро	23	12	Пикритовый габбро-до- лерит	габбро-до- лерит	28	39
Безоливиновый габбро- долерит	25	20			27	32
Оливинсодержащий габ- бро-долерит	30	20	Такситовый габбро-до- лерит	габбро-до- лерит	25	31
Оливиновый габбро-до- лерит	27	25				
Оливиновый габбро-до- лерит	28	26				
	33	30				
	29	26				

Таблица 3

Составы некоторых сосуществующих пирротитов и пентландитов в различных интрузивных массивах (вес. %)

Дифференциат интрузии	Пирротит			Пентландит		
	Fe	Ni	S	Fe	Ni	S
	Талнахская интрузия, Разрез I.					
Пикритовый габбро-долерит	60,1	0,13	40,3	32,0	34,2	32,5
	60,2	0,16	38,6	31,8	34,5	32,5
	58,5	0,20	40,7	30,4	35,5	32,7
Такситовый габбро-долерит	59,5	0,16	39,2	30,0	34,2	33,4
Контактовый габбро-долерит	59,2	0,62	38,5	29,0	36,0	32,6
	Талнахская интрузия, Разрез II.					
Пикритовый габбро-долерит	61,3	0,12	38,4	33,5	31,8	32,5
	60,2	0,42	38,6	29,3	36,0	32,5
Такситовый габбро-долерит	59,0	0,49	40,1	28,0	35,6	33,5
	Мантуровская интрузия.					
Пикритовый габбро-долерит	63,4	0,01	36,3	34,9	30,6	34,0
	63,6	0,02	36,5	33,8	32,0	33,3
	Имангдинская интрузия.					
Пикритовый габбро-долерит	60,9	0,15	38,75	33,8	31,5	34,2
Такситовый габбро-долерит	60,5	0,28	39,5	31,4	33,2	33,8
Контактовый габбро-долерит	59,0	1,60	40,1	27,1	38,5	33,7

Примечание. Анализы в таблице расположены по возрастанию глубины взятия образца сверху вниз.

Фиг. 4. Изменение концентрации никеля в сосуществующих пирротинах и пентландитах в рудоносных горизонтах расслоенных интрузий

Габбро-долериты:

1 — пикритовые;

2 — такситовые;

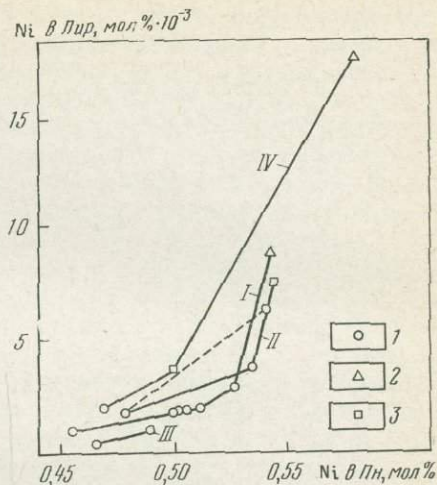
3 — контактовые.

Разрезы через интрузии:

I и II — Талнахскую,

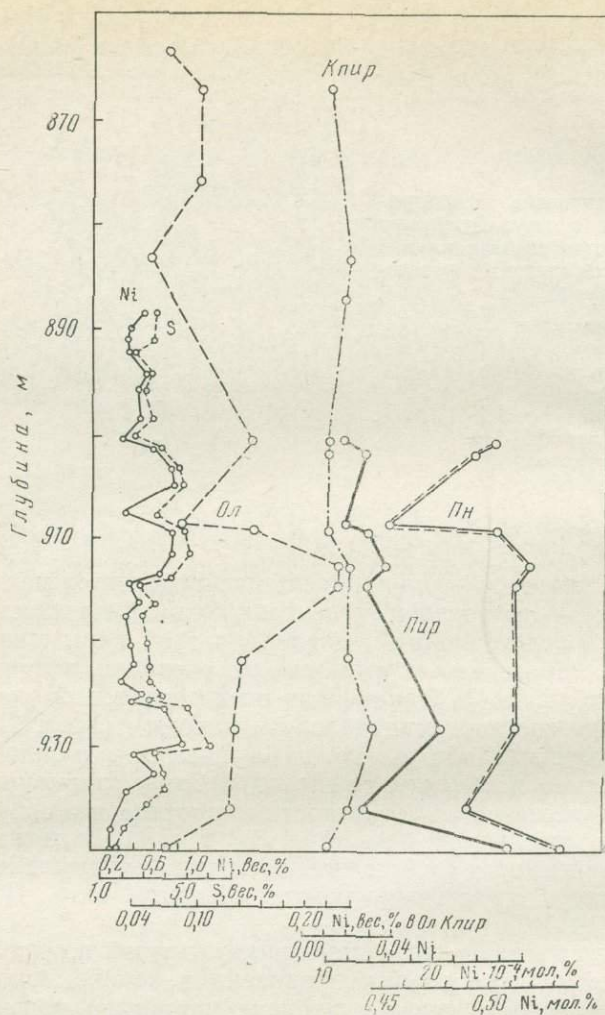
III — Мантуровскую,

IV — Имангдинскую



В ассоциации сульфидов никель распределяется между двумя минералами — пирротиниом и пентландитом. Соотношение коэффициентов распределения никеля для этой пары минералов в различных парагенезисах выражается, очевидно, нелинейной зависимостью (фиг. 4). Однако для всех ассоциаций характерно соответствие составов минералов по никелю (табл. 3). Минимальные концентрации никеля наблюдаются в троилите, сосуществующем с железистым пентландитом, и закономерно возрастают с увеличением сернистости пирротина и в сосуществующем с ним пентландите (см. табл. 3 и фиг. 4). Отметим, что подобные зависимости свойственны всем типам сульфидных медно-никелевых руд Норильского района (Шишкин и др., 1971; Дистлер и др., 1975).

Скрытая расслоенность трапповых интрузий по особенностям сульфидной минерализации проявлена в закономерном увеличении никелистости сосуществующих пирротина и пентландита вниз по разрезу рудоносных горизонтов. Наиболее значительные вариации и низкие концентрации никеля в обоих минералах свойственны пикритовым габбро-долеритам и особенно их верхней части. В такситовых габбро-долеритах состав фаз, как правило, более устойчив, и обычно в этих породах развита ассоциация высокосернистого обогащенного никелем пирротина и высоконикелистого пентландита. Указанные различия наиболее существенны в центральной части массивов и не столь значительны в их периферии. Сопоставление распределения никеля в сосуществующих силикатах и сульфидах (фиг. 5) показывает, что в рудных горизонтах в этих минералах не происходит согласованного изменения концентрации никеля.



Фиг. 5. Распределение никеля и серы в рудоносных горизонтах Талнахской интрузии и изменение концентрации никеля в сосуществующих оливине (Ол), клинопироксене (Кпир), пирротине (Пир) и пентландите (Пн)

О некоторых особенностях поведения никеля в процессе формирования расслоенных интрузий

В процессе кристаллизации базальтовой магмы, формирующей расслоенные трапповые интрузии, поведение никеля определяется закономерностями его фракционирования между силикатными и сульфидными компонентами расплава. Приведенный фактический материал показывает, что накопление никеля в силика-

тах, по-видимому, обусловлено фракционированием только той части общей концентрации никеля в расплаве, которая растворима в силикатной фракции магмы. Растворимость никеля в силикатных расплавах не требует специальных доказательств, поскольку хорошо известно, что в большинстве бессульфидных основных и ультраосновных пород этот элемент присутствует в количествах до десятых долей процента. Кроме того, экспериментально доказана полная смесимость в системе $Mg_2SiO_4-Ni_2SiO_4$ (Ringwood, 1956). По оценке Рингвуда, среднее содержание никеля в базальтовой магме 0,005—0,05%. Примерно те же значения концентраций указывают для траппов Сибирской платформы (Томановская, Полькин, 1967). Важно подчеркнуть, что во всех типах базит-гипербазитовых пород, вне зависимости от присутствия в них сульфидной никелевой минерализации, в главных породообразующих минералах — оливине и пироксене установлены примерно равные концентрации никеля (Wager, Mitchel, 1951; Thomas et al., 1957; Simkin, Smith, 1970) соответственно 0,1—0,4 и 0,007—0,08%. Те же содержания установлены в оливинах, клино- и ортопироксенах расслоенных трапповых интрузий. Приблизженный пересчет содержаний никеля в оливине и пироксене трапповых массивов на среднее содержание силикатного никеля в полном разрезе интрузий приводит к значениям 0,007—0,03%, что весьма близко к значениям средних содержаний в базальтовых магмах (Ringwood, 1956).

Для пород, производных базит-гипербазитовых магм, в том числе и для пород рассматриваемых расслоенных массивов, характерны общие закономерности поведения никеля в процессе кристаллизации. Они выражены в том, что накопление элемента в наибольшей степени происходит в ранних магнезиальных оливинах и пироксенах. В железистых оливинах и пироксенах, представляющих обычно продукты поздней кристаллизации, концентрация никеля убывает, что свидетельствует о том, что в железистых остаточных расплавах не происходит ни относительного, ни абсолютного накопления никеля. Идентичные закономерности характеризуют распределение никеля в силикатных фазах расслоенных трапповых интрузий. Количество никеля в оливине возрастает по мере увеличения содержания в минерале форстеритового компонента. Наблюдается большая обогащенность никелем магнезиальных клино- и ортопироксенов по сравнению с железистыми фазами этих групп. Указанные закономерности наиболее полно проявлены в бессульфидных горизонтах и отчетливо видны на примере зональных кристаллов клинопироксена. В горизонтах, содержащих сульфидную минерализацию, в магнезиальных членах изоморфных серий рассматриваемых силикатов продолжается тенденция накопления, свойственная бессульфидным горизонтам. Однако в противоположность бессульфидным дифференциатам еще в большей степени происходит накопление никеля в железистых фазах, соответствующих этапам поздней

кристаллизации магмы. Наиболее строго это показано на зональных кристаллах клинопироксенов и оливинов, расположенных в контактах с сульфидами. Повышение содержания никеля в железистых фазах может быть объяснено, как следствие равновесного обмена компонентами между железистым остаточным силикатным расплавом и сульфидной фракцией магмы. Это обусловлено возрастанием активности кислорода в остаточных железистых силикатных расплавах, что показано экспериментальными исследованиями кристаллизации базальтовых магм (Helz, 1973).

Различие тенденций накопления никеля в магнезиальных и железистых силикатах сульфидоносных и бессульфидных горизонтов показывает, что по крайней мере ко времени начала кристаллизации оливина $F_{0.75-80}$ сульфидный расплав трапповой магмы существовал в виде дискретной фракции и был распространен не по всей магматической колонне, но был сконцентрирован в пределах той ее части, из которой впоследствии кристаллизовались породы ультраосновного и нижележащих горизонтов. Теория строения расплавов (Есин, Гельд, 1966) позволяет считать, что в сульфидсодержащей трапповой магме статистически преимущественно должны быть распространены сиботаксические группировки (Ni—S) по сравнению с группировками (Ni—O). По мере кристаллизации ранних силикатных фаз, в состав которых входит никель, связанный с кислородом, в остаточном расплаве наряду с его относительным обогащением группировками (Ni—S) происходит сегрегация сульфидных группировок никеля и других компонентов и формирование дискретных сульфидных областей, отделяющихся поверхностью раздела от силикатной фракции магмы. Одному из этапов сегрегации, очевидно, соответствует обособление сульфидного расплава, из которого кристаллизуется интерстициальная вкрапленность сульфидов, локализованная между зернами оливина, образующего структурный каркас пикритовых габбро-долеритов. Другому этапу отвечают оvoidные агрегаты, в контактах с которыми наиболее часто распространена более поздняя для пикритовых габбро-долеритов ассоциация основного плагиоклаза и железистого клинопироксена. Обмен никелем между силикатными и сульфидными фазами наиболее свойствен этим агрегатам, а не интерстициальной вкрапленности сульфидов с окружающим их оливином. Наконец, еще одному этапу сегрегации сульфидов, очевидно, соответствуют крупнозернистые ксеноморфные агрегаты, срастающиеся с железистым клинопироксеном и менее основным плагиоклазом, слагающим такситовые габбро-долериты.

Сульфидные агрегаты (в порядке их перечисления) локализируются среди все более низкотемпературных ассоциаций силикатов. Это свидетельствует о том, что среди силикатных фаз, слагающих различные горизонты, может происходить «консервация» сульфидной фракции, имеющей для каждого горизонта свои осо-

бенности состава, зависящие от параметров состояния сульфидного расплава ко времени консервации. Параметры состояния сульфидного расплава и сосуществующей с ним в данных условиях газовой фазы, очевидно, будут различными для каждого горизонта интрузии, поскольку они в значительной мере определяются составом и условиями кристаллизации, вмещающей сульфиды силикатной части магмы.

Различия состава сульфидного расплава сосуществующего с различными по температуре кристаллизации силикатными фракциями базальтовой магмы, убедительно показаны Б. Дж. Скиннером и Д. Л. Пек (1973), при исследовании продуктов извержения вулкана Килауэ (остров Гавайя, извержение 1963 г.). Установлено, что одна из сульфидных ассоциаций сосуществует с магнезиальной частью расплава и ее кристаллизация совпадает с выделением в твердую фазу моноклинного пироксена, оливина Fe_{80} и плагиоклаза An_{70} . Другая сульфидная ассоциация сосуществует с кремнеземистым остаточным расплавом и находилась более длительное время в жидком состоянии. Как подчеркнуто авторами, каждой из сульфидных ассоциаций свойственны различные исходные параметры состояния расплава по температуре и парциальным давлениям серы и кислорода, что в конечном счете отражается в составе кристаллизующихся сульфидов.

Особенности исходного состава сульфидного расплава определяют последовательность и фазовый состав продуктов кристаллизации, в том числе твердых растворов и продуктов их субсолидусных превращений. Одним из основных факторов формирования скрытой расслоенности дифференцированных интрузий и распределения никеля в сульфидных агрегатах является режим серы.

Общие закономерности распределения парагенезисов сульфидов и изменение составов сосуществующих минералов в разрезе интрузий сводится к следующему. В пикритовых габбро-долеритах широко развита ассоциация низкосернистого пирротина, троилита, кубанита, низконикелистого пентландита. Ниже по разрезу горизонта возрастает сернистость пирротина, никелистость пентландита, исчезает кубанит, троилит. В приконтактной части интрузий, в такситовых и габбро-долеритах развита главным образом ассоциация высокосернистого пирротина. Возрастание сернистости пирротина сопровождается увеличением концентрации никеля в минерале, что и обуславливает фазовое соответствие пирротина и пентландита по распределению никеля. Таким образом, состав сульфидов и распределение между ними никеля определяется изменением активности серы и связанным с этим изменением соотношений активностей главных рудообразующих катионов. Последнее в конечном счете зависит от относительного сродства элементов к сере. Для интересующей нас ассоциации элементов ряд изменения сродства к сере имеет вид: Fe—Ni—Cu

(Маракушев, Безмен, 1972). Важно подчеркнуть, что концентрация никеля в минералах не зависит от его валового содержания в данном горизонте. Общее содержание никеля влияет лишь на количество пентландита, являющегося основной никельсодержащей фазой. По-видимому, теми же причинами обусловлены и другие особенности парагенезисов сульфидов. В низкосернистых ассоциациях с троилитом сосуществует кубанит — высокожелезистый сульфид меди либо недосыщенные серой нестехиометрические минералы группы халькопирита. При возрастании сернистости парагенезисов вместо кубанита устойчив халькопирит. Кристаллизация каждого из минералов не зависит от концентрации меди в данном горизонте и, очевидно, определяется лишь изменением соотношений активностей железа и меди. Приведенные данные позволяют утверждать, что в сульфидной фракции базальтовой магмы сера является вполне подвижным компонентом и стабильность различных сульфидных фаз определяется изменением ее химического потенциала. Мы останавливаемся на этом выводе, поскольку ранее М. Н. Годлевским (1967) было сформулировано положение об инертном поведении серы в сульфидных расплавах, которое не подтверждается приведенным нами материалом.

Таким образом, главные особенности поведения никеля при кристаллизации сульфидсодержащих базальтовых магм определяются следующим:

1. Процессами фракционирования никеля между силикатной и сульфидной фракциями магм. Растворимость никеля в силикатном расплаве ограничена, поскольку в магме статистически преобладают сиботаксические группировки Ni—S по сравнению с группировками Ni—O. Этим обусловлено то, что количество силикатного никеля в никеленосных интрузиях не выше, чем в бессульфидных базит-гипербазитовых массивах. Обмен компонентами между силикатной и сульфидной фракциями расплавов осуществляется только на поздних стадиях кристаллизации базальтовой магмы.

2. Вполне подвижным поведением серы в сульфидных расплавах, изменение химического потенциала которой обуславливает фракционирование никеля между пирротином и пентландитом и изменение концентрации никеля в минералах из различных сульфидных ассоциаций.

В заключение отметим, что максимумы концентрации никеля в силикатных и сульфидных минералах наблюдаются в различных горизонтах расслоенных интрузий, что свидетельствует о независимом поведении двух никеленосных фракций трапповой магмы. Все приведенные данные свидетельствуют о том, что, начиная со времени зарождения магмы сульфидный расплав, очевидно, существовал в виде дискретной несмешивающейся фракции и в процессе движения и дифференциации расплава происходила лишь сегрегация сульфидных компонентов.

Литература

- Генкин А. Д., Дудыкина А. С., Телешова Р. Л. Некоторые новые данные по пироксенам и оливинам интрузии Норильск I.— В сб.: Минералы базитов в связи с вопросами петрогенезиса. М., «Наука», 1970.
- Генкин А. Д., Коваленкер В. В., Смирнов А. В., Муравицкая Г. Н. Особенности минерального состава Норильских сульфидных вкрапленных руд и их генетическое значение.— Геология рудных месторождений, 1977, № 1.
- Годлевский М. Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М., Госгеолтехиздат, 1959.
- Годлевский М. Н. О дифференциальной подвижности компонентов при формировании сульфидных медно-никелевых руд.— Геология рудных месторождений, 1967, № 2.
- Дистлер В. В., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Хитров В. Г., Лапутина И. П. Зональность сульфидных медно-никелевых руд Талнахского рудного узла.— Геология рудных месторождений, 1975, № 2.
- Дистлер В. В., Лапутина И. П., Муравицкая Г. Н., Гроховская Т. Л. Новые данные о составе пироксенов расслоенных трапповых интрузий.— Докл. АН СССР, 1976, 231, № 4.
- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М., «Металлургия», 1966.
- Золотухин В. В., Рябов В. В., Васильев Ю. Р. Петрология Талнахской дифференцированной интрузии. М., «Наука», 1975.
- Маракушев А. А., Безмен Н. И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М., «Наука», 1972.
- Нестеренко Г. В., Альмухамедов А. И. Геохимия дифференцированных траппов. М., «Наука», 1973.
- Рябов В. В. Плагноклазы и пироксены как показатели дифференциации трапповых интрузий.— Докл. АН СССР, 1974, 219, № 1.
- Скиннер Б. Дж., Пек Д. А. Несмешивающийся сульфидный расплав с острова Гавайи.— В кн.: Магматические рудные месторождения. М., «Недра», 1973.
- Смирнов М. Ф. Строение Норильских никеленосных интрузий и их сульфидные руды. М., «Недра», 1966.
- Томановская Ю. И., Польшкин Я. И. Закономерности распределения микроэлементов в вулканогенных породах трапповой формации Северо-Запада Сибирской платформы.— В сб.: Рудоносность вулканогенных образований Северо-Востока и Дальнего Востока. Магадан, 1967.
- Тронева Н. В., Лапутина И. П., Цепин А. И., Игамбердиев Ш. Х. Программа дисперсионного анализа и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микроанализе для ЭВМ БЭСМ-6 на языке АЛГОЛ-60. В кн.: Алгоритмы и программы. Ташкент, 1975.
- Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные интрузии. М., «Мир», 1970.
- Шишкин Н. Н., Митенков Г. А., Михайлова В. А., Карпенков А. И. О пентландите из сплошных руд Талнахского и Октябрьского месторождений.— Докл. АН СССР, 1971, 197, № 2.
- Bowen N. L., Scharer J. F. The system $MgO - FeO - SiO_2$.— Amer. J. Sci., 1935, 29, p. 151—217.
- Helz R. T. Phase relations of basalt in their melting range at $P_{H_2O} = 5\text{ kb}$ as function of oxygen fugacity.— J. Petrol. 1973, 14, N 2.
- Ringwood A. E. Melting relationship of Ni—Mg olivine and some geochemical implication.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, 10, N 5/6.
- Simkin T., Smith J. V. Minor elements distribution of olivin.— J. Geol., 1970, 78, N 3.
- Thomas L., Storm W., Holland H. D. The distribution of nickel in Lambertville diabase.— Geochim. Acta, 1957, 11, N 4.
- Wager L. R., Mitchel R. D. The distribution of trace elements of basic magma — a further study of Skaergaard intrusion, East Greenland.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1951, 10, N 3.

Н. А. Озерова, В. И. Виноградов, П. В. Бабкин,
И. С. Розенблюм

Об источнике серы ртутных месторождений в гипербазитовых поясах

Общеизвестна приуроченность ртутных месторождений к зонам региональных глубинных разломов; некоторые из них сопровождаются гипербазитовыми поясами. Ртутное оруденение в пределах этих поясов иногда накладывается непосредственно на гипербазиты и в этом случае связано с лиственитами — кварцево-карбонатными метасоматитами. Лиственитовый тип месторождений — один из наиболее перспективных на промышленное ртутное оруденение: широко известны крупное месторождение Нью-Альмаден в США, а в СССР — Тамватней на Чукотке, Чонкой в Южной Фергане, Чаган-Узун в Горном Алтае и др. Наличие альпинотипных гипербазитовых пород в зонах глубинных разломов с ртутным оруденением рассматривается как одно из доказательств подкорового заложения рудоконтролирующих разломов. В. А. Кузнецов (Металлогения ртути, 1976) считает такие зоны аналогами современной зоны Беньофа, обеспечивающей поступление глубинного вещества в верхние горизонты Земли. Однако прямая генетическая связь ртутного оруденения с гипербазитами отсутствует. Они связаны с различными стадиями геологического развития регионов и разделены значительным промежутком времени: гипербазиты внедряются на ранних этапах развития геосинклинальных областей, а ртутные месторождения формируются преимущественно в заключительные стадии развития складчатых систем и в более поздние этапы тектономагматической активизации. Вместе с тем, четкая приуроченность ртутных месторождений к глубинным структурам с гипербазитами служит серьезным аргументом в пользу мантийного источника ртути (Смирнов и др., 1972).

Если полагать, что сера, как и ртуть и парагенные с ней элементы — сурьма и мышьяк, поступают из подкоровых глубин по зонам глубинных разломов, то именно в этих структурах гипербазитовых поясов изотопный состав серы должен быть наиболее близок к среднему изотопному составу серы Земли, который считается равным метеоритному.

Таблица 1

Изотопный состав серы ртутных месторождений из гипербазитовых поясов

Регион	Месторождение	Минерал	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$
А. СССР			
Чукотка	Матачингай *	Киноварь	+3,3
		»	+2,1
		»	+1,6
		»	+0,4
	Тамватней *, уч. Основной	Киноварь	+7,0
		»	+6,1
		»	+5,8
		»	+5,0
		Сера гипогенная	+8,4
		Киноварь	+7,1
	уч. Троговый	Пирит	+8,6
		»	+8,4
		»	+7,7
	уч. Первенец	Метациннабарит	+4,0
		Рельгар	+5,8
»		+5,4	
»		+5,0	
Сера гипогенная		+8,1	
зона окремнения среди серпентитов гипербазитовый массив	»	+6,4	
	Марказит	+8,6	
	Сульфиды железа	+4,2	
	Сера гипогенная	+8,1	
Корякское нагорье	Олоторское, уч. Верный	Киноварь	-2,8
		»	-4,9
		»	-6,0
		»	-8,0
	» уч. Веселый	»	-8,6
		Антимонит	-8,5
		Киноварь	-8,3
		Антимонит	-8,1
Остров Карагинский	Карагинское *	»	-8,9
		Метациннабарит	+5,8
		Киноварь	+8,2
		»	-0,4
		»	-2,1
		»	-4,1
Барит	+23,6		
Средняя Азия	Чонкой *	Киноварь	+5,3
		»	-14,8
		Барит	+28,9

Таблица 1 (продолжение)

Регион	Месторождение	Минерал	$\delta^{34}\text{S}, \%$
Средняя Азия	Карачатыр *	Халькопирит	+16,1
		Киноварь	-2,5
	Чаувай	Барит	+21,8
		Киноварь	+2,8
		Антимонит	+9,3
		Тетраэдрит	+12,1
		Барит	+15,7
	Кадамджай	Антимонит	+2,0
		»	+1,7
	Хайдаркан	Барит	+20,0
		Киноварь	-9,8
		»	+6,3
		»	+7,1
		»	+8,9
		»	+10,0
		Антимонит	-7,9
		Гетчелит	+6,3
		Реальгар	+4,7
		Барит	0
	Бирксу	»	+6,3
»		+8,2	
»		+14,6	
»		+16,4	
»		+19,6	
»		+29,2	
Малый Кавказ	Шор-булах *	Киноварь	-2,5
		Барит	+24,6
	Агя-таг *	Киноварь	-6,2
		»	+3,6
		»	+4,5
	Эйванское *	Киноварь	-5,7
		»	-1,8
	Левчайское	»	-14,3
	Жан-Ахмет *	»	+2,4
	Сараландж	»	
Алтае-Саянская провинция	Чаган-Узун *	Киноварь	+0,8
		»	+0,8
		»	-0,2
	Акташ	Барит	+19,7
		Киноварь	+8,9
		»	+2,8
»	+0,7		

Таблица 1 (продолжение)

Регион	Месторождение	Минерал	$\delta^{34}\text{S},\% \circ$
Алтае-Саянская провинция	Акташ	Киноварь	-14,1
		Антимонит	+8,2
		Пирит	+13,0
		Реальгар	+10,0
	Уланду	Сауковит	-8,8
		Барит	+14,0
	Отсалар	Барит	+11,1
		Киноварь	+3,4
	Сарасинское	»	-3,4
		Аурипигмент	-8,8
		Пирит	-5,5
		Барит	+21,1
		Киноварь	-2,1
		Киноварь	+11,8
Белоосиповское	Барит	+24,5	
Мавринское	Киноварь	+11,8	
Барит	+24,5		
Тува	Чазадар *	Киноварь	+5,3
		»	+3,7
		»	-1,4
		Барит	+19,0
		»	+18,3
		»	+15,3
		»	+10,7
	Терлигхая	Киноварь	+10,7
		»	+7,9
		»	+3,6
		»	+3,5
		»	+2,8
		Барит	+16,2
		»	+15,0
		»	+14,9
		»	+14,3
		»	+14,0
»	+13,6		
»	+11,9		
Гипс	+8,0		
»	+7,8		

Б. ЗАРУБЕЖНЫЕ

США, Калифорния	Нью-Идрия	Киноварь	+3,7
		»	+2,7
Нью-Альмаден *	Нью-Альмаден *	»	+1,6
		Киноварь	+0,8
		»	0,0
		»	-3,0

Таблица 1 (окончание)

Регион	Месторождение	Минерал	$\delta^{34}\text{S},\% \circ$	
США, Калифорния	Нью-Альмаден *	Киноварь	-3,6	
		»	-6,0	
	Кноксвилл, Риид	Киноварь	+0,5	
		Сульфур-Бэнк	Киноварь	+1,1
	Гейзеры (Brookins, 1970)	»	»	-1,9
		»	»	-2,3
		Антимонит		-4,8
		Киноварь		+2,3
		Метастибнит		-6,7
		Сера		-2,9
Югославия	Авала *	SO_4^{2-}	-0,9	
		Киноварь	+8,0	
		»	+5,2	
		»	+4,9	
		»	+4,0	
		»	+2,8	
		»	-1,1	
		Пирит	+14,0	
		»	+10,9	
		Барит	+22,8	
	»	+21,5		
	Таково	Киноварь	+0,4	
	»	Антимонит	+0,5	
»	»	+0,4		
»	»	+0,3		
»	»	+0,2		

* Месторождения, залегающие непосредственно в гипербазитах.

Если же сероводород, участвующий в рудообразовании, генерируется в верхних зонах Земли, изотопный состав серы может быть самым различным. Тогда различным изотопным составом будут характеризоваться и рудные сульфиды. В этом случае характер этих различий будет определяться условиями генерации сероводорода (Виноградов, 1973_{1,2}).

Полученный авторами фактический материал по изотопному составу серы ртутных месторождений, приуроченных к глубинным разломам с гипербазитами, приведен в табл. 1. Геологическая позиция этих месторождений описана в ряде опубликованных работ. Необходимые для обсуждения сведения заимствованы из работ следующих авторов: по Северо-Востоку СССР — П. В. Бабкин, И. С. Розенблюм, Е. П. Ким и др. (Бабкин, 1975; Бабкин и др., 1970, 1974; Розенблюм и др., 1973; Ким и др., 1968),

Т. В. Тарасенко и И. Н. Титов (1969), по Средней Азии — В. П. Федорчук (1964), М. Г. Жариков (1962), С. Д. Талиев (1968), по Малому Кавказу — М. А. Кашкай и Т. Н. Насибов (1965, 1968), по Алтаю и Туве — В. А. Кузнецов (1958), по Югославии — Янкович (Janović, 1967) и З. Максимович (1972), по Калифорнии — Бейли и Эверхарт (Bailey, Everhart, 1964), В. И. Смирнов (1961) и Р. К. Линн (1973). Для дальнейшего рассмотрения материала важно подчеркнуть две особенности ртутного оруденения этих месторождений: отмеченную выше приуроченность к региональным глубинным разломам с гипербазитами и часто встречающуюся пространственную сопряженность с битумопроявлениями — твердыми, жидкими и газообразными.

Анализ данных табл. 1 и региональный геологический материал по рассматриваемым ртутным провинциям и месторождениям позволяют сделать некоторые общие выводы и заключения. Изотопный состав сульфидной серы ртутных месторождений, приуроченных к зонам глубинных разломов с гипербазитами, характеризуется значительным разбросом значений (более 30‰), а не близок метеоритному, как это можно было бы ожидать, исходя из представлений о подкоровом происхождении серы. Он не имеет специфических черт и сходен с таковым для гидротермальных месторождений, в формировании которых участвовала сера земной коры. Это сходство еще более усиливается, если учесть данные по изотопному составу серы гидротермальных сульфатных минералов (баритов и др.), которые отвечают составу серы осадочных сульфатов. В пределах отдельных провинций или конкретных месторождений изотопный состав серы самый различный: он либо характеризуется значительной дисперсией, либо лежит в пределах узкого интервала значений. Первое характерно, например, для ртутных месторождений Южно-Ферганского пояса в Средней Азии (более 30‰) и для месторождений Курайской зоны в Горном Алтае (более 20‰), второе — для месторождений Чукотки и Корякского нагорья (см. табл. 1).

Большой разброс значений $\delta^{34}\text{S}$ для руд одного месторождения может указывать на местную, локальную генерацию сульфидной серы, а в случае узкого разброса значений приходится говорить о крупных, регионального характера генераторах H_2S . В последнем случае на основании имеющегося геологического материала наиболее вероятно предположить участие в рудообразовании нефтяного сероводорода. Сероводород нефтяных вод и газов характеризуется, как правило, очень выдержанным для отдельных нефтяных месторождений, а иногда и для крупных провинций изотопным составом серы. Но значения изотопного состава в разных провинциях или даже на отдельных месторождениях могут быть самыми различными. Чаще встречаются нефтяные газы и воды, обогащенные тяжелым изотопом серы на

5—15‰, нередко случаи равенства изотопного состава нефтяного сероводорода метеоритному, реже нефтяной сероводород облегчен по изотопному составу серы относительно метеоритного стандарта (табл. 2).

Приведенный в табл. 1 материал со всей определенностью показывает, что сера рассматриваемых месторождений не глубинная, а заимствована в пределах земной коры. О механизме этого процесса можно говорить лишь предположительно. Предполагается, что разломы, сопровождающиеся гипербазитовыми поясами и являющиеся проводниками глубинного материала (Hg, Sb и As), являются в то же время структурами активизирующими движение подземных вод. На отдельных участках этих структур происходила разгрузка и смешение растворов разного генезиса и различного исходного состава, и как результат такого смешения — ртутное рудообразование. Генерация сероводорода происходила за счет биогенной редукции сульфатов. При этом в одних случаях образование сероводорода по месту и времени совпадало с процессом рудоотложения, в других — сероводород возникал до процесса рудообразования и поступал к участкам рудоотложения уже достаточно гомогенизированным. Существование очагов генерации сероводорода служит одной из необходимых предпосылок для формирования сульфидных руд. Поэтому

Таблица 2

Изотопный состав серы H_2S в газах некоторых нефтегазоносных провинций

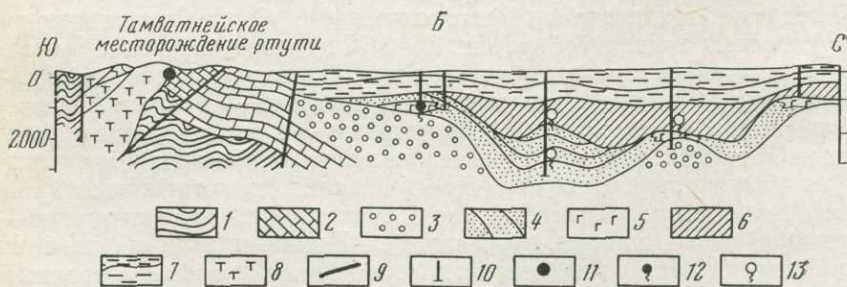
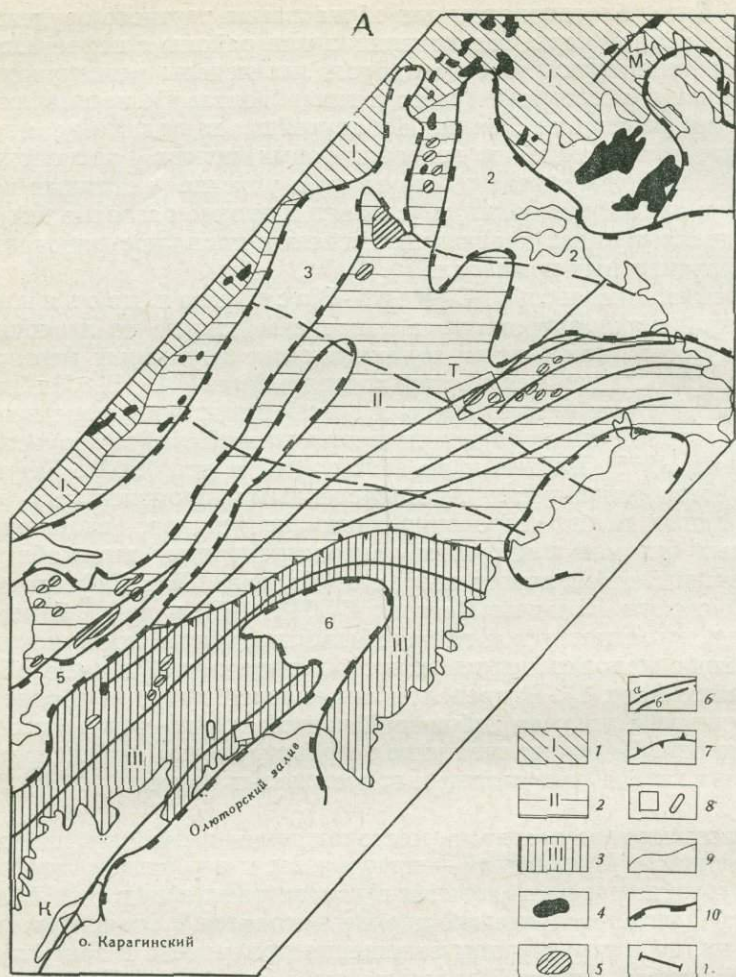
Провинция и месторождения	Число проб	$\delta^{34}S$, ‰		
		предел колебаний	среднее	
СССР				
Волго-Уральская область ¹	20	-10	-5	-0,6
северо-восточные районы		-4	-1	
юго-восточные районы				
западный район (Самарская Лука)			+9	
Оренбургское газовое месторождение ²	11	+0,3	+6,4	+3,5
Западно-Туркменская впадина, Гаурдак ²	4	+6,0	+12,8	+6,8
Западно-Туркменская впадина, Челекен	8	+10,5	+14,7	+12,2
Амударьинская область (Газли, Аккум, Хаузак, Уртабулак, Культак) ²	6	+13,4	+18,2	+15,5
Таджикская депрессия ³	5	-4,1	+1,0	-1,6
Западная Канада ⁴	12	+12,2	+15,5	
США, Вайоминг ⁵	20	+0,2	+14,7	+9,0

¹ Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина (1963); Р. Г. Панкина, В. Л. Мехтиева (1964). ² В. М. Беслый, В. И. Виноградов (1972). ³ Р. Г. Панкина и др. (1968). ⁴ Tnode et al., (1958), Harison, Thode (1958). ⁵ Vredenburg, Cheney (1971).

му наиболее благоприятны для образования ртутного оруденения участки земной коры, где провинции или районы с нефтегазоносностью, генерирующие сероводород, пересечены региональными глубинными разломами (часто с гипербазитами), поставляющими ртуть из глубин Земли. Не случайно, по-видимому, многие ртутные месторождения гипербазитовых поясов расположены вблизи нефтегазоносных структур, а участие нефтяных вод в ртутном рудообразовании обусловило широкое развитие битумов в пределах ртутных провинций. Ниже это проиллюстрировано на трех характерных примерах.

Весьма показательна Северо-Восточная провинция. Для этой провинции впервые приведены данные по изотопному составу серы, поэтому на характеристике изученных месторождений мы остановимся несколько подробнее. П. В. Бабкин и Е. П. Ким с соавторами описали здесь тесную пространственную связь ртутной минерализации и проявлений нефтегазоносности (Бабкин, 1975; Бабкин и др., 1970; Ким и др., 1968). Нефтегазоносность фиксируется многочисленными проявлениями углеводородных газов, сероводородных источников, скоплениями твердых битумов и широким распространением высокобитуминозных пород различного возраста (Иванов, 1966; Нефтегазоносные бассейны Дальнего Востока СССР, 1971; и др.). В первую очередь это относится к кайнозойским впадинам, но не исключены также находки нефтегазоносных проявлений в мезозойских прогибах (фиг. 1). В пределах Анадырской впадины в одной из скважин уже получен небольшой приток нефти из палеогеновых отложений. В других скважинах этой структуры зафиксированы притоки газа из неогеновых и палеогеновых пород.

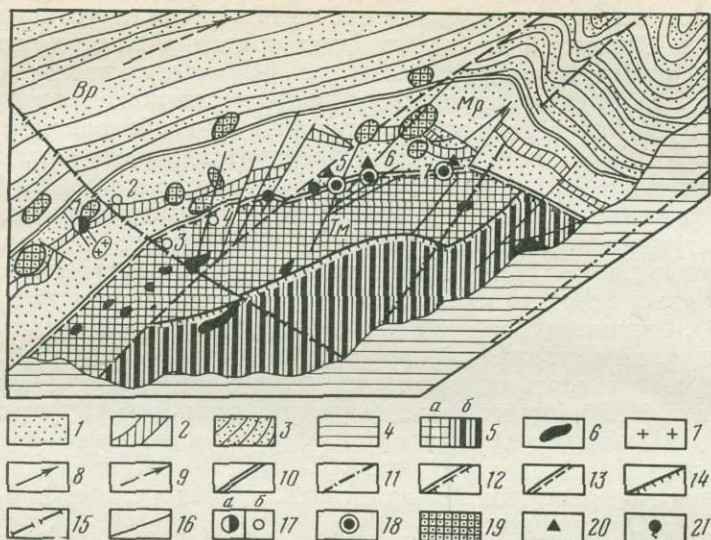
Рассматриваемые нами месторождения в этой провинции — Тамватней и Матачингай — приурочены к глубинным разломам с протрузиями и расположены в контактовых зонах этих протрузий, а Олюторское месторождение находится в осадочных отложениях, но в структурном отношении приурочено к зоне глубинного разлома, который далее к югу, в пределах Карагинского острова, сопровождается интрузией гипербазитов с ртутным оруденением (Карагинское месторождение). Схемы геологического строения приведены на фиг. 2 и 3. Следует особо подчеркнуть, что все эти месторождения находятся в изолированных нефтегазоносных районах. Месторождение Тамватней — в борту Анадырской наложенной впадины, Олюторское — в одноименном палеоген-неогеновом прогибе, а месторождение Матачингай тяготеет к расположенному восточнее Крест-Юконскому предполагаемому нефтегазоносному бассейну (время заложения этих структур — поздний мел—палеоген-неогеновое). Принципиальная позиция положения ртутных объектов по отношению к нефтегазоносным бассейнам иллюстрируется региональной схемой и разрезом фиг. 1.



Тамватнейское месторождение, наиболее детально изученное в Северо-Восточной провинции, дает чрезвычайно интересный в рассматриваемом аспекте материал. Отчетлива его позиция в южном обрамлении Анадырского нефтегазоносного бассейна, который уже существовал ко времени рудообразования (см. фиг. 1, б). Поэтому естественно предполагать разгрузку нефтяных вод этого бассейна по зонам разломов в период рудообразования и участие сероводорода этих вод в формировании мышьяково-ртутного оруденения. Разгрузка этих вод продолжается и в настоящее время. Этим, в частности, объясняется наличие сероводородных источников по зонам рудоносных разломов (см. фиг. 2). Свидетельства участия нефтяных вод в рудообразовании зафиксированы также в широком проявлении битумов в пределах Тамватнейского рудного поля, сорудных с ртутной минерализацией. Наиболее заметные скопления показаны на фиг. 2. Битуминологический анализ показал, что эти образования относятся к продуктам нефтяного ряда (Бабкин, 1975). Находки битумов описаны также для Матачингайского месторождения и отмечались на Олюторском.

Фиг. 1. Схема положения ртутных месторождений Северо-Востока СССР (А) и обобщенный геологический разрез через Анадырскую впадину (Б)

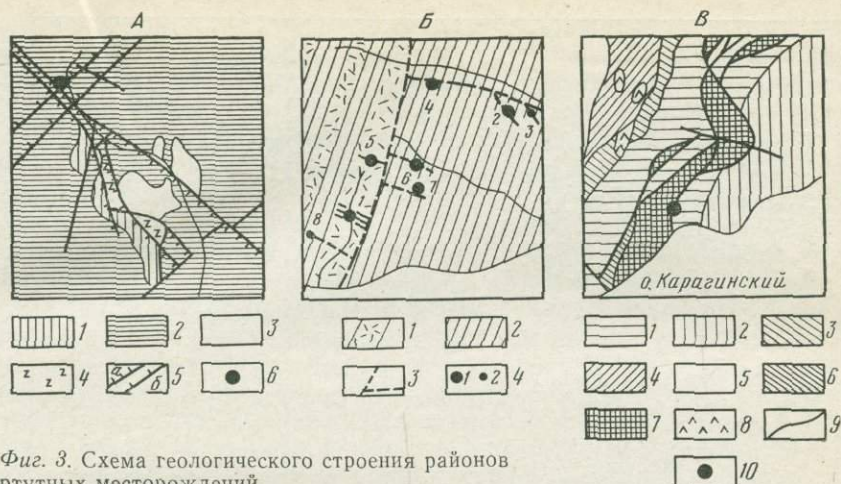
- А:** 1 — Охотско-Чукотский вулканогенный пояс ОЧВП;
- 2 и 3** — Корякско-Камчатская область кайнозойской складчатости (2 — Анадырско-Корякская и 3 — Олюторско-Камчатская складчатые системы);
- 4 — гранитоиды;
- 5 — гипербазиты;
- 6 — глубинные разломы (а — продольные, б — поперечные);
- 7 — глубинные разломы между разновозрастными тектоническими образованиями;
- 8 — районы месторождений и рудопроявлений ртути (М — Матачингайское, Т — Тамватнейское, О — Олюторское, К — Карагинское);
- 9 — границы ОЧВП;
- 10 — контуры бассейнов, с проявлениями нефти и газа (бассейны: 1 — Крест-Юконский, 2 — Анадырский, 3 — Пенжинский, 4 — Хатырский, 5 — Парапольский, 6 — Олюторский);
- 11 — положение разреза.
- Б:** меловые отложения: 1 — валанжин-готеривские вулканогенно-осадочные и вулканогенно-кремнистые отложения;
- 2 — альб-туронские песчаники, алевролиты, аргиллиты (тамватнейская, великореченская и белореченская свиты);
- 3 — сенонские угленосные и грубообломочные отложения (рарытчинская свита); палеогеновые отложения;
- 4 — эоцен-олигоценные песчаники, алевролиты, реже аргиллиты (усть-чиринская и майницкая свиты);
- 5 — туфы базальтов;
- 6 — раннемиоценовые песчаники, алевролиты, аргиллиты, иногда с прослоями углей (собольковская, автаткульская и елисеевская свиты);
- 7 — неогеновые (среднемиоценовые) и четвертичные отложения, представленные песчаниками, алевролитами, глинами, опоками и углистыми породами, а в верхней части разреза — песками, глинами и алевролитами (озернинская и эчинская свиты, Александровская толща);
- 8 — альпинотипные гипербазиты;
- 9 — зоны разломов;
- 10 — буровые скважины;
- 11 — ртутные месторождения;
- 12 — нефтепроявления;
- 13 — газопроявления



Фиг. 2. Схема размещения мышьяково-ртутной минерализации на месторождении Тамватней

- | | |
|---|--|
| 1 — нижнемеловые флишеподобные отложения; | 13 — крутопадающие части контакта Тамватнейского массива; |
| 2 — с маркирующей песчаниковой толщей; | 14 — зона дробления на контакте северной и южной чешуй Тамватнейского массива; |
| 3 — верхнемеловые преимущественно песчанистые породы; | 15 — поперечные разломы; |
| 4 — четвертичные отложения; | 16 — второстепенные нарушения; |
| 5 — Тамватнейский (ТМ) гипербазитовый массив (а — северная, б — южная тектонические чешуи); | 17 — участки (а — мышьяково-ртутные, б — мышьяковые: 1 — Первенец, 2 — Прозрачный, 3 — Бурный, 4 — Длинный); |
| 6 — тела габброидов; | 18 — месторождения и рудопроявления ртути (5 — Шаманий, 6 — Основной-Троговый, 7 — Мелкий); |
| 7 — штоки гранитоидов; | 19 — шлиховые ореолы киновари; |
| 8 — ось Междуреченской (Мр) антиклинали; | 20 — битумопроявления; |
| 9 — ось Великореченской (Вр) синклинали; | 21 — сероводородные источники |
| 10 — граница антиклинали и синклинали; | |
| 11 — Койвэрэланская зона разломов; | |
| 12 — зона надвига Тамватнейского массива; | |

Изотопный состав сульфидной серы рассматриваемых месторождений весьма различен: для Тамватнейского — среднее +6,8‰, для Олюторского — 6,8‰, а для Матачингайского +1,9‰, вместе с тем для каждого из этих месторождений он достаточно гомогенен (см. табл. 1). Эта гомогенность хорошо сохраняется и при рассмотрении разновозрастных образований в пределах одного месторождения. Так, на Тамватнейском месторождении эпигенетические сульфиды железа серпентинизированных перидотитов и дунитов, самородная сера из серных квар-



Фиг. 3. Схема геологического строения районов ртутных месторождений

А — Матачингайское месторождение,

Б — Олюторское,

В — Карагинское

А — нижнемеловые отложения:

1 — валажинский ярус, песчано-глинистые отложения с прослоями туффов и известняков;

2 — альбский и аптский ярусы, андезитовые и дацитовые порфириды и их туфы с линзами туфогенно-осадочных пород;

3 — интрузии диоритов и кварцевых диоритов, нерасчлененные по возрасту (неоген и нижний мел);

4 — протрузии гипербазитов;

5 — тектонические нарушения (а — глубинные разломы, контролирующее оруденение, б — второстепенные нарушения);

6 — Матачингайское месторождение;

Б — верхнепалеогеновые-нижнеогеновые отложения:

1 — вулканогенно-осадочная толща;

2 — осадочная толща;

3 — тектонические нарушения;

4 — рудные участки (цифры на схеме:

1 — Веселый, 2 — Верность, 3 — Кор-

дон, 4 — Чайка, 5 — Белый, 6 — Перевальный, 7 — Открытый, 8 — Базовый);

В — верхнемеловые отложения:

1 — вулканогенно-осадочная толща (серия Кумроч);

2 — преимущественно терригенная толща (Карагинская серия);

3 — нижнеогеновые отложения, представленные терригенными породами морской и угленосной фаций;

4 — ниже- и верхнеогеновые отложения, представленные терригенными породами морской и угленосной фациями, и вулканогенными породами — андезитами, андезито-базальтами и их туфами,

5 — четвертичные отложения,

6 — габбро-оливиновые и диалаговые породы, габбро-амфиболиты и габбро-диабазы,

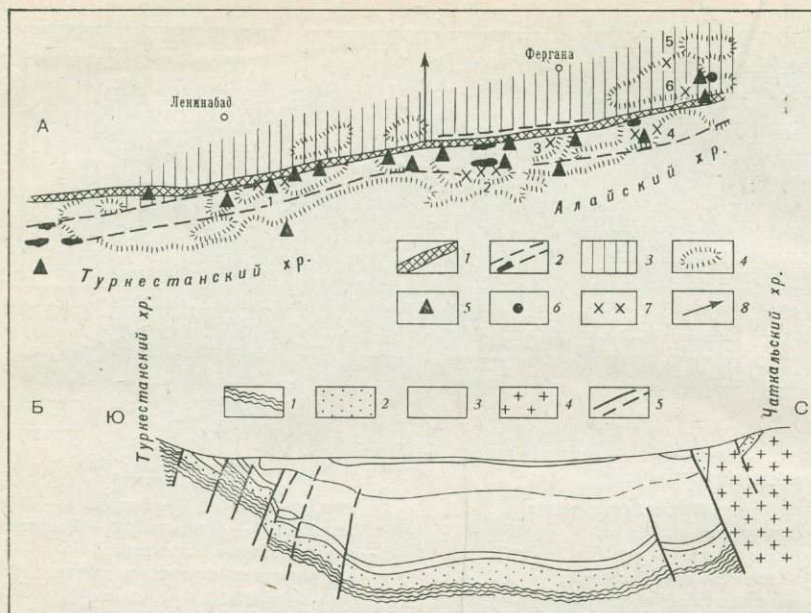
7 — дуниты, перидотиты, пироксениты и серпентиниты,

8 — экструзии кислого состава — дациты и андезито-дациты,

9 — разломы,

10 — положение Карагинского рудопроявления

цитов и травертинов, сульфиды ртути и мышьяка имеют практически одинаковый изотопный состав серы. Такая однородность изотопного состава серы для каждого из рассмотренных месторождений и значительное различие этих месторождений между собой хорошо объясняется изолированностью нефтегазоносных бассейнов, к которым они тяготеют. Благодаря этому обстоятельству в отдельных бассейнах формировался сероводо-



Фиг. 4. Схема битумопроявлений, ртутных и сурьмяных месторождений в палеозойских отложениях Южной Ферганы (А) и геологический разрез (Б)

- А: 1 — Сарыкамышский разлом среднепалеозойского заложения,
 2 — Южно-Ферганский пояс ультраосновных пород и отдельные массивы этих пород,
 3 — Карачатырский верхнепалеозойский прогиб,
 4 — выходы палеозойских отложений,
 5 — проявления жильных керитов и антракосилитов,
 6 — нефтепроявление,
 7 — изученные ртутные и сурьмяные место-

рождения (1 — Бирксу, 2 — Хайдаркан, 3 — Кадамджай, 4 — Чаувай, 5 — Карачатыр, 6 — Чонкой),

8 — направление профиля;

Б: 1 — палеозойские отложения,

2 — мезозойские отложения,

3 — палеогеновые и неогеновые образования,

4 — гранитоиды,

5 — тектонические нарушения. Разрез приведен по А. Р. Ходжаеву и П. К. Азимову (1968)

род с различным, гомогенным для каждого из них изотопным составом серы, подобно тому, как это было показано для других нефтегазоносных районов мира (см. табл. 2). Поступление рудного вещества (процесс значительно более кратковременный, чем существование таких нефтегазоносных провинций) фиксировало этот сероводород в виде сульфидных руд.

Естественно, что за счет локальных условий разгрузки и смешения нефтяных и сульфатсодержащих вод динамика процесса сульфатредукции и как следствие этого изотопный состав сульфидной серы могут варьировать даже в пределах одного и того же месторождения. Примером тому может быть рудопроявление на о-ве Карагинском. Не исключено, что определенную роль

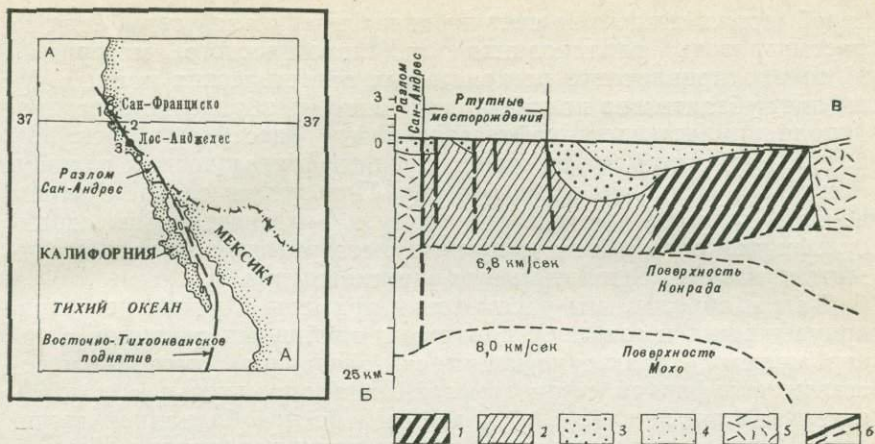
здесь играло островное положение месторождения в период его формирования, подобно тому, как это было показано ранее для вулкана Менделеева и его ртутного оруденения (Виноградов, 1969).

Другим весьма показательным примером является Южно-Ферганский ртутно-сурьмяный пояс в Средней Азии. Этот пояс расположен на стыке варисских тектонических зон I порядка: Карачатырского прогиба и Сурьметашской зоны преимущественного поднятия. Здесь наблюдается серия региональных протяженных разломов, фиксирующих глубинную зону, которая в отдельных участках сопровождается гипербазитовыми интрузиями (фиг. 4, а). В пределах этой зоны разломов локализуется ртутно-сурьмяное оруденение. В ряде случаев оно расположено непосредственно в контактовых частях гипербазитовых интрузий (месторождения Чонкой, Карачатыр). В этой зоне С. Д. Талиевым (1968) установлены многочисленные битумопроявления. Они представлены как макропроявлениями жильных керитов и антраксолитов, так и тончайшей сетью прожилков битумов, пропитывающих значительные объемы палеозойских пород; в районе р. Араван известны выходы нефти. С. Д. Талиев связывает накопление битумов с палеозойским циклом миграции нефти. Нам представляется, что могут рассматриваться и более поздние циклы миграции нефти из прилегающей Ферганской нефтегазоносной впадины в зоны эрозионного вскрытия (см. фиг. 4, б). Миграция нефти могла осуществляться и по трещинам палеозойских пород основания.

Ранее авторы, рассматривая особенности изотопного анализа серы ряда ртутно-сурьмяных месторождений Южной Ферганы (значительный разброс изотопных отношений сульфидной и сульфатной серы гидротермальных минералов, преобладание сульфидов, обогащенных тяжелым изотопом серы), пришли к выводу об участии в рудообразовании сульфидной серы, возникшей путем биогенного восстановления сульфатов морского происхождения (Озерова и др., 1967). Это восстановление, вероятно, происходило в условиях так называемого ограниченного запаса сульфатов, когда возникающий сероводород по мере образования связывался рудными компонентами гидротермального раствора. В последние годы появились данные, которые позволяют несколько подробнее остановиться на этом вопросе. К их числу относятся как новые анализы изотопного состава серы для этого региона, подтверждающие ранее сделанные выводы, так и новые геологические данные. К числу последних относятся возрождающиеся на новом геологическом материале представления первых исследователей ртутных месторождений Средней Азии — А. А. Саукова, В. И. Смирнова и других исследователей — об альпийском возрасте оруденения. Они основываются на геологическом материале (Великий, 1968; Турбин, Александрова, 1968; Попов и др., 1974), палеомагнитных данных (Розин, 1970),

результатах изучения рудно-метасоматических формаций (Хасанов, 1976) и детальных минералогических исследованиях (Степанов). К ним можно добавить наши геохимические данные о повышенных содержаниях ртути до тысячных долей процента в меловых породах южного обрамления Ферганской впадины, отобранных в пределах зон разломов (пробы были любезно представлены В. Э. Поярковым). В. А. Кузнецов (1970), описывая ртутные провинции СССР, выделил Тянь-Шань-Южно-Сибирский пояс, соответствующий одноименному поясу мезо-кайнозойской активизации палеозойских складчатых структур. Этот пояс включает также оруденение Южной Ферганы. Если это так, то региональная геологическая позиция ко времени ртутного рудообразования была близка к изображенной на фиг. 4, б. Здесь важно подчеркнуть существование крупного прогиба с эвапоритовыми горизонтами верхней юры, нефтеносными толщами мела, палеогена и неогена и зоны глубинного разлома с гипербазитами, контролирующей в региональном плане ртутное оруденение в южном обрамлении Ферганской впадины. Разгрузка артезианских вод из разных водоносных горизонтов по зонам разломов приводила к смешению сульфатсодержащих и нефтяных вод Ферганской впадины, когда могла реализоваться модель биогенного восстановления сульфатов в условиях ограниченного запаса сульфатов. Образующийся сероводород в период ртутного рудообразования быстро связывался рудными компонентами, что приводило к значительной пестроте изотопного состава серы в сульфидных рудах. Но независимо от возраста оруденения первично-сульфатный, коровый источник серы в ртутных месторождениях Южной Ферганы не вызывает сомнения.

Из зарубежных объектов следует особо отметить ртутный пояс Калифорнии, где пространственное совмещение ртутной минерализации, гипербазитов и битумопроявлений весьма наглядно и описано уже давно. Ртутные месторождения Калифорнии контролируются региональным разломом Сан-Андреас с широко проявленными протрузиями гипербазитов (фиг. 5). Такие известные месторождения, как Нью-Альмаден, Нью-Идрия, Аббот, приурочены к выходам серпентинизированных гипербазитов. В этих месторождениях обнаружена жидкая нефть, твердые битумы из семейства асфальтитов и углеводороды (Поярков, 1955), а на месторождениях Нью-Альмаден и Аббот описаны специфические образования — так называемые пенистые жилы, состоящие из сферических скорлупок опала или кварца, заполненных нефтью и газом, внутри которых иногда отмечается киноварь (Bailey, 1959). Нефть по изотопному отношению $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ оказалась близкой нефти из меловых отложений нефтегазоносного бассейна, расположенного к востоку от ртутного пояса Калифорнии (Уайт, 1970). Интересно в этой связи указать на исследования Уайта с соавторами (White et al., 1973) по изотопному составу кислорода и водорода термальных вод Калифорнии. Было убе-



Фиг. 5. Схема положения ртутных месторождений Калифорнии (Нью-Альмаден, Нью-Идрия) и ртутьсодержащего нефтяного поля Цимрик (А) и геолого-геофизический профиль по 37-й параллели (Б)

А: 1 — Нью-Альмаден,
 2 — Нью-Идрия,
 3 — ртутьсодержащее нефтяное поле Цимрик;
 Б: 1 — палеозойские и мезозойские метаморфические породы,
 2 — юрские эффузивно-терригенные отложе-

ния, Францисканский комплекс,
 3 — меловые осадочные породы,
 4 — кайнозойские осадочные породы,
 5 — гранитоиды,
 6 — разломы. Разрез приведен по Карлсону и Вилдену (Carlson, Willden, 1968)

дительно показано, что современные рудообразующие гидротермы (в том числе формирующие ртутную минерализацию Сульфур-Бэнк и др.) образуются за счет смешения метеорных вод поверхностного происхождения и нефтяных вод элизионного происхождения. Региональная структура, изображенная на фиг. 5, б, была уже сформирована к периоду рудообразования, поэтому воды нефтегазоносного бассейна разгрузались и ранее по зоне разломов Сан-Андреас и ее оперяющим и могли участвовать в ртутном рудообразовании. В том случае, когда в нефтяных водах отсутствовал сероводород, формировалось уникальное по типу нефтяное месторождение Цимрик, в нефтях и газах которого установлена самородная ртуть. Когда же эти газы при отработке месторождения смешиваются в трубопроводах с газами других нефтяных полей, содержащих сероводород, образуется кинварь.

Из изложенных геологических и геохимических материалов очевидно участие коровой серы в формировании ртутного оруденения Калифорнии. Собственно изотопные данные по составу серы здесь весьма близки: близость к метеоритному составу и часто встречающиеся отрицательные величины могли бы интерпретироваться как результат обмена между сульфидной и сульфатной

серой, происшедшего за счет первично-ювенильной серы, если их рассматривать изолированно от геологического материала. И только привлечение региональных геологических данных позволяет убедительно показать участие в рудообразовании сероводорода прилегающего нефтегазоносного бассейна. В частном случае изотопный состав сероводорода нефтегазоносных районов может быть близким метеоритному. Пользуемся случаем, чтобы на этом примере еще раз подчеркнуть, что изотопный состав сульфидной серы, соответствующий метеоритному, не может служить критерием ее ювенильного происхождения.

Таким образом, мы рассмотрели примеры ртутных регионов, приуроченных к зонам региональных глубинных разломов с гипербазитами, характеризующимися различным изотопным составом сульфидной серы: гомогенным (положительные и отрицательные значения), весьма пестрым (с преобладанием тяжелого изотопа серы) и близким метеоритному стандарту. Данные изотопного анализа серы вкупе с материалами по региональной геологической позиции оруденения позволили показать, что в образовании этой группы месторождений (для которых вследствие их приуроченности к глубинным структурам Земли можно было бы ожидать значительное участие ювенильной серы) большую роль играет коровая сера так же, как и для других типов ртутных месторождений.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность профессору Е. Бейли и Д. Уайту (месторождения Калифорнии), доктору Р. Томичу (Таково), И. Н. Титову (Карагинское), Г. С. Симкину (Чазадар), А. А. Оболенскому (Сарасинское) за образцы, предоставленные для настоящего исследования.

Литература

- Бабкин П. В. Ртутоносные провинции Северо-Востока СССР. Новосибирск, «Наука», 1975.
- Бабкин П. В., Ким Е. П., Розенблюм И. С. Условия локализации мышьяково-ртутного оруденения в Тамватнейском рудном узле.— Геология рудных месторождений, 1974, № 2.
- Бабкин П. В., Клубов Б. А., Сыромятников А. Л., Федотов Д. Н. Битумы в рудопроявлениях ртути Северо-Востока СССР.— Кольма, 1970, № 7.
- Белый В. М., Виноградов В. И. Изотопный состав серы и вопросы генезиса высококонцентрированных сероводородных газов нефтегазоносных областей.— Геология нефти и газа, 1972, № 7.
- Великий А. С. Некоторые закономерности размещения сурьмяно-ртутных месторождений Киргизии и Таджикистана.— В кн.: Металлогения Тянь-Шаня. Фрунзе, «ИЛИМ», 1968.
- Виноградов В. И. Изотопный состав серы в термоявлениях Камчатки и Курильских островов и его генетическое значение.— В сб.: Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М., «Наука», 1969.
- Виноградов В. И. 1. Историзм в геохимии в свете данных по изотопному составу серы.— В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М., «Наука», 1973.

- Виноградов В. И. 2. Источники серы рудных месторождений по изотопным данным.— В кн.: Труды I Междунар. геохим. конгресса. Т. II. Гидротермальные процессы. М., 1973.
- Еременко Н. А., Панкина Р. Г. Изменение изотопного состава серы в нефтях и газах в зависимости от возраста вмещающих отложений.— В кн.: Химия земной коры, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Жариков М. Г. О новом листовитовом типе ртутной минерализации в Южной Фергане.— Учен. зап. Среднеазиатск. науч.-исслед. ин-та геол. и минерал. сырья. 1962, вып. 6.
- Иванов В. В. Нефтегазоносность Аляски и применение сравнительного метода для оценки перспектив нефтегазоносности Анадырско-Корякского района.— В сб.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР, Магаданское книжное издательство, 1966, вып. 19.
- Кашкой М. А., Насибов Т. Н. Ртутоносность Северо-Акеринской металлогенической зоны Малого Кавказа.— Геология рудных месторождений, 1965, 7, № 6.
- Кашкой М. А., Насибов Т. Н. О ртутоносных твердых битумах Малого Кавказа.— Геохимия, 1968, № 9.
- Ким Е. П., Москвин Я. Г., Титов В. А. О соотношении проявлений ртутной минерализации и нефтегазоносности на территории Анадырско-Корякского региона.— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 5.
- Кузнецов В. А. Закономерности образования и пространственного размещения ртутных месторождений в Алтае-Саянской складчатой области.— В кн.: Закономерности образования и размещения полезных ископаемых. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Кузнецов В. А. Ртутные провинции СССР.— Геология рудных месторождений, 1970, № 1.
- Линн Р. К. Рудный район Нью-Идрия.— В кн.: Рудные месторождения США. Т. II. М., «Мир», 1973.
- Максимович З. Геохимия альпинотипных ультраосновных пород Югославии.— В кн.: I Междунар. геохим. конгресс. Т. I. М., 1972.
- Металлогения ртути. М., «Недра», 1976.
- Нефтегазоносные бассейны Дальнего Востока СССР. М., «Недра», 1971.
- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Виноградов В. И. Изотопный состав серы ртутных месторождений.— В сб.: Изотопы серы и вопросы рудообразования. М., «Наука», 1967.
- Панкина Р. Г., Мехтиева В. Л. Изотопный состав серы H_2S попутных газов бобриковского горизонта Волго-Уральской области.— Геохимия, 1964, № 9.
- Панкина Р. Г., Мехтиева В. Л., Чурмантеева М. Н. К вопросу о происхождении палеогеновых нефтей Таджикской депрессии по данным изотопных исследований.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Наука», 1968.
- Попов В. И., Троицкий В. И., Теленков А. С. Альпийские рудопроявления ртути в Фергане.— В сб.: Металлогения и геохимия Узбекистана. Ташкент, Изд-во фил. АН Узб. ССР, 1974.
- Поярков В. Э. Ртуть и сурьма. Госгеолтехиздат, 1955.
- Розенблюм И. С., Пермяков А. П., Махонина С. А. Геология и минералогия нового месторождения ртути Корякского нагорья.— Колыма, 1973, № 1.
- Розинов М. И. К вопросу о возрасте сурьмяно-ртутной минерализации Зеравшано-Гиссарского рудного пояса (Тянь-Шань). Геология рудных месторождений, 1970, № 1.
- Смирнов В. И. О некоторых рудных месторождениях США.— Геология рудных месторождений, 1961, 3, № 4.
- Смирнов В. И., Кузнецов В. А., Озерова Н. А., Федорчук В. П. Новое в геохимии ртути.— Геология рудных месторождений, 1972, 14, № 4.
- Талиев С. Д. Свидетельства миграции и аккумуляции палеозойской нефти в Южной Фергане.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 3.
- Тарасенко Т. В., Титов И. Н. Основные черты металлогении центральной и юго-западной части Корякского нагорья.— В сб.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Корякского нагорья. Петропавловск-Камчатский, 1969.

- Тильман С. М., Белый В. Ф., Николаевский А. А., Шило Н. А. Тектоника Северо-Востока СССР.— Труды Северо-Восточного комплексного научно-исслед. ин-та, 1969, вып. 33.
- Турбин Л. И., Александрова Н. В. К проблеме альпийского эндогенного оруденения Киргизского Тянь-Шаня. В кн.: Металлогения Тянь-Шаня. Фрунзе, «ИЛИМ», 1968.
- Уайт Д. Э. Месторождения ртути и цветных металлов, связанные с термальными минеральными источниками.— В сб.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.
- Федорчук В. П. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. М., «Недра», 1964.
- Хасанов А. Х. Возраст и особенности генезиса эпитермальных месторождений Гиссаро-Алая в связи с общей последовательностью рудно-метасоматических формаций.— Докл. АН СССР, 1976, 228, № 6.
- Ходжаев А. Р., Азимов П. К. Новые данные о тектонике Ферганской межгорной впадины.— Узб. геол. журн., 1968, № 4.
- Bailey E. H. Froth veins, formed by immiscible hydrothermal fluids, in mercury deposits, California.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1959, 70, N 5.
- Bailey E. H., Everhart D. L. Geology and quicksilver deposits of the New Almaden district, Santa Clara County, California.— U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 1964, 360.
- Brookins D. G. Metastibnite from the Geysers, Sonoma county, California.— Amer. Miner., 1970, 55, N 11—12.
- Carlson J. E., Willden R. Geolog. Map from 112° W Longitude to the Coast of California (Map 1-532-C). Transcontinental Geophysical Survey (35—39° N). Depart. of the Interior U. S. Geolog. Survey, Washington, 1968.
- Harrison A. G., Thode H. G. Sulfur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks of Uinta Basin, Utah.— Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1958, 42, N 11.
- Jancović S. Ziva. Metalogenetske epoche i rudonosna područja Jugoslavije. Beograd, 1967.
- Thode H. G., Monster J., Dunford H. B. Sulfur isotope abundances in petroleum and associated materials.— Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1958, 42, N 11.
- Vredenburg U. D., Cheney E. S. Sulfur and carbon isotopic investigation of petroleum, Wind River Basin, Wyoming.— Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1971, 55, N 11.
- White D. E., Barnes I., O'Neil. Jr. Thermal and mineral waters of nonmeteoric origin. California Coast Ranges.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, 84, N 2.

И. Л. Ходаковский, М. Я. Попова, Н. А. Озерова

О формах переноса ртути в гидротермальных растворах

Введение

До недавнего времени основное внимание при изучении гидротермальных месторождений ртути уделялось геологоструктурным особенностям размещения оруденения, минеральному составу руд и окolorудным изменениям вмещающих пород. В по-

следние годы на ряде объектов получены систематические данные по изучению газовой-жидких включений в минералах, которые позволяют достаточно надежно охарактеризовать физико-химические параметры рудообразующих растворов. Что же касается существующих в литературе представлений о формах переноса ртути в гидротермальных растворах, то они в основном имеют качественный характер. Это обстоятельство в значительной мере тормозит развитие теории образования гидротермальных месторождений ртути и препятствует проведению количественной оценки различных факторов рудообразования в определенной геологической обстановке. Для того чтобы количественно описать поведение ртути в природных гидротермальных системах, характеризующихся определенными физико-химическими параметрами, необходимо располагать константами равновесия всех протекающих в этих системах реакций. Эта задача сложна не только потому, что в большинстве случаев константы равновесия экспериментально определены только при низких температурах, но и оттого, что целый ряд взаимодействий в растворах вообще не охарактеризован (карбонатные, гидрокарбонатные, гидроксогидросульфидные комплексы, комплексы с органическими лигандами и т. д.).

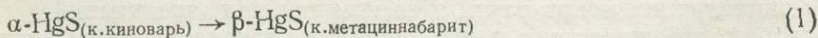
Очевидно, что для решения поставленной проблемы требуется проведение экспериментальных исследований, позволяющих получить новую количественную информацию о поведении ртути в водных системах в широких интервалах температур и давлений. С другой стороны, необходимо выполнить обобщение уже имеющихся в литературе экспериментальных данных, зачастую разрозненных и противоречивых, с помощью аппарата химической термодинамики, выявить степень их достоверности и взаимосогласованности. Решение последней задачи, а также выявление физико-химических параметров гидротермальных систем, формирующих месторождения ртути, позволит провести количественный термодинамический анализ вопроса о формах переноса этого элемента в природных водных растворах. Всем этим вопросам и посвящена настоящая работа.

*Термодинамические свойства
некоторых соединений ртути
в интервале температур 25—300° С*

Концентрации ионов ртути и ее комплексных соединений в растворах любого состава, в том числе и в равновесии с сульфидами ртути, могут быть легко вычислены, если имеются значения стандартных свободных энергий образования Гиббса в широком интервале температур для веществ, принимающих участие в реакциях взаимодействия растворенных частиц и в реакциях растворения. Для киновари и метациннабарита такие сведения уже имеются в литературе. Однако значительное расхождение в величинах

нах стандартных энтальпий образования $\text{HgS}_{(к)}$ (до 1,6 ккал/моль), рекомендуемых в фундаментальных справочниках (Термические константы веществ, 1963—1976; Technical Note..., 1965—1976), требует проведения дополнительного анализа соответствующих экспериментальных данных. Что же касается термодинамических свойств растворенных в воде соединений ртути (в том числе комплексов), то при повышенных температурах эти свойства определены лишь для сульфидных (Ходаковский и др., 1975) и хлоридных (Ходаковский и др., 1976) комплексов ртути. В связи с этим авторы настоящей работы сделали попытку на основе литературных данных оценить с максимально возможной в настоящий момент достоверностью термодинамические свойства ряда комплексных соединений ртути в водных растворах при повышенных температурах, а также киновари и метациннабарита. При этом не подвергались пересмотру термодинамические свойства $\text{Hg}_{(р-р)}^{2+}$, $\text{Hg}_{2(р-р)}^{2+}$, $\text{HgO}_{(к, красн.)}$, $\text{HgCl}_{n(р-р)}^{2-n}$ при 25°С, так как они сейчас уже надежно установлены (Codata, 1976; Ходаковский и др., 1976; табл. 1).

Киноварь и метациннабарит. На основании измерений теплоемкости киновари (King, Weller, 1962) при температурах 51—300°К в справочнике «Термические константы веществ» (1975) вычислено значение $S_{298,15}^0 \alpha\text{-HgS}_{(к. киноварь)} = 19,7 \pm 0,1$ ккал/моль·град. Келли (Kelley, 1961) рекомендовал приближенное уравнение температурной зависимости теплоемкости киновари в интервале 298—853°К: $C_p = 10,9 + 3,65 \cdot 10^{-3} T$. Величины энтальпии и свободной энергии образования киновари и метациннабарита определялись различными методами. В справочнике US NBS (Technical Note № 270—3) рекомендация стандартной энтальпии образования метациннабарита ($\Delta H_{f; 298,15}^0 = -12,8$ ккал/моль) основана на калориметрических измерениях Бертло и др. (см. Термические константы веществ, 1975, т. 6), выполненных еще в конце прошлого века и характеризующихся значительными погрешностями ввиду несовершенства калориметрической техники и отсутствия строгого контроля чистоты участвующих в реакциях веществ. Для расчета стандартной энтальпии образования киновари ($\Delta H_{f; 298,15}^0 = -13,9$ ккал/моль) в этом справочнике использована работа А. Ф. Капустинского и А. Г. Ченцовой (1941), которые калориметрическим методом для реакции

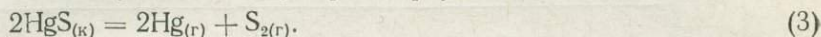


определили $\Delta H_{298,15}^0 = 1,04 \pm 0,2$ ккал/моль. Как было показано ранее авторами настоящей работы (Ходаковский и др., 1975), это значение имеет значительно большую погрешность и более надежно значение $-\Delta H_{298,15}^0 = 0,485 \pm 0,087$ ккал/моль, которое определяется из данных растворимости киновари и метациннабарита.

Стандартные энтальпии образования киновари ($\Delta H_f^0;_{298,15} = -14,1 \pm 1,5$ ккал/моль) и метациннабарита ($\Delta H_f^0;_{298,15} = 11,2 \pm 1,2$ ккал/моль) в справочнике «Термические константы веществ» вычислены¹ по результатам измерений констант равновесия реакции восстановления сульфидов ртути водородом

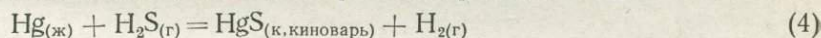


и реакции сублимации сульфидов ртути



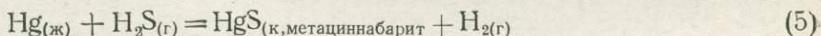
Однако для точного расчета необходимы экспериментальные значения теплоемкости киновари и метациннабарита при повышенных температурах, отсутствующие в литературе. Кроме того, для реакции (2) имеются лишь единичные измерения, выполненные с помощью несовершенной техники, а при сублимации сульфидов ртути, помимо основной реакции (3), протекает ряд побочных процессов, которые приводят к значительной неопределенности при определении термодинамических свойств киновари и метациннабарита.

Наиболее надежные значения стандартных энтальпий образования киновари и метациннабарита могут быть вычислены из измерений электродвижущих сил гальванических элементов с участием сульфидов ртути². И. А. Маколкин (1942) измерил э. д. с. элемента, в котором протекает реакция



и нашел $E^0 = 0,0628$ в при 15°C , $0,0560$ в при 25°C и $0,0525$ в при 35°C . Полагая, что в интервале температур $15-35^\circ \text{C}$ для реакции (4) $\Delta C_p = \text{const} = 3,59$ ккал/моль·град и используя величины $S_{298,15}^0$ участвующих в реакции веществ (см. табл. 1), получаем по III закону для реакции (4) $\Delta H_{298,15}^0 = -7,61 \pm 0,09$ ккал/моль. Сочетая [эту величину с $\Delta H_f^0;_{298,15} \text{H}_2\text{S}_{(г)} = -4,93 \pm 0,2$ ккал/моль (Наумов и др., 1971)], получаем $\Delta H_f^0;_{298,15} \alpha = \text{HgS}_{(к, \text{киноварь})} = -12,54 \pm 0,22$ ккал/моль.

В работе Гоатеса и др. (Goates et al., 1951) измерены э. д. с. элемента, в котором протекала реакция:



и получено при 25°C $E^0 = 0,0504 \pm 0,0019$ в, $\Delta G_{298,15}^0 = -2,325 \pm 0,088$ ккал/моль. Так как для реакции (1) (Ходаковский и др., (1975) $\Delta G_f^0;_{298,15} = -0,251 \pm 0,09$ ккал/моль, то для реакции (4),

¹ Подробное обоснование этого выбора дано в работе.

² К этому же заключению независимо от нас пришел в своем критическом обзоре Хеплер (Hepler, 1975).

Термодинамические свойства некоторых веществ, образующихся в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{S}-\text{Cl}$

Соединение	ΔH_f° _{298,15}	S° _{298,15}	ΔG_f° T				
			298,15	323,15	273,15	423,15	473,15
$\text{H}_{2\text{га}}$	0	31,207±0,008	0	0	0	0	0
$\text{O}_{2(\text{газ})}$	0	49,005±0,008	0	0	0	0	0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-68,315±0,010	16,718±0,019	-56,690±0,012	-55,726	-53,834	-51,994	-50,198
$\text{OH}^-_{(\text{p-p})}$	-54,977±0,010	-2,56±0,05	-37,604±0,018	-36,12	-32,92	-29,40	-25,58
$\alpha\text{-S}_{(\text{к, ромб})}$	0	7,60±0,05	0	0	0	0	0
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{p-p})}$	-9,5±0,4	29,0±1,0	-6,66±0,10	-6,51	-6,31	-6,17	-6,13
$\text{HS}^-_{(\text{p-p})}$	-4,2±0,3	15,0±1,0	2,88±0,10	3,39	4,77	6,67	9,04
$\text{SO}_4^{2-}_{(\text{p-p})}$	-217,32	4,20±0,2	-177,78	-174,46	-167,21	-159,18	-150,25
$\text{Hg}_{(\text{ж})}$	0	18,14±0,03	0	0	0	0	0
$\text{Hg}^0_{(\text{p-p})}$	3,2±0,3	-0,96±1,0	8,90±0,16	9,30	9,64	9,37	8,49
$\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{p-p})}$	39,87±0,05	15,66±0,19	36,713±0,025	36,38	35,97	35,55	35,17
$\text{Hg}_2^{2+}_{(\text{p-p})}$	40,67±0,05	-8,68±0,21	39,363±0,035	39,17	39,08	38,98	38,89
$\text{HgO}_{(\text{ромб, красн.})}$	-21,711±0,030	16,9±0,08	-14,003±0,012	-13,36	-12,07	-10,79	-9,51
$\alpha\text{-HgS}_{(\text{киноварь})}$	-12,40±0,2	19,7±0,1	-10,60	-10,45	-10,14	-9,78	-9,39

Таблица 1 (окончание)

Соединение	$\Delta H_f^0_{298,15}$	$S_{298,15}^0$	$\Delta G_f^0, T$				
			298,15	323,15	273,15	423,15	473,15
$\beta\text{-HgS}_{\text{(метациннабарит)}}$	$-11,92 \pm 0,2$	$20,5 \pm 0,5$	$-10,35$	$-10,22$	$-9,95$	$-9,63$	$-9,28$
$\text{HgS}_{2(\text{p-p})}^{2-}$	$-4,45$	$10,0$	$11,79$	$13,11$	$16,38$	$20,59$	$26,04$
$\text{Hg}(\text{HS})_2$	$-15,4$	43 ± 5	$-8,97$	$-8,53$	$-7,73$	$-6,95$	$-6,23$
$\text{Hg}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{S})_2$	$-27,5$	$133,6$	$-24,96$	$-24,91$	$-24,49$	$-23,39$	$-21,76$
$\text{Hg}(\text{OH})_2^0_{(\text{p-p})}$	$-83,4 \pm 0,2$	$39,0 \pm 0,7$	$-65,72 \pm 0,02$	$-64,25$	$-61,34$	$-58,50$	$-55,70$
$\text{Hg}(\text{OH})^+_{(\text{p-p})}$	$-21,65$	$12,5$	$-12,65 \pm 0,12$	$-11,99$	$-10,40$	$-8,89$	$-7,41$
$\text{Cl}_2(\text{газ})$	0	$53,29 \pm 0,01$	0	0	0	0	0
$\text{Cl}^-_{(\text{p-p})}$	$-39,933 \pm 0,021$	$13,56 \pm 0,04$	$-31,380 \pm 0,023$	$-30,625$	$-28,91$	$-26,96$	$-24,75$
$\text{HgCl}^+_{(\text{p-p})}$	$-4,31 \pm 0,16$	$21,0 \pm 0,6$	$-1,88 \pm 0,08$	$-1,76$	$-1,25$	$-0,84$	$-0,45$
$\text{HgCl}^0_{2(\text{p-p})}$	$-50,84 \pm 0,19$	$43,0 \pm 0,7$	$-42,37 \pm 0,10$	$-41,69$	$-40,46$	$-39,30$	$-38,12$
$\text{HgCl}^-_{3(\text{p-p})}$	$-90,62 \pm 0,20$	$61,7 \pm 1,0$	$-75,13 \pm 0,22$	$-73,82$	$-71,15$	$-68,29$	$-65,16$
$\text{HgCl}^{2-}_{4(\text{p-p})}$	$-132,72 \pm 0,30$	$70,7 \pm 1,1$	$-107,32 \pm 0,11$	$-105,14$	$-100,52$	$-95,48$	$-89,91$
$\text{HgCl}(\text{OH})^0_{(\text{p-p})}$	$-67,13 \pm 0,19$	$41,4 \pm 0,7$	$-54,18 \pm 0,10$	$-53,13$	$-50,14$	$-49,14$	$-47,08$

по данным Гоатеса и др., получаем значение $G\Delta_{298,15}^0 = -2,576 \pm 0,13$ ккал/моль, которому для киновари соответствуют величины $\Delta G_{f;298,15}^0 = -10,60 \pm 0,24$ ккал/моль и $\Delta H_{f;298,15}^0 = -12,40 \pm 0,24$ ккал/моль.

Наиболее надежное значение стандартной энтальпии образования киновари, полученное Митчелом и Муниром (Mitchell, Munir, 1970) при изучении процесса ее сублимации ($\Delta H_{f;298,15}^0 = -11,73 \pm 0,45$ ккал/моль), в пределах указанных погрешностей хорошо согласуются с величинами, определенными методом измерения электродвижущих сил. Для дальнейших расчетов рекомендуется средневзвешенное значение $\Delta H_{f;298,15}^0 \cdot \alpha\text{-HgS}_{(\text{к. киноварь})} = -12,4 \pm 0,2$ ккал/моль по результатам работ И. А. Маколкина (1942), Гоатеса с соавторами (1951), Митчела и Мунира (1970).

$\text{Hg}_{\text{р-р}}^0$. Растворимость ртути в воде определялась многими авторами разными методами Райхартом и Бонхоффером (Reichart, Bonhoeffer, 1930) было показано, что спектр поглощения водного раствора ртути идентичен таковому для газообразной ртути. Недавно Санемаса (Sanemasa, 1975) показал, что процесс растворения газообразной ртути в воде подчиняется закону Генри. Таким образом, процесс растворения жидкой ртути в воде можно представить уравнением:

$$\text{Hg}_{(\text{ж})}^0 = \text{Hg}_{(\text{р-р})}^0 K = a_{\text{Hg}_{(\text{р-р})}^0} = m_{\text{Hg}_{(\text{р-р})}^0} \cdot \gamma_{\text{Hg}_{(\text{р-р})}^0} \quad (6)$$

Без большой ошибки можно допустить, что $\gamma_{\text{Hg}_{(\text{р-р})}^0} = 1$ в широких интервалах концентраций ртути, температур и давлений, т. е. $K = m_{\text{Hg}_{(\text{р-р})}^0}$ и $\lg K = \lg m_{\text{Hg}_{(\text{р-р})}^0}$. Данные по растворимости жидкой ртути в воде приведены в табл. 2 и показаны на фиг. 1. Наиболее тщательное определение растворимости жидкой ртути в воде при 25°С было выполнено в работе Д. Н. Глю и Д. А. Хеймса (Glew, Hames, 1971). По их данным, в справочнике (Термические константы веществ, 1972) для реакции (6) принято $\text{p}K_{298,15}^0 = 6,52 \pm 0,05$ и $\Delta H_{298,15}^0 = 3,2 \pm 0,3$ ккал/моль. Растворимость жидкой ртути в воде при повышенных параметрах ($T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$ и $P = 500\text{--}900$ атм) была изучена В. И. Сорокиным (1973).

Считая, что для реакции (6) $\Delta V_T^0 = \text{const}$, авторами настоящей работы методом наименьших квадратов были выведены уравнения зависимости отрицательных логарифмов констант равновесия реакции (6) от давления (P , атм) для температур 300, 400 и 500°С.

$$\text{p}K_{573,15}^0 = (2,63 \pm 0,08) \pm (4,42 \pm 0,52) \cdot 10^{-4} P;$$

$$\Delta V_{573,15}^0 = 48 \pm \text{см}^3/\text{моль};$$

$$pK_{673,15}^0 = (1,64 \pm 0,08) + (3,46 \pm 0,58) \cdot 10^{-4} P;$$

$$\Delta V_{673,15}^0 = 44 \pm 4 \text{ см}^3/\text{моль};$$

$$pK_{773,15}^0 = (0,74 \pm 0,10) + (3,96 \pm 0,81) \cdot 10^{-4} P,$$

$$\Delta V_{773,15}^0 = 58 \pm 12 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

При температурах выше 100°С константы равновесия реакции (6) при давлении 1 атм относятся к состоянию гипотетически жидкой воды. Данные табл. 2 были использованы для вывода уравнения температурной зависимости величин отрицательных логарифмов константы равновесия для реакции (6) при $P=1 \text{ атм}$:

$$pK_6^0 = 7914,4/T + 237,925 - 37,459 \ln T + 28,739 \cdot 10^{-3} T. \quad (7)$$

Вычисленные по этому уравнению величины pK_T^0 отличаются от экспериментально определенных не более чем на 0,1 единицы pK . Данные В. И. Сорокина (1973) показывают, что в

Таблица 2

Данные по растворимости жидкой ртути в воде

$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg m_{\text{Hg}}$	Автор	$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg m_{\text{Hg}}$	Автор
120	5,33	Reichert, Bonhoeffer (1930)	53,71	6,27	Glew, Hames (1971)
85	5,82	Stock (1934)	59,93	6,19	> >
100	5,52	> >	62,28	6,13	> >
25,28	6,92	Pariand, Archinard (1952)	68,19	6,06	> >
25	6,52	> >	72,44	6,01	> >
25	6,50	Choi, Tuck (1962)	25	6,52	Onat (1974)
35	6,26		40	6,29	> >
50	6,05	> >	50	6,13	> >
65	5,97	> >	60	5,97	> >
80	5,89	> >	70	5,88	> >
90	5,78	> >	80	5,79	> >
4,30	6,64	Glew, Hames (1971)			
11,41	6,64	> >			
14,97	6,67	> >			
19,80	6,70	> >			
25,02	6,52	> >	5	7,02	Sanemasa (1975)
30,02	6,45	> >	10	6,87	> >
30,03	6,46	> >	20	6,65	> >
39,16	6,36	> >	30	6,39	> >
45,07	6,34	> >	50	6,17	> >
50,24	6,31	> >	60	5,96	> >
			25	$6,52 \pm 0,11$	Принято в данной работе

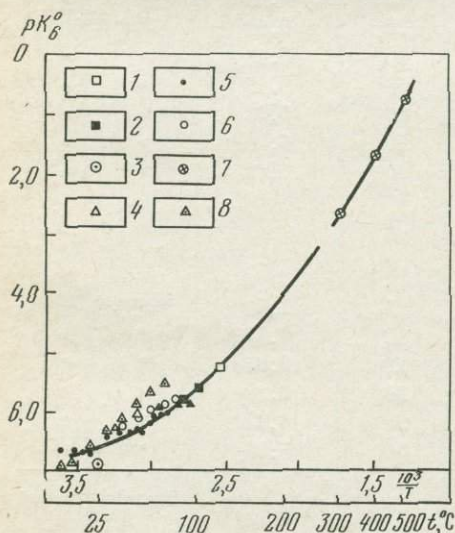
интервале температур 300—500°С ΔV^0 для реакции (6) не зависит от температуры, причем средневзвешенное значение ΔV^0 составляет 46 ± 3 см³/моль. Принимая, что это же значение ΔV характеризует реакцию (6) при температурах ниже 300°С и при давлениях до ~ 2 кбар, находим сглаженные значения константы равновесия реакции (6) в интервале температур 25—400°С и давлений 1—2000 атм (табл. 3).

Таблица 3

Сглаженные значения констант равновесия (pK^0) реакции (6) в интервале температур 25—400°С и давлении 1—2000 атм

P, атм	t, °C							
	25	50	100	150	200	250	300	400
1	6,52	6,28	5,61	4,84	4,07	3,35	2,67	1,58
250	6,72	6,47	5,77	4,98	4,20	3,47	2,78	1,67
500	6,93	6,63	5,94	5,13	4,33	3,58	2,88	1,76
750	7,13	6,86	6,10	5,27	4,45	3,70	2,99	1,85
1000	7,34	7,05	6,26	5,41	4,58	3,81	3,09	1,94
1500	7,74	7,41	6,59	5,70	4,84	4,05	3,31	2,12
2000	8,15	7,79	6,91	5,99	5,10	4,28	3,52	2,30

$\text{HgOH}^+_{(p-p)}$; $\text{Hg}(\text{OH})^0_{2(p-p)}$; $\text{Hg}(\text{OH})^-_{3(p-p)}$. Гидролиз $\text{Hg}^{2+}_{(p-p)}$ изучен многими исследователями различными методами. Гаррет и Хиршлер (Garrett, Hirschler, 1938). Гаррет и Ховел (Garrett, Howell, 1939), а позднее Дирсен и Тиррел (Dyrssen, Tjelle, 1961) по результатам измерений растворимости $\text{HgO}_{(к, \text{красн})}$ в воде и вод-



Фиг. 1. Температурная зависимость константы равновесия реакции растворения жидкой ртути в воде (реакция 6)

- 1 — Reichart, Bonhoeffer (1930)
- 2 — Stock (1934);
- 3 — Pariand, Archinard (1952);
- 4 — Choi, Tuck (1962);
- 5 — Glew, Hames (1971);
- 6 — Onat (1974);
- 7 — Сорокин (1973),
- 8 — Sanemasa (1975)

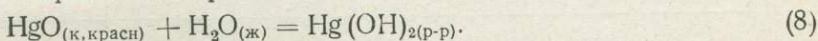
ных растворах кислот и щелочей показали, что растворение окиси ртути в воде идет с образованием нейтральных молекул $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Величины растворимости красной окиси ртути в воде, по данным разных авторов, приведены в табл. 4. Так как насыщенный раствор окиси ртути в воде очень разбавленный, то без большой погрешности можно допустить, что коэффициент активности молекул $\text{Hg}(\text{OH})_2$ равен единице. Тогда концентрация

Таблица 4

Растворимость красной окиси ртути в воде и растворах NaClO_4 и NaNO_3

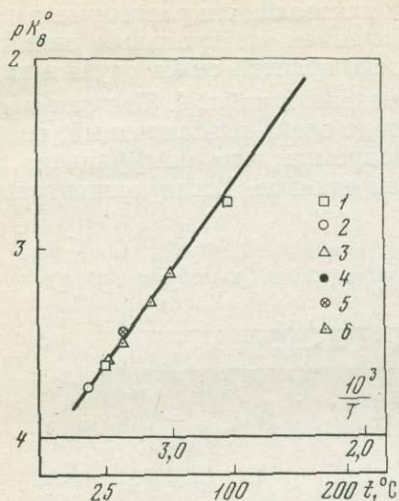
$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg m$	Растворитель	Автор
?	3,63	H_2O	Hullet (1901)
25	3,64	H_2O	Schick (1903)
100	2,76	H_2O	>
18	3,73	H_2O	Kolthoff (1917)
25	3,63	H_2O	Fuseya (1920)
25	$3,65 \pm 0,02$	H_2O	Garrett, Hirschler (1938)
25	$3,62 \pm 0,02$	H_2O	Garrett, Howell (1939)
35	3,46	H_2O	Salem (1959)
25	$3,646 \pm 0,006$	H_2O	Aurivillius, Heidemstam (1961)
35	3,500	H_2O	> >
50	$3,286 \pm 0,006$	H_2O	> >
60	$3,134 \pm 0,006$	H_2O	> >
25	3,75	3M NaClO_4	Dyrssen, Tyrrel (1961)
25	3,41	2M NaNO_3	Newman, Hume (1959)

насыщенного раствора окиси ртути будет численно равна константе равновесия реакции



Как видно из табл. 4 и фиг. 2, величины растворимости красной окиси ртути по данным разных авторов хорошо согласуются между собой. Для дальнейших расчетов в настоящей работе мы будем использовать результаты наиболее тщательного исследования, проведенного Ауривилиусом и Хайдемштамом (Aurivillius, Heidemstam, 1961), согласно которым для реакции (8) $pK_{298,15}^0 = 3,646 \pm 0,006$ и $\Delta G_{f;298,15}^0 = 4,974 \pm 0,008$ ккал/моль. Используя приведенные в табл. 1 величины $\Delta G_{f;298,15}^0 \text{HgO}_{(\text{к.красн})}$ и $\Delta G_{f;298,15}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, находим $\Delta G_{f;298,15}^0 \text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{р-р})}^0 = -65,72 \pm \pm 0,02$ ккал/моль.

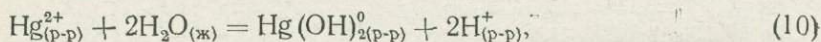
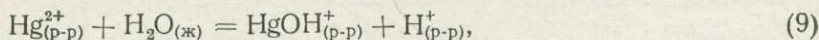
Величину $\Delta G_{f;298,15}^0 \text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{р-р})}^0$ можно вычислить и другим путем, а именно, по значению второй константы гидролиза иона



Фиг. 2. Температурная зависимость константы равновесия реакции растворения красной окиси ртути в воде (реакция 8)

- 1 — Schik (1903);
- 2 — Kolthoff (1917);
- 3 — Fuseya (1920);
- 4 — Garrett, Hirschler (1938);
- 5 — Salem (1959);
- 6 — Aurivillius, Heidemstam (1961)

Hg^{2+} (табл. 5). Как видно из таблицы, значения констант равновесной реакции гидролиза ионов ртути:



определенные разными методами для одних и тех же условий, хорошо согласуются между собой. Константы гидролиза ионов ртути при нулевой ионной силе, вычисленные по уравнению,

Таблица 5

Константы гидролиза ионов ртути при 25°С

μ	Состав растворов	Метод	$\text{p}K_1^0$	$\text{p}K_2^0$	Автор
0,5	$\text{NaClO}_4, \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	Потенциометрический	$3,70 \pm 0,07$	$6,30 \pm 0,05$	Hietanen, Sillen (1952)
1,0	$\text{NaClO}_4, \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	»	$3,65 \pm 0,10$	$6,29 \pm 0,05$	Clavatta et al. (1970)
3,0	$\text{NaClO}_4, \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	»	$3,55 \pm 0,06$	$6,21 \pm 0,02$	Alberg (1962)
3,0	$\text{NaClO}_4, \text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	Растворимости	$3,23 \pm 0,15$	$6,16 \pm 0,08$	Dyrssen, Tyrrel (1961)
3,0	$\text{Ca}, \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	Потенциометрический	$3,49 \pm 0,06$	$5,96 \pm 0,02$	Alberg (1962)
0,1	$\text{NaNO}_3, \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	»	—	6,39	Anderegg et al. (1958)
0	—	—	$3,43 \pm 0,08$	$6,13 \pm 0,02$	Принято в данной работе

предложенному одним из авторов (Ходаковский, 1975):

$$pK_3 = (3,43 \pm 0,08) + \frac{2,0,5098 \sqrt{\mu}}{1 + 4B \sqrt{\mu}} - 0,1444\mu,$$

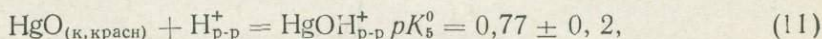
$$pK_4 = (6,11 \pm 0,24) + \frac{2,0,5098 \sqrt{\mu}}{1 + 4B \sqrt{\mu}} - 0,1273\mu,$$

могут быть использованы для расчета величин свободной энергии образования гидроксокомплексов ртути:

$$\Delta G_{f;298,15}^0 \text{HgOH}_{(p-p)}^+ = -12,65 \pm 0,12 \text{ ккал/моль и}$$

$$\Delta G_{f;298,15}^0 \text{Hg}(\text{OH})_{2(p-p)}^0 = -65,68 \pm 0,35 \text{ ккал/моль.}$$

Последняя величина хорошо согласуется со значением $\Delta G_{f;298,15}^0 = -65,72 \pm 0,02 \text{ ккал/моль}$, вычисленным по константе равновесия реакции (8), однако имеет значительно большую погрешность. Гаррет и Ховел (Garrett, Howell, 1939) из измерений растворимости красной окиси ртути в разбавленных растворах азотной кислоты при 25° С вычислили термодинамическую константу равновесия реакции



полагая, что коэффициент активности иона H^+ равен коэффициенту активности иона HgOH^+ .

Указанному выше значению константы равновесия реакции (11) соответствует величина $\Delta G_{f;298,15}^0 \text{HgOH}_{(p-p)}^+ = -12,95 \pm 0,27 \text{ ккал/моль}$, которая в пределах указанных погрешностей согласуется с величиной свободной энергии образования иона HgOH^+ , вычисленной по первой константе гидролиза иона Hg^{2+} . Фазейя (Fuseya, 1920) изучил растворимость $\text{HgO}_{(к,красн)}$ в водных растворах NaOH при 25° С и для реакции $\text{HgO}_{(к,красн)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{OH}_{(p-p)}^- = \text{Hg}(\text{OH})_{3(p-p)}^-$, вычислил $pK^0 = 2,3 \pm 0,03$. Гаррет и Хиршлер (Garrett, Hirschler, 1938) считают, что данные работы Фазейя ошибочны, так как растворы содержали коллоидные частицы, и экстраполяция значений растворимости к нулевой концентрации щелочи приводит к величине большей, чем растворимость HgO в чистой воде. Гаррет и Хиршлер повторили измерения растворимости красной окиси ртути в растворах гидроокиси натрия и для реакции (10) вычислили $pK^0 = 4,50 \pm 0,2$. Этой величине соответствует значение¹ свободной энергии образования $\Delta G_{f;298,15}^0 \text{Hg}(\text{OH})_{3(p-p)}^- = -102,16 \pm 0,27 \text{ ккал/моль}$.

Стандартные энтальпии образования гидроксокомплексов ртути могут быть вычислены по результатам калориметрических

¹ В справочнике Г. Б. Наумова и др. (1971) при расчете величины $\Delta G_{f;298,15}^0$

$\text{Hg}(\text{OH})_3^-$ допущена ошибка.

измерений, проведенных Арнеком и Каколовичем (Arnek, Kakolowicz, 1967), Циаватта и др. (Ciavatta et al., 1975) при 25° С и $\mu = 3,0$ (NaClO_4) и 1,0 (NaClO_4) соответственно. Согласно этим данным для реакции (9) и (10) при 25° имеем:

$$\mu = 3,0 \Delta H_9^0 = 7,23 \pm 0,18 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{10}^0 = 9,84 \pm 0,16 \text{ ккал/моль},$$

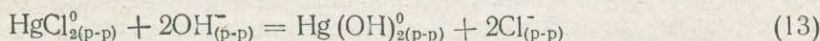
$$\mu = 1,0 \Delta H_9^0 = 4,95 \pm 0,19 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{10}^0 = 9,90 \pm 0,40 \text{ ккал/моль}.$$

Если для реакции (10) получены согласующиеся значения, то для реакции (9) наблюдается значительное расхождение, которое не может быть объяснено изменением ионной силы растворов. В то же время значение стандартного теплового эффекта реакции (10) (при $\mu = 0$), определенное по уравнению

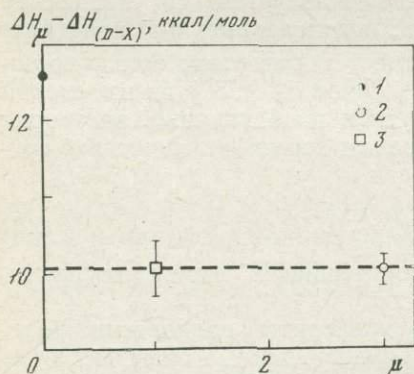
$$\Delta H_{\mu} - \Delta H_{(D-X)} = \Delta H^0 + b\mu, \quad (12)$$

предложенному одним из авторов настоящей работы (Ходаковский, 1975₂) с использованием данных Арнека, Каколовича, Циаватта и др. ($\Delta H_9^0 = -10,10$ ккал/моль), существенно (на 2,5 ккал/моль) отличается от значения ($\Delta H_9^0 = 12,56$), вычисленного (Partridge et al., 1965); (фиг. 3), в которой калориметрическим методом для реакции:



при $\mu = 0$ найдено $\Delta H_{298,15}^0 = -2,45 \pm 0,07$ ккал/моль.

Так как в работах Арнека, Каколовича, Циаватта и других исследователей изучение тепловых эффектов реакции образования моноядерных гидроксокомплексов ртути проводилось в растворах с высокой концентрацией ртути (где преобладают не моноядерные частицы, а полиядерные гидроксокомплексы), то можно предположить, что погрешности значений энтальпий гидролиза значительно превышают указанные авторами, достигая 2 ккал/моль. Значение стандартной энтальпии образования гидроксокомплекса $\text{Hg}(\text{OH})$, вычисленное по данным Ратриджа и др. (Partridge et al., 1965), наиболее надежно, поскольку оно

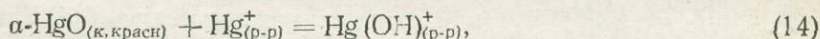


Фиг. 3. Результаты расчета стандартного теплового эффекта реакции (10) по уравнению (12)

- 1 — Partridge et al (1965)
2 — Arnek, Kakolowicz (1967);
3 — Ciavatta et al. (1975)

дает для реакции (8) $\Delta H_{298,15}^0 = 6,62 \pm 0,21$ ккал/моль, хорошо согласующееся со значением $\Delta H_{298,15}^0 = 6,28$ ккал/моль, определенным из температурной зависимости константы равновесия реакции (8). Для реакции (9), по данным Арнека, Каколовича, Циаватта и других исследователей, пренебрегая влиянием ионной силы, имеем при $\mu = 0$ $\Delta H_{298,15}^0 = 6 \pm 2$ ккал/моль.

Свободные энергии образования гидроксокомплексов ртути HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ и ионов Hg^{2+} и Hg_2^{2+} при повышенных температурах можно определить достаточно надежно следующим образом. Как показано в работах одного из авторов (Ходаковский, 1975), для реакции (8) и (9), а также реакций



скачок теплоемкости должен мало отличаться от нуля в интервале температур 25—200° С. Так как для всех веществ, принимающих участие в реакциях (8), (9), (14), (15), имеются надежные значения стандартных энтальпий образования (см. табл. 1), определенные калориметрическим методом, то, полагая для этих реакций $\Delta C_p = 0$, получаем соответствующие уравнения зависимости констант равновесия от температуры:

$$\text{p}K_8^0 = (1447 \pm 44)/T - 1,20726; \quad (16)$$

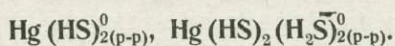
$$\text{p}H_9^0 = -1310/T + 0,96376; \quad (17)$$

$$\text{p}K_{14}^0 = -13/T - 0,946; \quad (18)$$

$$\text{p}K_{15}^0 = -174,8/T - 1,358. \quad (19)$$

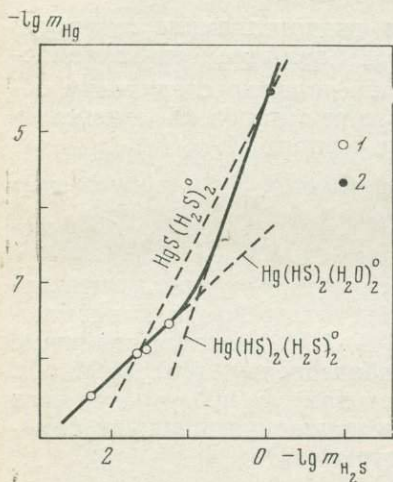
Как видно из фиг. 2, вычисленные таким способом константы равновесия реакции (8) хорошо согласуются со значениями, полученными по экспериментально измеренным растворимостям $\alpha\text{-HgO}_{(\text{к.красн})}$ в чистой воде в интервале температур 25—100° С.

Используя величины изменений свободных энергий в реакциях (8), (9), (14) и (15), вычисленные по уравнениям (16)—(19), и $\Delta G_{f,T}^0$ $\text{HgO}_{(\text{к.красн})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ (см. табл. 1), находим значения свободных энергий образования ионов $\text{Hg}_{(\text{р-р})}^{2+}$, $\text{Hg}_{2(\text{р-р})}^{2+}$ и гидроксокомплексов $\text{HgOH}_{(\text{р-р})}^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_{2(\text{р-р})}^0$ в интервале температур 25—200° С (см. табл. 1)



Об образовании очень прочного комплексного иона HgS_2^{2-} в щелочных сульфидных растворах было известно уже давно. Его термодинамические свойства (см. табл. 1) были определены нами ранее (Ходаковский и др., 1975). Значительно меньше известно

поведение ртути в кислых и нейтральных растворах, содержащих сульфидную серу. Определение растворимости метациннабарита в водном растворе хлорной кислоты (1 н.), насыщенном сероводородом, при 18°С ($m_{\text{Hg}} = 3,3 \cdot 10^{-7}$ моль/кг H_2O) показало, что и в кислых растворах образуются прочные комплексные соединения

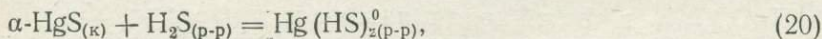


Фиг. 4. Зависимость растворимости киновари при рН 3,57—4,4 от концентрации сероводорода в растворе по данным:

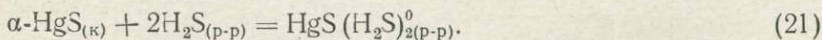
1 — Widmer, Schwarzenbach (1964);
2 — Barnes et al. (1967)

ртути, содержащие в своем составе сульфидную серу (Treadwell, Schufelberger, 1946). В дальнейшем Шварценбах и Видмер (Schwarzenbach, Widmer, 1963) изучили растворимость метациннабарита в растворах, содержащих сульфидную серу (0,02 моль/кг H_2O), в широком интервале рН (1,0—14,0) и показали, что характер установленной зависимости можно объяснить, если предположить образование в процессе растворения комплексных соединений: $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$, $\text{HgS}(\text{HS})^-$ и HgS_2^{2-} . Барнс и др. (Barnes et al., 1967) изучили растворимость киновари в интервале температур 20—200°С при значительно больших концентрациях сульфидной серы. Анализируя данные по растворимости киновари и метациннабарита в кислых растворах, содержащих сероводород, Барнс и др. предполагают, в отличие от

Шварценбаха и Видмера, что образуются не комплексы $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$ по реакции



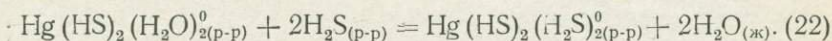
а комплексы $\text{HgS}(\text{H}_2\text{S})_2^0$



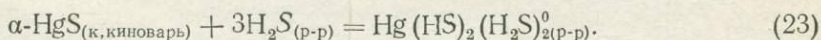
Как справедливо отметил Р. П. Рафальский (Рафальский, 1973, стр. 130), заключение Барнса и др. (Barnes et al., 1967) необоснованно, так как оно противоречит экспериментальным данным Шварценбаха и Видмера по растворимости метациннабарита, полученным ими при постоянном значении рН=4,4, но при переменной концентрации сульфидной серы, что хорошо видно¹ из фиг. 4.

¹ Данные Шварценбаха и Видмера по растворимости метациннабарита пересчитаны нами на растворимость киновари с использованием константы реакции (1), при 20°С, рекомендованной И. Л. Ходаковским и др. (1975).

Если данные Барнса и других авторов по растворимости киновари в кислых сероводородных растворах достоверны, то тогда очевидно, что при концентрациях H_2S , превышающих 10^{-4} моль/кг H_2O , комплекс $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$ перестает быть доминирующим, и в растворах начинает преобладать комплексное соединение, концентрация которого в равновесии с киноварью значительно увеличивается с возрастанием концентрации сероводорода. Если учесть, что координационное число ртути равно 4 и комплекс $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$ в действительности является комплексом $\text{Hg}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$, то экспериментальные данные Барнса, с одной стороны, и Шварценбаха и Видмера, с другой, можно согласовать, если предположить, что при высоких концентрациях сероводорода происходит замещение двух молекул воды во внутренней координационной сфере комплекса на две молекулы сероводорода по реакции:



Тогда концентрация комплекса $\text{Hg}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{S})_2^0$ в растворах в равновесии с киноварью будет определяться (см. фиг. 4) реакцией



Очевидно, что для окончательного решения вопросов о формах комплексов ртути в кислых и нейтральных сероводородных растворах необходимы новые экспериментальные исследования растворимости сульфидов ртути в зависимости от значений рН и концентраций сульфидной серы. В настоящее время может быть проведена лишь самая приближенная оценка свободных энергий образования комплексов $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$ и $\text{Hg}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{S})_2^0$ в водных растворах при повышенных температурах. Так как энтропии комплексных соединений типа HgA_2^0 в первом приближении линейно связаны энтропиями соответствующих анионов (см. Термические константы веществ, 1975), то можно допустить, что $S_{\text{Hg}(\text{HS})_2^0}^0 \cong \cong S_{\text{HgCl}_2^0}^0 \cong 43 \pm 5$ кал/моль·град. Считая, что для реакции (20) в

Таблица 6

Результаты расчета константы равновесия реакции (23) по данным Барнса и др. (Barnes et al., 1967)

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2\text{S}}, \text{ атм}$	$\lg m_{\text{H}_2\text{S}}$	$\Sigma m_{\text{Hg}},$ моль/кг H_2O	$m_{\text{Hg}(\text{HS})_2^0},$ моль/кг H_2O	$m_{\text{Hg}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{S})_2^0},$ моль/кг H_2O	pK_{23}^0
20	—	-0,0277	$4,28 \cdot 10^{-5}$	$6,46 \cdot 10^{-7}$	$4,22 \cdot 10^{-5}$	4,29
49	13,66	-0,0546	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	3,45
126	22,60	-0,1459	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$9,12 \cdot 10^{-6}$	$9,99 \cdot 10^{-4}$	2,56
198	28,69	-0,1122	$8,51 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$8,12 \cdot 10^{-4}$	2,75

Таблица 7

Константы равновесия некоторых реакций, протекающих в системе
Hg—H₂O—H₂S—Cl⁻

№ реакции	Реакция	lg K ^o , T				
		25°C	50	100	150	200
		298,15°K	323,15	373,15	423,15	473,15
1	HgO _(ромб. красн.) + + H ₂ O _(ж) = Hg(OH) _{2(p-p)} ⁰	-3,646	-3,27	-2,67	-2,21	-1,85
2	HgO _(ромб. красн.) + + H _(p-p) ⁺ = Hg(OH) _(p-p) ⁺	-0,99	-0,99	-0,98	-0,98	-0,97
3	Hg _(p-p) ²⁺ + H ₂ O _(ж) = = Hg(OH) _(p-p) ⁺ + H _(p-p) ⁺	-3,43	-3,09	-2,55	-2,13	-1,80
4	HgOH _(p-p) ⁺ + H ₂ O _(ж) = = Hg(OH) _{2(p-p)} ⁰ + H _(p-p) ⁺	-2,65	-2,34	-1,69	-1,27	-0,88
5	Hg _{2(p-p)} ²⁺ = Hg _(ж) + + Hg _(p-p) ²⁺	-1,94	-1,89	-1,82	-1,77	-1,72
6	Hg _(p-p) ²⁺ + Cl _(p-p) ⁻ = = HgCl _(p-p) ⁺	7,23	6,97	6,69	6,64	6,74
7	Hg _(p-p) ²⁺ + 2Cl _(p-p) ⁻ = = HgCl _{2(p-p)} ⁰	13,91	13,26	12,72	12,58	12,71
8	Hg _(p-p) ²⁺ + 3Cl _(p-p) ⁻ = = HgCl _{3(p-p)} ⁻	14,92	14,28	13,76	13,63	13,76
9	Hg _(p-p) ²⁺ + 4Cl _(p-p) ⁻ = = HgCl _{4(p-p)} ²⁻	15,51	14,75	14,03	13,75	13,76
10	HgCl _(p-p) ⁺ + Cl _(p-p) ⁻ = = HgCl _{2(p-p)} ⁰	6,68	6,29	6,03	5,94	5,97
11	HgCl _{2(p-p)} ⁰ + Cl _(p-p) ⁻ = = HgCl _{3(p-p)} ⁻	1,01	1,02	1,04	1,05	1,06
12	HgCl _{3(p-p)} ⁻ + Cl _(p-p) ⁻ = = HgCl _{4(p-p)} ²⁻	0,59	0,47	0,27	0,12	0,00
13	α-HgS _(к) + 2H _(p-p) ⁺ = = Hg _(p-p) ²⁺ + H ₂ S _(p-p)	-31,74	-29,16	-25,13	-22,00	-19,47
14	α-HgS _(к) + H ₂ S _(p-p) = = Hg(HS) _{2(p-p)} ⁰	-6,08	-5,70	-5,11	-4,65	-4,29
15	α-HgS _(к) + 3H ₂ S _(p-p) = = Hg(HS) _{2(H₂S)} _{2(p-p)}	-4,12	-3,43	-2,68	-2,53	-2,78
16	Hg(HS) _{2(p-p)} ⁰ + 2H ₂ S _(p-p) = = Hg(HS) _{2(H₂S)} _{2(p-p)}	1,96	2,27	2,43	2,12	1,51

интервале температур 25—200°С $\Delta C_{cp} = 0$ и используя $pK_{20}^0 = 5,97 \pm 0,05$ для метациннабарита, по данным Шварценбаха и Видмера, получаем ¹ уравнение температурной зависимости константы равновесия реакции растворения киновари с образованием комплекса $Hg(HS)_2^0$:

$$pK_{20}^0 = 1440,6/T + 1,2457. \quad (24)$$

Значения констант равновесия реакции (20) в сочетании с величинами свободных энергий образования $\alpha\text{-HgS}_{(к)}$ и $H_2S_{(р-р)}$ дают значения свободных энергий образования $Hg(HS)_2^0_{(р-р)}$ в интервале температур 25—200°С. Термодинамические свойства комплекса $Hg(HS)_2(H_2S)_2^0$ в широком интервале температур вычислены нами по данным растворимости киновари в кислых сероводородных растворах, полученным Барнсом и др. С учетом ² образования в растворах комплекса $Hg(HS)_2^0$ были рассчитаны константы равновесия реакции (23), которые были использованы при выводе уравнения температурной зависимости (табл. 6):

$$pK_{23}^0 = 6054,3/T - 26,699 + 0,035259T.$$

Коэффициентам этого уравнения соответствуют термодинамические свойства комплекса $Hg(HS)_2(H_2S)_2^0$, приведенные в табл. 1. Рекомендованные в табл. 1 термодинамические свойства соединений ртути позволили рассчитать константы равновесия ряда реакций, протекающих в системе $Hg-H_2S-Cl-H_2O$ в интервале температур 25—200°С (табл. 7).

*Физико-химические параметры растворов,
формирующих ртутные
и ртутно-сурьмяные месторождения*

В настоящее время наши знания по химии водных систем, содержащих ртуть и сурьму при повышенных температурах, крайне ограничены, а сведения по составу рудообразующих растворов, формирующих конкретные месторождения, неполны и не всегда достоверны. Поэтому при рассмотрении вопросов, связанных с формами переноса ртути, целесообразно на первом этапе оценить по известным данным самые общие характеристики физико-химических параметров процессов рудообразования: температуры, давления, химического состава растворов, их кислотности и концентраций отдельных элементов. Выявленные при таком подходе пределы этих параметров позволяют использовать результаты

¹ При этом учитываем также константу равновесия реакции (1), по данным И. Л. Ходаковского и др. (1975).

² Для расчета концентрации $Hg(HS)_2^0$ использовались константы равновесия реакции (20), вычисленные по уравнению (24).

экспериментальных исследований с наибольшей эффективностью для решения общих вопросов ртутного рудообразования. Для каждого конкретного месторождения также можно использовать эти данные, но при этом всегда необходимо иметь в распоряжении достоверные сведения о температуре, давлении, а главное, о химическом составе рудообразующих растворов на месторождении.

Об агрегатном состоянии минералообразующих сред можно судить по результатам изучения поведения фаз во включениях киновари и сопутствующих ей минералах при нагревании. Во всех известных случаях кристаллизация сульфидов ртути проходила из жидких водных растворов высокой плотности $0,7—1,0 \text{ г/см}^3$ (Тугаринов, Наумов, 1973). О температурах образования ртутных и ртутно-сурьмяных месторождений долгое время судили по температурному интервалу стабильного существования киновари и метациннабарита. Более определенную информацию дает изучение газовой-жидких включений в минералах. Первые определения температур гомогенизации газовой-жидких включений для ртутно-сурьмяных объектов выполнены Н. П. Ермаковым (1944), а несколько позднее Г. Г. Грушкиным (1954). Эти определения относились в основном к Среднеазиатской провинции. В дальнейшем работы подобного плана расширяются. В круг исследований вовлечены следующие ртутные и ртутно-сурьмяные провинции: Закарпатье, Донбасс, Крым, Кавказ, Средняя Азия, Алтае-Саянская провинция, Енисейский край, Якутия, Чукотка и др.¹ (Безуглый, Морозов, 1974; Бергер и др., 1973; Борисенко и др., 1974; Бурыхина, Бурыхин, 1973; Васильев, 1970; Васильев и др., 1973; Головченко, 1966, 1972, 1973; Зацеха и др., 1972; Ишан-шо, 1975; Ишан-шо, Морозов, 1971, 1973; Колтун, Головченко, 1962; Кузнецова, Ивантишина, 1976; Манучарянец, Маркова, 1976; Манучарянец, Федорчук, 1973; Манучарянец и др., 1970; Масленников, Манучарянец, 1975; Маслова, 1963; Мерлич, 1963; Оболенский, 1976; Ушак, 1971; Файзиев, 1971; Федорчук и др., 1963; Церцвадзе, 1972; Шамрай и др., 1972; Шуликовская, Морозов, 1970 и др.). Исследования авторов, выполненные в небольшом объеме совместно с В. Б. Наумовым², приведены в табл. 8.

Все эти данные подтверждают важный вывод, сделанный в 1968—1970 гг. (Васильев, Оболенский, 1968; Васильев, 1970; Манучарянец и др., 1970), что собственно ртутная минерализация характеризуется относительно узким интервалом температур ($250—75^\circ \text{C}$), хотя общий температурный диапазон формирования гидротермальных месторождений ртути, включая дорудные и пострудные стадии, весьма широк ($350—50^\circ \text{C}$). Следует указать, что

¹ Ссылки приведены в алфавитном порядке.

² Температура гомогенизации определялась в термокамере конструкции В. А. Калюжного с точностью $\pm 0,5^\circ \text{C}$.

известные в литературе заключения о более высокотемпературном образовании киновари, базирующиеся на данных по декрепитации сопутствующих жильных минералов, недостоверны. Возможные ошибки при интерпретации подобного рода данных рассмотрены Г. Б. Наумовым (1968), Л. Н. Хетчиковым и др. (1968).

Первые оценки давления даны Л. И. Колтуном и Н. Г. Головченко (1962) для Никитовского ртутного месторождения: 150—120 атм. Более высокие цифры — до 950 атм — впервые приведены Б. О. Манучарянцем и др. (1970) для месторождения Карасу в Средней Азии. Впоследствии столь же высокие давления отмечались Г. А. Ишан-шо (1975) для ртутно-сурьмяных объектов Центрального Таджикистана (до 800 атм) и В. В. Масленниковым и Б. О. Манучарянцем (1975) для сурьмяно-ртутного оруденения Северного Верхоянья (до 1020 атм). В настоящем сборнике приведены значения (до 1100—1170 атм) для мышьяковых месторождений из ртутной провинции Кавказа — Кодис — Дзирского и Лухумского (Церцвадзе с соавторами и наши данные в табл. 8). Следует заметить, что различные ртутные

Таблица 8

Результаты термобарических исследований газово-жидких включений в минералах ртутных и сурьмяно-мышьяковых месторождений (по материалам авторов)

Месторождение	Минерал	t, °C		P, атм
		гомогенизации	визуально-го растрескивания	
<i>Ртутные</i>				
Чукотка, Пламенное	Кварц в ассоциации с киноварью (вторичные включения во вкрапленниках кварца по трещинкам, где наблюдается киноварь)	85—120	—	—
Чукотка, Палянского	Кальцит (кристаллизовался после метациннабарита, но до киновари)	118, 130, 142	—	—
Камчатка, Чемпура	Кварц	224—235	—	—
	Кальцит	187—221		
<i>Сурьмяно-мышьяковое из ртутной провинции</i>				
Кавказ, Лухумское	Кварц в ассоциации с антимонитом и диккитом	200—240	—	970—1170
То же	Кварц в ассоциации с антимонитом, реальгаром, исландским шпатом	180—200	190	—
»	Кальцит с реальгаром	122—127, 90—108	70	—

месторождения, судя по температурам гомогенизации, формировались при весьма различных давлениях, но при довольно близких температурах.

Существует ряд методов, с помощью которых можно количественно оценить состав растворов. К ним относятся: прямой анализ жидкой и газовой фаз индивидуальных включений, метод водных вытяжек, использование данных по составу современных рудообразующих гидротерм, криомерия, термодинамический анализ минеральных парагенезисов, привлечение результатов экспериментов по синтезу минералов. Каждый из указанных методов характеризуется определенными возможностями и ограничениями, которые уже неоднократно обсуждались (Ходаковский, 1965; Реддер, 1970; Сущевская, 1976 и др.). Все эти методы используются нами при оценке химизма растворов, формирующих ртутные месторождения.

Общий гидрохимический фон рудообразующих растворов определяется содержанием Na^+ , K^+ , Ca , Mg^{2+} , Si , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- и других ионов. Величина ионной силы, которая может колебаться в широких пределах ($\mu \cong$ от 0,1 до 6), не является определяющей при рассмотрении вопроса о формах нахождения ртути в гидротермальных растворах, поскольку коэффициенты активности одно-двузарядных ионов изменяются при этом не более чем на 1—2 порядка. Мы считаем, что основное влияние на формы переноса Hg оказывают условия кислотности — щелочности, окислительно-восстановительного потенциала (или соотношения сульфатной и сульфидной серы и соединений других элементов переменной валентности), концентрации рудных элементов и сульфидной серы — как элемента-осадителя.

Прямые определения концентраций отдельных ионов, судя по опубликованным материалам, весьма ограничены. Это данные И. Н. Масловой (1963) по составу индивидуальных включений в минералах и Л. А. Банниковой и др. (1975) и М. А. Шамрай и др. (1972) по водным вытяжкам из минералов ртутных месторождений. По данным этих исследователей, растворы газожидких включений характеризуются присутствием при комнатной температуре ионов: Na^+ и K^+ (от 2,5 до 10^{-3} моль/кг H_2O , далее значения концентраций приводятся в тех же единицах); Ca^{2+} и Mg^{2+} (от 2,5 до 10^{-3}); Cl^- (от 1 до 10^{-3}); F^- (от 10^{-3} до 10^{-4}); HCO_3^- (от 1 до 10^{-3}); SO (от 10^{-2} до 10^{-4}). Кроме того, обнаружены аммоний, иод, бром и другие компоненты. Общая минерализация может колебаться в пределах 0,5—300 г/кг H_2O . Значительные концентрации хлорида натрия (до 29 вес. %) и карбоната натрия (до 37 вес. %) установлены криометрическим методом в растворах включений (Борисенко и др., 1974).

Постоянным компонентом газожидких включений в минералах ртутных и ртутно-сурьмяных месторождений является углекислота, которая часто и в значительных количествах присут-

ствуем в качестве самостоятельной жидкой фазы в киновари, антимоните и в сопутствующих им жильных минералах (Манучарянц и др., 1970; Шамрай и др., 1972; Васильев и др., 1973; Борисенко и др., 1974; Ишан-шо, 1975; Масленников, Манучарянц, 1975).

До недавнего времени представления о величинах рН гидротермальных растворов, формирующих ртутно-сурьмяные месторождения, основывались на экспериментально установленном факте повышенной растворимости киновари, метациннабарита и антимонита в щелочных растворах сульфидов Na и K в широком интервале температур и давлений (Веске, 1888; Кнох, 1906, Вэй Дю-инь, Сауков, 1961; Dickson, Tunnell, 1958; Dickson, 1966 и др.) и не подкреплялись оценками реальных концентраций сульфидной серы в рудообразующих растворах⁴.

Наличие жидкой углекислоты во включениях рудных минералов является прямым доказательством, по крайней мере, кислого или слабокислого характера рудообразующих растворов (Наумов, Дорофеева, 1975). Измерения величины рН растворов при комнатной температуре в индивидуальных включениях кварца, находящегося в парагенетической ассоциации с киноварью показали значения рН от 6 до 6,5 (Маслова, 1963).

Термодинамический анализ минеральных равновесий в системе Hg—S—H₂O (Манучарянц и др., 1970; Колонин, Птицин, 1974) также свидетельствует, что для образования сульфидов ртути благоприятны кислые растворы. В щелочных растворах, несмотря на высокие концентрации сульфидной серы, при температурах гидротермального процесса (100—200°С) киноварь неустойчива и восстанавливается с образованием самородной ртути. Этот вывод недавно был подтвержден В. С. Балицким с соавторами (1971) и В. А. Кузнецовым с сотрудниками (1973) на основании экспериментального изучения условий восстановления ртути в щелочных сульфидных растворах при 200—300°С. Кроме того, окolorудные изменения вмещающих пород на ртутно-сурьмяных месторождениях — каолинизация, аргиллизация, алунитизация (Федорчук, 1969; Мерлич, 1963 и др.) — по данным экспериментальных исследований и термодинамическим расчетам (Hemley et al., 1969; Щербань, 1968, 1975; Иванов, 1970 и др.) происходят под влиянием кислых растворов.

Из всех этих данных следует, что рудообразующие растворы имели кислый или слабокислый характер. В условиях вулканогенного минералообразования возможны сильнокислые растворы. Так, например, конденсат из активной воронки Мутновского вулкана, содержащий значительную концентрацию ртути ($7 \cdot 10^{-5}$ г/л), имел рН < 1. Эта повышенная ртутноносность реализуется на образовании киновари, что хорошо фиксируется по

⁴ К настоящему времени появились факты, которые позволяют высказаться определеннее.

шлиховым ореолам киновари на склонах четвертичной постройки вулкана. Но подобные условия минералоотложения в общем балансе ртутного рудообразования занимают весьма подчиненное место. Основное, определяющее значение принадлежит слабокислым растворам. При этом мы принимаем, что в процессе рудоотложения изменение кислотности растворов не происходит резко и находится в пределах 1—2 единиц рН. Противоположную точку зрения о щелочном характере растворов, на основании изучения газово-жидких включений высказали А. С. Борисенко с соавторами (1974). Это заключение сделано на основании присутствия в растворах некоторых газово-жидких включений значительных концентраций карбоната натрия. Последний определен ими при замораживании включений в виде самостоятельной твердой фазы в кварце и анкерите. При рассмотрении этих данных следует подчеркнуть, что, во-первых, во всех месторождениях (кроме одного), изученных А. С. Борисенко с соавторами (1974), в гидротермальных минералах, в том числе и в киновари, обнаружена жидкая углекислота. Во-вторых, криометрический метод определения концентрации соды во включениях, судя по опубликованным работам, пока еще разработан недостаточно. Действительно, определенному значению температуры замерзания исследуемого раствора соответствует более широкий спектр химических составов многокомпонентных природных растворов, чем в экспериментально изученных системах, и диагностика появляющихся при замораживании твердых фаз ввиду их крайне малых размеров пока мало совершенна.

Учитывая изложенное выше, нам представляется более правомерной точка зрения о кислом характере рудообразующих растворов, формирующих ртутно-сурьмяные месторождения. В настоящее время в литературе нет данных о концентрации ртути в растворах газово-жидких включений из минералов ртутных месторождений. Оценка концентраций ртути в рудообразующих растворах, сформировавших молодое оруденение, сделана Уайтом и Роберсоном (White, Roberson, 1962) для месторождения Сульфур-Бэнк в Калифорнии. Поскольку процесс ртутного рудообразования на этом месторождении продолжается и в настоящее время, то на основании современных наблюдений и по геологическим материалам эти исследователи смогли приближенно оценить некоторые параметры, необходимые для расчета: 1) общие запасы ртути 7 тыс. т; 2) время формирования месторождения — 10 тыс. лет; 3) дебит источников (равный сейчас 190 л/мин) оставался постоянным, в этом случае объем рудообразующих растворов составит $1 \cdot 10^{12}$ л; 4) вся ртуть осадилась из растворов. В этом случае среднее содержание ртути в исходном рудоносном растворе равно $7 \cdot 10^{-3}$ г/л; это — максимально возможная концентрация. Если время формирования месторождения было более длительным (100 тыс. лет), а дебит в 20 раз больше (3,5 м³/мин), тогда среднее содержание ртути равно $4 \cdot 10^{-5}$ г/л

Наиболее вероятны значения, как считают авторы, $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ г/л, т. е. $5 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг H_2O .

Приведем известные материалы о содержаниях ртути в современных ртутьсодержащих термальных источниках. Среди наиболее высоких концентраций следует отметить содержания до $2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ г/л в источниках Сульфур-Бэнк, ассоциирующих с одноименным месторождением, $9,8 \cdot 10^{-5}$ — $2,3 \cdot 10^{-4}$ г/л¹ в термальных рассолах ртутьсодержащего нефтяного поля Цимрик в Калифорнии (Bailey et al., 1961), $7,5 \cdot 10^{-5}$ г/л — в конденсате пара из активной воронки Мутновского вулкана и до $1,4 \cdot 10^{-5}$ г/л — в гидротермах вулcano-тектонической структуры Узон на Камчатке (Сауков и др., 1972). Во всех указанных случаях известно образование минералов ртути: на нефтяном месторождении Цимрик — самородной ртути, которая является здесь объектом попутной добычи, в кальдере Узон — металлической ртути и метациннабарита, а на Мутновском вулкане на его склонах известны шлиховые ореолы киновари, ассоциирующие с фумаролами, где содержания ртути в конденсате пара понижаются (до $1,4 \cdot 10^{-5}$ г/л) по сравнению с активной воронкой. Более низкие концентрации (до 1 — $4 \cdot 10^{-6}$ г/л) зафиксированы в парогидротермах вулкана Менделеева и в Апапельских источниках, где также происходит современное отложение ртутной минерализации: киновари, метапиннабарита (Озерова, Лебедев, 1969; Озерова и др., 1969). Таким образом, концентрации ртути в современных ртутьсодержащих гидротермах составляют $n \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ моль/кг H_2O и в целом ниже оценок Уайта и Роберсона для месторождения Сульфур-Бэнк.

При обсуждении вопроса о возможных концентрациях сульфидной серы в растворах, формирующих ртутные месторождения, следует отметить, что наиболее благоприятными будут те, при которых металл и осадитель находятся в растворе в стехиометрических соотношениях, т. е. для серы наиболее реальной величиной должна быть концентрация, равная или большая 10^{-6} моль/кг H_2O . Пока не существует прямых определений сульфидной серы в растворах газово-жидких включений в минералах ртутных месторождений. А. С. Борисенко (1974), А. А. Оболенский (1976) приводят значения концентраций сероводорода в растворах газово-жидких включений в минералах ртутных месторождений: Чаган-Узун — 4,56 г/л, Джылкыдал — 1,23 г/л, Чаздыр — 14 объемн. % и Горхон — 8,8 объемн. %, считая, что сумма кислых газов равна концентрации сероводорода. Однако, на наш взгляд, приравнивать объем, приходящийся на сумму кислых газов, к объему сероводорода не вполне правомерно, так как состав кислых газов неизвестен. В то же время такие высокие

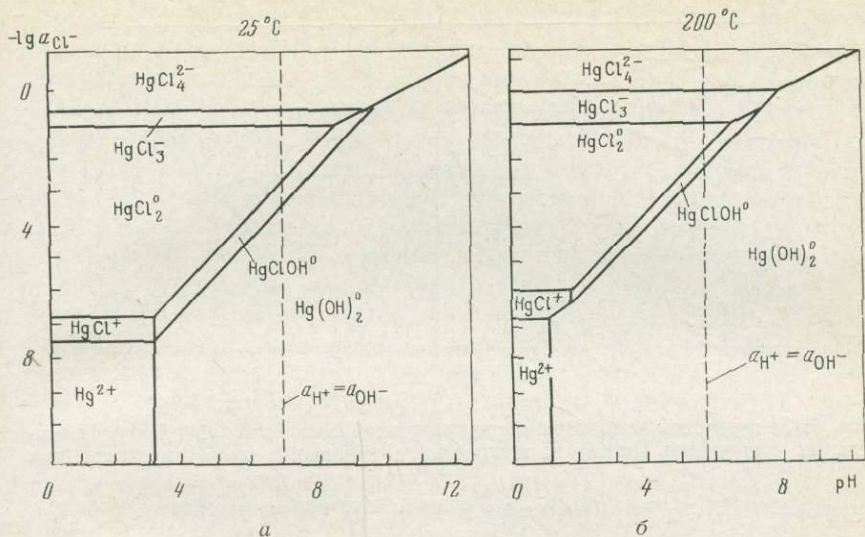
¹ Возможно, эти значения, как полагают Уайт с соавторами, завышены и должны быть проверены современными методами анализа (White et al., 1970).

значения концентрации сероводорода в рудообразующих растворах, по-видимому, вполне реальны, поскольку известно, что при дроблении образцов ртутных руд иногда наблюдается запах сероводорода (например, сопутствующий ртутному орудению кварц из месторождения Джылкыдал в Горном Алтае — данные А. С. Борисенко и А. А. Оболенского и кальциты из месторождений Гал-хая и Северное в Якутии). Таким образом, пределы концентраций сероводорода в рудообразующих растворах, очевидно, весьма широки и изменяются от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-1}$ моль/кг H_2O . После такого обзора перейдем к рассмотрению возможных форм переноса ртути.

*Роль элементарной ртути,
ее ионов и комплексных соединений
(гидроксо-, хлоридных, сульфидных, гидросульфидных)
в переносе ртути гидротермальными растворами*

Выявление роли растворенной элементарной ртути, ее ионов, а также различных комплексных соединений в переносе ртути гидротермальными растворами сводится к построению полей преобладания этих частиц и расчету растворимости киновари и метациннабарита в водных растворах, которые по своим физико-химическим параметрам — температуре, давлению, химическому составу — отвечают рудообразующим. В настоящее время этот анализ не может быть полным, так как для многих комплексных соединений ртути (комплексов со смешанными лигандами, с анионами органических кислот и т. д.) неизвестны константы устойчивости не только при повышенных, но и при низких температурах. Однако следует подчеркнуть, что учет этих соединений при расчетах растворимости киновари и метациннабарита может привести к увеличению рассчитанных значений растворимости. Следовательно, концентрация любой частицы, содержащей ртуть, находящейся в равновесии с сульфидами ртути, представляет собой нижний предел возможной концентрации ртути в рудообразующих растворах. Сопоставление этих предельных концентраций каждой частицы с наиболее вероятной валовой концентрацией ртути в рудообразующих растворах (оцененной по данным химических анализов растворов газовой-жидких включений и современных рудообразующих гидротерм), позволяет сделать вывод о доли каждой частицы по отношению к общей концентрации ртути, т. е. выявить основные формы ее переноса. Такой анализ имеет важное практическое значение, так как он позволит в качестве прямых следствий определить главные факторы процесса осаждения ртути из растворов (в виде киновари и метациннабарита) в каждой конкретной геологической обстановке.

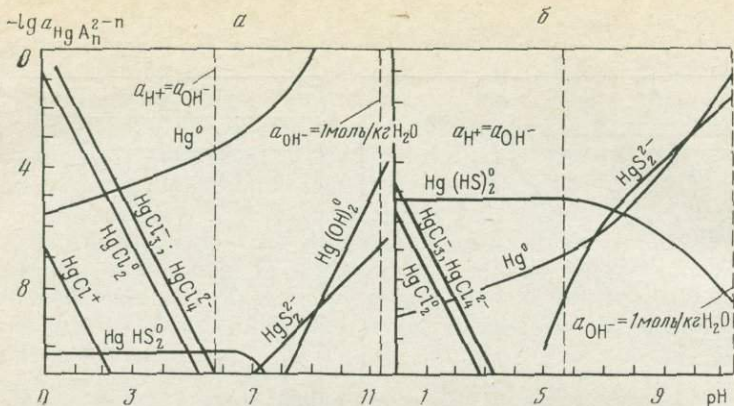
В качестве примера такого подхода рассмотрим хлоридные комплексы ртути. Из графика полей преобладания (фиг. 5) следует, что повышение температуры практически не влияет на



Фиг. 5. Поля преобладания ионов и комплексных соединений ртути в хлоридных растворах при температурах 25 (а) и 200°С (б)

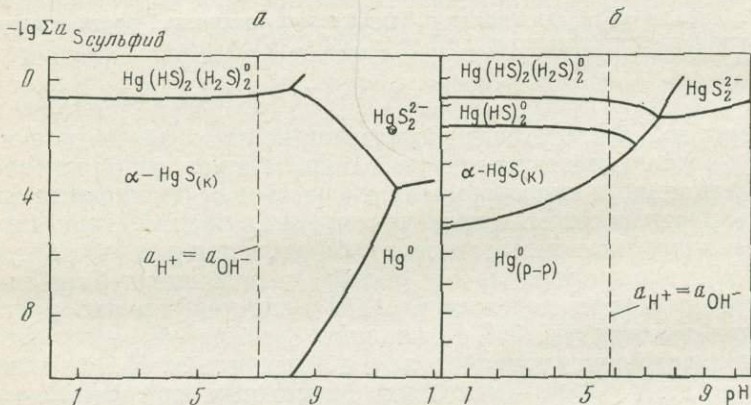
размеры полей хлоридных комплексов ртути и на соотношения между отдельными комплексами. Также видно, что вероятность преобладания в гидротермальных растворах смешанных гидроксо-хлоридных комплексов чрезвычайно мала. Расчет активностей хлоридных комплексов ртути, находящихся в равновесии с кинноварью, показывает (рис. 6), что они могут быть одной из основных форм переноса ртути в гидротермальных растворах при температуре 200°С, но лишь при крайне незначительной концентрации сероводорода ($\leq 10^{-6}$ моль/кг H_2O) и низких значениях pH (≤ 3) — условиях, возможных при вулканогенном рудообразовании. Таким образом, если хлоридные комплексы ртути в ряде случаев и могут быть ответственными за ее перенос высокотемпературными гидротермальными растворами, то роль ионов ртути (Hg^{2+} и Hg_2^{2+}) и ее гидроксокомплексов крайне незначительна.

Подытоживая все вышеизложенное и учитывая пределы физико-химических параметров, наиболее характерных для рудообразующих растворов (значения pH, $\Sigma a_{S_{\text{сульфидн.}}}$, $\Sigma a_{S_{\text{сульфатн.}}}$, a_{Cl^-} , T , рассмотренные выше), можно сделать вывод, что наибольшее значение в переносе ртути рудообразующими растворами имеют растворенная элементарная ртуть — в растворах с низкими концентрациями H_2S и гидросульфидные комплексы, преобладающие в растворах с высокими концентрациями сероводорода (см. фиг. 6, б). Значения активностей Hg^0 , находя-



Фиг. 6. Зависимость концентраций растворенной элементарной ртути и комплексных соединений Hg(II) в равновесии с киноварью от pH раствора при 200°С

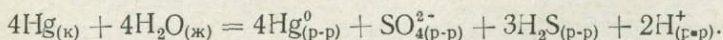
$\Sigma a_{\text{S}} \text{сульфат.} = 10^{-4}$, $a_{\text{Cl}} = 1.0$; $\Sigma a_{\text{S}} \text{сульфид.} = 10^{-6}$ (а) и 10^{-1} (б) моль/кг H_2O



Фиг. 7. Поля преобладания соединений ртути в системе Hg — H_2S — H_2O при 25° (а) и 200°С (б); принято

$\Sigma a_{\text{S}} \text{сульфат.} = 1 \cdot 10^{-4}$, $\Sigma a_{\text{Hg}} = 10^{-6}$, моль/кг H_2O (при 25°С раствор пересыщен по отношению к жидкой ртути)

шихся в равновесии с киноварью, вычислялись по константе равновесия реакции:



Заметим, что известная неопределенность в значениях активности растворенной сульфатной серы мало влияет на вычисленные значения растворимости киновари, так как изменение

$\Sigma a_{\text{сульфатн.}}$ на 4 порядка приводит к изменению активности Hg^0 всего на один порядок. Показательно, что растворимости киновари, определяемые гидросульфидными комплексами и растворенной элементарной ртутью, по-разному зависят от температуры: слабо — для комплексов $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$ и существенно для Hg^0 . Таким образом, охлаждение растворов (при незначительном температурном градиенте) с высокой концентрацией сероводорода не может привести к контрастному распределению киноварных руд. Наоборот, в случае переноса ртути в виде $\text{Hg}^0_{(\text{г-р})}$ небольшое понижение температуры может привести к практически полному выделению ртути из растворов. К сожалению, пока еще невозможно определить соотношение между этими важнейшими формами переноса ртути для большинства месторождений, так как наши знания о концентрациях сероводорода в рудообразующих растворах крайне скудны.

Другой важный вывод, который следует из термодинамического анализа равновесий в гидротермальных системах с участием сульфидов ртути состоит в том, что повышение температуры резко сокращает поле устойчивости киновари за счет повышения ее растворимости (фиг. 7). Результаты расчетов полностью согласуются с экспериментальными данными В. С. Балицкого и др. (1971) о высоких степенях переотложения киновари в чистой воде и водных растворах HCl , Na_2S и др. в широком интервале значений рН при 300°C при продолжительности опытов 10—11 суток. Таким образом, в природе сульфиды ртути не образуются при температурах, значительно превышающих 200°C вследствие того, что значения их растворимости выше максимально возможных в рудообразующих растворах концентраций ртути. Очевидно также, что наиболее благоприятные условия для образования наиболее крупных по масштабам оруденения месторождений ртути создаются при температурах, близких к 200°C , так как богатые руды при прочих равных условиях будут образовываться из растворов с высокой концентрацией ртути (Наумов, Ходаковский, 1972).

Выявление основных форм переноса ртути — Hg^0 , $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$ и HgCl_n^{+4-n} позволяет установить основные причины, приводящие к кристаллизации сульфидов ртути из рудообразующих растворов, которые будут различными в зависимости от концентрации в них сероводорода. Если гидротермальные растворы содержали большое количество сероводорода ($\sim 10^{-1}$ моль/кг H_2O), то основными причинами образования киновари являются процессы, понижающие в растворах концентрации сероводорода: его дегазация, окисление, участие в реакциях образования сульфидов других элементов. Существенно, что в этом случае только понижение температуры и изменение кислотности растворов в широких пределах рН (от 0

до 8) не будут влиять на осаждение ртути. Наоборот, если гидротермальные растворы содержали незначительные количества сероводорода, то основными факторами кристаллизации сульфидов ртути будут: понижение температуры и повышение концентрации сероводорода в растворах за счет смешения с сероводородными водами или за счет локальных процессов сульфатредукции, а также процессы, ведущие к подкислению растворов — окисление сероводорода, реакции растворов с вмещающими растворами.

Литература

- Балицкий В. С., Комова В. В., Озерова Н. А. Некоторые особенности кристаллизации киновари в гидротермальных растворах различного состава (по экспериментальным данным).— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1971, № 12.
- Банникова Л. А., Суцневская Т. М., Волков Б. И. Химический состав и комплексобразование в растворах, формировавших киноварные месторождения северо-западного Кавказа.— Геохимия, 1975, № 5.
- Безуглый М. М., Морозов С. А. Об условиях образования сурьмяно-ртутных проявлений Памира.— Докл. АН Тадж. ССР, 1974, 17, № 1.
- Бергер В. И., Белозеров В. Н., Голубчина М. Н. и др. Условия формирования Западно-Палянского ртутного месторождения.— В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Изд-во Ростовск. ун-та, 1973.
- Борисенко А. С. Минеральные типы листовников Алтае-Саянской складчатой области, физико-химические условия их образования и рудоносность. Новосибирск, 1974.
- Борисенко А. С. О возможном определении карбонатов и бикарбонатов натрия в растворах газовой-жидких включений в минералах.— Докл. АН СССР, 1974, 214, № 4.
- Борисенко А. С., Васильев В. И., Оболенский А. А., Шугурова Н. А. Состав газовой-жидких включений в минералах руд ртутных месторождений и химизм рудоносных растворов.— Докл. АН СССР, 1974, 214, № 3.
- Бурьихина Э. Е., Бурьихин И. В. Температуры образования минеральных ассоциаций полиметаллического и ртутного низкотемпературного оруденения хребтов Молдо-Тоо и Акчатат (Северная Киргизия).— В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Изд-во Ростовск. ун-та, 1973.
- Васильев В. И. Минералогия и некоторые вопросы генезиса ртутных месторождений Алтае-Саянской складчатой области. Новосибирск, 1970.
- Васильев В. И., Оболенский А. А. Температурные условия образования руд ртутной рудной формации.— В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по минералогической термометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов. М., 1968.
- Васильев В. И., Оболенский А. А., Борисенко А. С. Температурные условия формирования ртутных месторождений.— Докл. АН СССР, 1973, 209, № 2.
- Вэй Дю-шнь, Сауков А. А. Физико-химические соображения о генезисе сурьмяных месторождений.— Геохимия, 1961, № 6.
- Головченко Н. Г. О температурах образования киновари на Никитовском и закарпатских ртутных месторождениях.— Вестн. Львовск. ун-та. Сер. геол., 1966, вып. 1.
- Головченко Н. Г. Об условиях формирования ртутных месторождений Закарпатья и Донбасса.— Вестн. Львовского ун-та, Сер. геол., 1972, вып. 5.
- Головченко Н. Г. О температурах минералообразования и химизме растворов при формировании Никитовского ртутного месторождения.— В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Изд-во Ростовск. ун-та, 1973.

- Грушкин Г. Г.* О месте флюорит-ртутно-сурьмяной формации в современных классификациях рудных месторождений.— Труды Ин-та геологии АН Узб. ССР, 1954, вып. 11.
- Ермаков Н. П.* Температуры образования гидротермальных оптических минералов.— Сов. геология, 1944, № 1.
- Зациха Б. В., Тараско В. И., Жиленко Л. А., Новиков Е. С.* О генезисе и геохимических особенностях ртутного оруденения южной части Донбасса.— Геол. журн., 1972, 32, № 2.
- Иванов И. П.* Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М., 1970.
- Ишан-шо Г. А.* Исследование термобарогеохимических условий формирования месторождений сурьмы и ртути в Центральном Таджикистане. Душанбе, 1975.
- Ишан-шо Г. А., Морозов С. А.* Термодинамические условия образования кальцитов некоторых сурьмяно-ртутных месторождений Шинк-Магианского района.— Докл. АН Тадж. ССР, 1971, 14, № 3.
- Ишан-шо Г. А., Морозов С. А.* Термобарические и химические условия образования месторождений сурьмы и ртути Центрального Таджикистана.— Изв. АН Тадж. ССР, Отд. физ.-матем. и геол.-хим. наук, 1973, № 4 (50).
- Капустинский А. Ф., Ченцова А. Г.* Теплоты превращения в системе вюрцит — сфалерит и киноварь — метациннабарит.— Докл. АН СССР, 1941, 30, № 6.
- Колонин Г. Р., Птицин А. Б.* Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, «Наука», 1974.
- Колтун Л. И., Головченко Н. Г.* О температурах минералообразования на Никитовском ртутном месторождении, определенных по включениям в минералах. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1962, № 16.
- Кузнецов В. А., Ефремова Е. П., Колонин Г. Р.* Об устойчивости киновари и высокотемпературных растворах.— Геохимия, 1973, № 5.
- Кузнецова С. В., Ивантишина О. М.* О температурах минералообразования на Лозовском рудопроявлении ртути.— Докл. АН УССР, 1976.
- Маколкин И. А.* Определение термодинамических констант сульфидов ртути и серебра из электродвижущих сил.— Журн. физ. химии, 1942, 16, № 1—2.
- Манучарянц Б. О., Маркова Э. А.* Генетические особенности золотосурьмяного месторождения Сарылах.— Сов. геология, 1976.
- Манучарянц Б. О., Наумов В. Б., Ходаковский И. Л.* Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути.— Геохимия, 1970, № 11.
- Манучарянц Б. О., Федорчук В. П.* Термобарические особенности формирования телегермальных месторождений.— В кн.: Тезисы докладов IV регионального совещания по термобарогеохимии процессов минералообразования. Изд-во Ростовск. ун-та, 1973.
- Маслеников В. В., Манучарянц Б. О.* Некоторые особенности формирования сурьмяно-ртутных руд Северного Верхоянья.— Сов. геология, 1975, № 11.
- Маслова И. Н.* Ультрамикрохимическое исследование состава растворов включений в кварце сурьмяно-ртутного месторождения.— Зап. Всес. минер. об-ва. Вторая сер., 1963, ч. 92, вып. 6.
- Мерлич Б. В.* О генезисе метациннабарита из Закарпатья.— Геология рудных месторождений, 1963, 5, № 5.
- Наумов Г. Б.* К вопросу определения температур минералообразования методом декрипитации.— В кн.: Минералогическая термо- и барометрия. Т. II. М., «Наука», 1968.
- Наумов Г. Б., Дорофеева В. А.* Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов.— Геохимия, 1975, № 2.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
- Наумов Г. Б., Ходаковский И. Л.* Термодинамический анализ факторов образования минералов гидротермальных месторождений.— Геохимия, 1972, № 12.
- Оболонский А. А.* Физико-химические условия образования ртутных месторождений.— В кн.: Металлогения ртути. М., «Наука», 1976.

- Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х., Добровольская М. Г. и др. Современное ртутное рудообразование на вулкане Менделеева.— Геология рудных месторождений, 1969, 11, № 5.
- Озерова Н. А., Лебедев Л. М. Ртутьсодержащие источники Апапель на Камчатке.— В кн.: Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М., «Наука», 1969.
- Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М., Атомиздат, 1973.
- Реддер Э. Флюидные включения, как реликты рудообразующих флюидов.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М., «Наука», 1972.
- Сорокин В. И. Растворимость ртути в воде в интервале температур 300—500° С и давления 500—1000 атм.— Докл. АН СССР, 1973, 213, № 4.
- Суцневская Т. М. Об интерпретации данных химического анализа жидкой фазы включений в минералах.— Геохимия, 1976, № 1.
- Термические константы веществ. Т. 6. Изд-во ВИНТИ, 1975.
- Тугаринов А. И., Наумов В. Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования.— В кн.: I Межд. геол. конгресс. Т. II. Гидротермальные процессы. М., 1973.
- Ушак А. Т. Типоморфные особенности и условия образования минералов ртутных рудопроявлений Северо-Западного Кавказа. Ростов-на-Дону, 1971.
- Файзиев А. Р. Температурные условия формирования некоторых ртутно-сурьмяных месторождений северного склона Гиссарского хребта (Южный Тянь-Шань).— Изв. АН Тадж. ССР, Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1971, № 4 (42).
- Федорчук В. П. Околорудные изменения ртутно-сурьмяных месторождений. М., «Недра», 1969.
- Федорчук В. П., Костылева-Лабунцова Е. Е., Маслова И. Н. К вопросу о генезисе ртутно-сурьмяных месторождений.— Геология рудных месторождений, 1963, № 2.
- Хетчиков Л. Н., Дороговин Б. А., Самойлович Л. А. Зависимость поправки к температурам гомогенизации и взрывания газово-жидких включений в минералах от давления, плотности и состава растворов.— Геология рудных месторождений, 1968, № 3.
- Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., «Наука», 1965.
- Ходаковский И. Л. Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях.— В кн.: Физико-химические проблемы магматогенных и гидротермальных процессов. М., «Наука», 1975.
- Ходаковский И. Л., Девина О. А., Ефимов М. Е., Медведев В. А. Термодинамические свойства хлоридных комплексов ртути при повышенных температурах и их роль в гидротермальном процессе.— Геохимия, 1976, № 12.
- Ходаковский И. Л., Попова М. Я., Озерова Н. А. О роли сульфидных комплексов в переносе ртути гидротермальными растворами.— Геохимия, 1975, № 3.
- Церцадзе З. Я. Условия формирования и геохимические поисковые признаки ртутных, мышьяковых и сурьмяных месторождений. М., «Недра», 1972.
- Церцадзе З. Я., Аревадзе Д. В., Кучер М. И. Физико-химические параметры формирования мышьяковых руд (на примере Лухумского, Кодис-Дзирского месторождений). См. наст. сб.
- Шамрай И. А., Негреба А. В., Труфанов В. Н. и др. Минералогия и термодинамика ртутных рудопроявлений Северного Кавказа. Изд-во Ростовск. ун-та, 1972.
- Щербань И. П. Термодинамические и экспериментальные исследования некоторых процессов околорудных изменений на ртутных месторождениях.— В кн.: Вопросы металлогении ртути. М., «Наука», 1968.

- Щербань И. П. Условия образования низкотемпературных околорудных метасоматитов. Новосибирск, «Наука», 1975.
- Шуликовская Ю. А., Морозов С. А. О температурах формирования месторождения Джижикрут (Центральный Таджикистан).— Докл. АН Тадж. ССР, 1970, 13, № 12.
- Alberg I. Studies on the hydrolysis of metal ions.— Acta Chem. Scandinav., 1962, 16, N 4.
- Anderegg G., Schwarzenbah G., Padmoyo M., Berg O. F. Monomolekular gelotes Quicksilberhydroxyd und seine Basizitat.— Helvetica Chim. Acta, 1958, 41, N 4.
- Aurivillius K., Heidemstam O. On the Stability Relations and solubilities of Hexagonal and Orthorombic mercury (2) oxide.— Acta Chem. Scandinav., 1961, 15, N 10.
- Arnek R., Kakolowicz W. Thermochemical Studies of hydrolytic reactions. 3. A thermochemical study of hydrolysed $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ solutions.— Acta Chem. Scandinav., 1967, 21, N 6.
- Bailey E. H., Snavely P. D., Jr., White D. E. Chemical analyses of brines and crude oil, Cymric field, Kern County California.— U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1961, N 424-D.
- Barnes H. L., Romberger S. B., Stempok K. M. Ore Solution Chemistry II. Solubility of HgS in sulfide solutions.— Econ. Geol., 1967, 62, N 7.
- Becker G. F. Geology of the quicksilver deposits of the Pacific slope.— U. S. Geol. Surv. Monogr., 1888, 13.
- Choi S. S., Tuck D. G. A neutron — activation study of the solubility of mercury in water.— J. Chem. Soc., 1962, N 10.
- Ciavatta L., Grimaldi M., Mangone A. Hydrolytic equilibria in $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ — NaSCN solutions.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, N 12.
- Ciavatta L., Grimaldi M., Palombari R. Thermochemical studies on the formation of chloride, thiocyanate and mononuclear hydroxocomplexes of mercury (II).— J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, 37, N 7—8.
- Dickson F. W. Solubilities of metallic sulfides and quartz in hydrothermal sulfide solutions.— Bull. Volcan., 1966, 29.
- Dickson F. W., Tunnell G. Equilibria of red HgS (cinnabar) and black HgS (metacinnabar) and their saturated solutions in the systems HgS — Na_2S — H_2O and HgS — Na_2S — Na_2O — H_2O from 25 to 75° C atm I atmosphere pressure.— Amer. J. Sci., 1958, 256, N 9.
- Dyrssen D., Tyrrel V. Correction to «A» miniature solubility column and its application to a study of the solubility of red mercury (2) oxide in acid 3 M NaClO_4 solutions.— Acta Chem. Scandinav., 1961, 15, N 7.
- Fuseya G. The solubility of mercuric oxide in sodium hydroxide solutions.— J. Amer. Chem. Soc., 1920, 42, N 3.
- Garrett A. B., Hirschler A. E. The solubilities of red and yellow mercuric oxides in water, in alkaline salt solutions. The acid and basis dissociation constants of mercuric hydroxide.— J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, N 2.
- Garrett A. B., Howell W. W. Equilibria of mercuric oxide in solutions of dilute nitric acid, evidence for stepwise dissociation of bases.— J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, N 7.
- Glew D. N., Hames D. A. Aqueous nonelectrolyte solutions. Part X. Mercury solubility.— Canad. J. Chem., 1971, 49, N 19.
- Goates J. R., Cole A. G., Gray E. L. Free energy of formation and solubility product constant of mercuric sulfide.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, N 8.
- Hemley J. J., Hostetler P. B., Grude A. S., Montjoy W. F. Some stability relations of alunite.— Econ. Geol., 1969, 64, N 6.
- Hepler L. G. Mercury. Thermodynamic properties, chemical equilibria and standard potentials.— Chem. Rev., 1975, 75, N 5.
- Hietanen S., Sillen L. G. Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. II. The Hydrolysis of the Mercury (II). Ion Hg^{2+} .— Acta Chem. Scandinavica, 1952, 6, p. 747—756.

- Hullett G. A.* Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit.—*Zeitschr. Physikal. Chemie*, 1901, **37**, H. 4.
- Kelley K. K., King E. G.* Contributions to the data on theoretical metallurgy XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds.—*U. S. Bur. Mines Bull.*, 1961, N 592, 149 p.
- King E. G., Weller W. W.* Low-temperature heat capacity and entropy at 298, 15 K of red mercuric sulfide (cinnabar).—*U. S. Bur. Min. Rep. Inv.*, 1962, N 6001.
- Knox J.* Zur Kenntnis der Ionenbildungen des Schwefels und der komplexen Ionen des Quecksilber.—*Zeitschr. Elektrochem.*, 1906, **12**, N 28.
- Kolthoff J. M. De* Dissociationskonstanten von Kwikhydroxyde.—*Chem. Weekblad*, 1917, **14**, N 45.
- Mitchell M. J., Munir Z. A.* Equilibrium and free surface pressure and enthalpies of sublimation of red mercury sulfide (cinnabar).—*High Temperat. Sci.*, 1970, **2**, N 3.
- Newman L., Hume D. N.* Polarographic and solubility studies on mercuric cyanide.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, N 22.
- Onat E.* Solubility studies of metallic mercury in pure water at various temperatures.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, N 9.
- Pariand J. C., Archinard P.* Sur la solubilité des métaux dans l'éau.—*Bull. Soc. Chim. France*, 1952, N 5—6.
- Partridge J. A., Izatt R. M., Christensen J. J.* Values of $\log K$, H° and S° for 25° for stepwise replacement of Cl^- by OH^- in mercuric chloride, $HgCl_2$ (aq).—*J. Chem. Soc.*, 1965, august.
- Reichart H., Bonhoeffer K. F.* Absorptionsspektren von gelostem Quecksilber.—*Zeitschr. Electrochem.*, 1930, **36**, N 9.
- Report of the CODATA task group on Key values for thermodynamics, Pt I—VII, 1969—1976.
- Salem T. M.* The solubility and amphoteric properties of mercuric oxide.—*J. Ind. Chem. Soc.*, 1959, **36**, N 2.
- Sanemasa I.* The solubility of elemental mercury vapor in water.—*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1975, **48**, N 6.
- Schik K.* Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissoziation.—*Zeitschr. Physikal. Chem.*, 1903, **42**, H. 2.
- Schwarzenbach G., Widmer M.* Die Löslichkeit von Metallsulfiden. I. Schwarzes Quecksilbersulfid.—*Helvetica Chim. Acta*, 1963, **46**, F. 7.
- Stock A.* Über Verdampfung, Löslichkeit und Oxydation des metallischen Quecksilbers.—*Zeitschr. Anorg. Allgem. Chem.*, 1934, **217**, N 3.
- Technical Note US NBS, 1965—1976, N 270—277.
- Treadwell W. D., Schufelberger F.* Zur Kenntnis der Löslichkeit des Quecksilbersulfids.—*Helvetica Chim. Acta*, 1946, **29**.
- White D. E., Hinkle M. E., Barnes I.* Mercury contents of natural thermal and minerals studies. In: Mercury in environment. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper N 713. Washington, 1970.
- White D. E., Roberson C. E.* Sulfur Bank, California, a major Hot-Spring Quick-silber Deposit. In: «Petrologie Studies. A Volume to honour A. F. Baddington, 1962.

А. С. Борисенко, А. А. Оболенский

О соотношении
аргиллизации вмещающих пород
и рудоотложения
на ртутных месторождениях

Среди общих теоретических проблем геохимии особое место в работах занимают вопросы генезиса ртутных месторождений, выяснение природы и состава гидротермальных растворов, принимавших участие в их формировании, изучение условий переноса и отложения рудного вещества. Этими вопросами особенно детально занимался А. А. Сауков (1946). Поскольку с деятельностью гидротермальных растворов при образовании ртутных месторождений тесно связано не только отложение руд, но и интенсивное изменение вмещающих пород, существенное значение для суждения о составе и свойствах растворов имеет детальное рассмотрение соотношения процессов гидротермального метаморфизма и рудоотложения на этих месторождениях. Среди других типов гидротермальных изменений процесс аргиллизации, т. е. развитие глинистых минералов группы каолинита-диккита, гидрослюды, монтмориллонита, хлорита за счет различных алюмосиликатов, является чрезвычайно распространенным и наиболее типичным процессом окорудного изменения вмещающих пород на ртутных месторождениях (Смирнов, 1947; Славская, 1957; Федорчук, 1959, 1969; Щербань 1962, 1975; Sainsbury, Mackevett, 1965; White, 1967; Оболенский, Павлов, 1971; Волостных, 1972).

На вулканогенно-гидротермальных месторождениях опалитовой ртутной формации, расположенных в областях недавнего и современного вулканизма и активной термальной деятельности, преимущественно развита сольфатарная аргиллизация, сопровождающаяся образованием минералов, характерных для вторичных кварцитов: алунита, диаспора, халцедона, опала, самородной серы и др. Общепринято представление о сольфатарной аргиллизации как приповерхностном процессе, который развивается под воздействием на породы кислых сульфатных растворов, образовавшихся в зоне высокой активности кислорода при окислении сероводорода до серной кислоты (Коржинский, 1953). Это положение хорошо подтверждается данными по химизму вод систем горячих источников, приведенными Уайтом (White, 1967), и условиями рудоотложения в них (Диксон, Танелл, 1973).

На эпitherмальных месторождениях ртутной рудной формации, локализованных в зонах глубинных разломов в складчатых областях, по окраинам срединных массивов и древних платформ, и нередко испытывавших последующую тектоно-магматическую активизацию, наряду с другими типами низкотемпературных окolorудных метасоматитов (джаспероидов, лиственитов, доломитизированных и окварцованных пород) широко проявлены процессы гидротермальной аргиллизациии. В формировании ртутных месторождений этой группы принимали участие гидротермальные растворы глубинного происхождения, характеризующиеся довольно сложным составом растворенных солей и высокой концентрацией (Борисенко и др., 1974). По составу среди них различаются сернисто-хлоридные, сернисто-хлоридно-углекислые и сернисто-углекислые растворы. Начальные температуры процессов минералообразования на них, как правило, не превышали 250°С (Васильев, Оболенский, 1968; Васильев и др., 1973; Манучарянц и др., 1970). Породы, испытывавшие гидротермальный метаморфизм, в пределах рудных поясов и рудных полей распространены вдоль рудоконтролирующих структур, нередко имеют зональное строение и далеко не всегда сопровождаются рудными концентрациями. Гидротермальный процесс на месторождениях ртутной рудной формации, как и на многих других эндогенных месторождениях, развивается стадийно. В его последовательности обычно устанавливается стадия прерудного гидротермального изменения пород, стадия рудоотложения и рудосопровождающего метасоматоза, за которой следует одна или несколько практически безрудных стадий, завершающих процесс минералообразования. Такая последовательность развития гидротермального процесса характерна для большинства рассматриваемых ртутных месторождений, хотя в некоторых случаях одни стадии могут быть проявлены слабее других или не проявлены вовсе. Как правило, на достаточно крупных месторождениях все стадии гидротермального процесса, особенно стадия рудосопровождающего метасоматоза, проявлены наиболее полно.

Детальные исследования минерального состава и условий образования аргиллизированных пород на ряде эпitherмальных ртутных месторождений (Терлигхайском в Туве, Акташском и Чаганзунском в Горном Алтае) позволили выявить различия в составе и строении этих метасоматитов и установить определенную зависимость их формирования как от состава исходных вмещающих пород (кислые — основные), так и от компонентного состава минералообразующих растворов и их кислотно-щелочной эволюции во времени. Метасоматиты ранней прерудной стадии представлены зонами аргиллизированных пород каолинитовой или галлуазитовой фаций. Рудосопровождающий метасоматоз проявляется в виде зон кварц-гидрослюдистых метасоматитов и связанных с ними рудоносных жил и прожилков

кварц-гидрослюдистого, кварц-альбит-карбонатного, хлорит-карбонатного, кварц-цеолитового и другого состава. Заключительные, пострудные стадии представлены редкими прожилками диккита, карбонатов, кварца, барита и других жильных минералов, содержащими иногда редкую вкрапленность киновари, реальгара и аурипигмента, либо полностью лишенными сульфидов.

Предрудный метасоматоз

В предрудную стадию на ртутных месторождениях широко проявляются процессы интенсивного кислотного выщелачивания алюмосиликатных пород, приводящие к формированию мощных зон аргиллизации. Этим метасоматитам посвящена обширная литература (Наковник, 1964; Славская, 1957; Щербань, 1962, 1975; Волостных, 1972), в которой рассматриваются вопросы их минерального состава, метасоматической зональности, геологических и физико-химических условий образования. Классическая колонка аргиллизированных пород в общем виде может быть представлена следующим рядом метасоматических зон:

0. Неизменная порода кислого состава

1. *Кв+Монтм+Гидросл+Хл+Карб*¹

2. *Кв+Монтм+Гидросл+Карб*

3. *Кв+Монтм+Каол+Пир*

4. *Кв+Каол+Пир*

5. *Кв+Пир.*

При аргиллизации пород основного состава образуются метасоматические колонки, в которых широко развиты карбонаты:

0. Неизменная порода основного состава

1. *Кв+Гидросл+Монтм+Хл+Карб*

2. *Кв+Монтм+Гидросл+Карб*

3. *Кв+Монтм+Каол+Карб*

4. *Кв+Каол+Карб+Пир.*

В целом для колонок аргиллизированных пород стадии кислотного выщелачивания характерно развитие в периферических метасоматических зонах гидрослюда, монтмориллонита и карбоната, в промежуточных — монтмориллонита, а во внутренних — каолинита (диккита) и пирита (Волостных, 1972; Щербань, 1975). Изученные авторами зоны кварц-каолинитовых метасоматитов Терлингхайского ртутного месторождения в

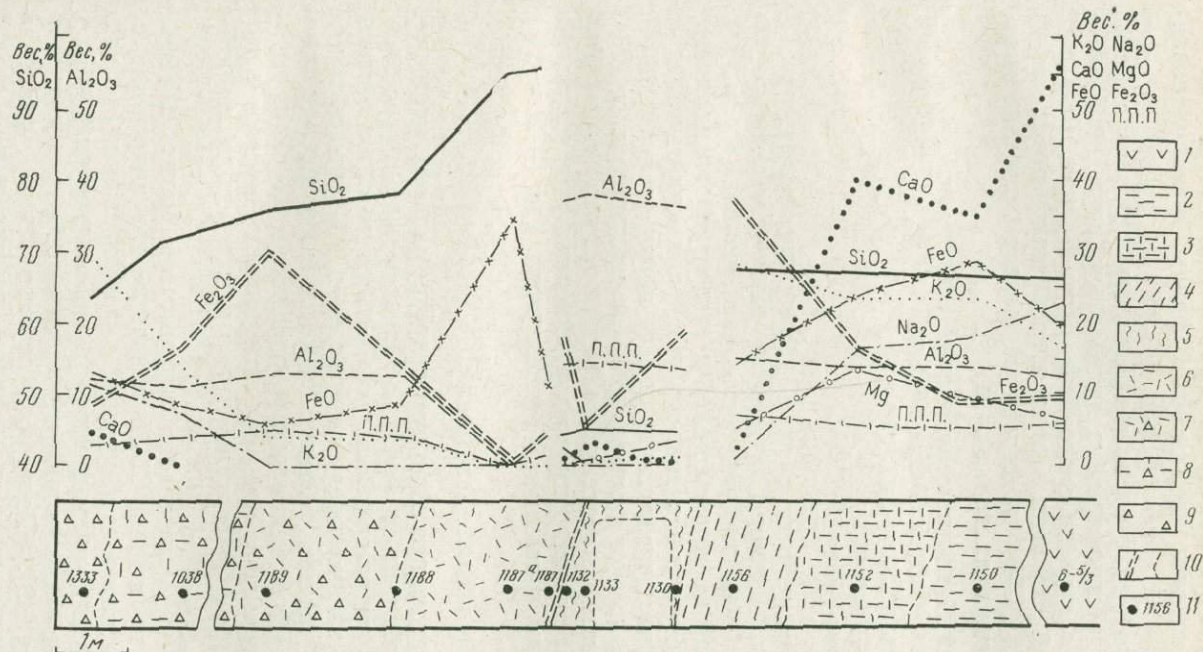
¹ Здесь и далее: *Кв* — кварц; *Монтм* — монтмориллонит; *Гидросл* — гидрослюда; *Альб* — альбит; *Гем* — гематит; *Каол* — каолинит; *Шам* — шамозит; *Галлуаз* — галлуазит; *Карб* — карбонат; *Хл* — хлорит; *Карб* — карбонат; *Пир* — пирит; *Скол* — сколит; *Дик* — диксит; *Алл* — аллофан; *Кин* — киноварь; *Цеол* — цеолит; *Ад* — адуляр; *Авал* — авалит; *Дол* — доломит.

Туде отличаются от описанных выше практически полным отсутствием в периферических метасоматических зонах гидрослюда, шамозита и сколита — глиноземистой разновидности глауконита. Метасоматическая колонка аргиллизированных пород этого месторождения (уч. 3) состоит из следующих метасоматических зон:

0. Неизменная вулканогенная брекчия риолито-дацитового состава
1. *Кв+Шам+Гидросл+Альб+Карб+Гем*
2. *Кв+Шам+Гидросл+Альб+Гем*
3. *Кв+Шам+Гидросл+Скол*
4. *Кв+Шам+Скол+Каол*
5. *Кв+Скол+Каол*
6. *Кв+Каол+(Дик)*
7. *Кв.*

Формирование зон аргиллизированных пород обычно сопровождается интенсивной пиритизацией, развивающейся, как правило, в пределах метасоматических зон колонки. Преобладающими сульфидами, образующимися в эту стадию, являются пирит, марказит, в значительно меньших количествах отлагаются халькопирит, арсенопирит, блеклые руды. В некоторых случаях (месторождения Терлигхая) формирование предрудных кварц-каолинитовых метасоматитов происходило в окислительной обстановке, и вместо сульфидов железа, обычных для аргиллизированных пород других месторождений, отлагались окислы и гидроокислы железа (гетит, гематит). В результате этого возникли метасоматиты, мало отличающиеся по окраске от неизменных пород (гидротермально измененные вулканогенные брекчи Терлигхайского месторождения). Изменение химического состава исходных пород при аргиллизации, как известно, выражается в выносе оснований К, Na, Са, Mg, отчасти Fe и Al и повышении за счет этого содержания кремния, а также привносе углекислоты и воды, фиксирующихся во внешних метасоматических зонах в составе карбонатов и глинистых минералов (рис. 1).

Влияние состава исходных пород сказывается в основном на составе и количественных отношениях минералов, слагающих внутренние метасоматические зоны колонки. По диабазовым порфиритам развиваются аргиллизированные породы, в которых заметно больше карбоната (кварц+каолинит+карбонат). По тонкообломочным туфовым породам среднего состава иногда развиваются метасоматиты существенно каолинитового или каолинит-диккитового состава (агальматолиты), практически не содержащие кварца. Отложения минералов ртути в процессе предрудного кварц-каолинитового метасоматоза не происходит. Таким образом, на месторождениях, залегающих в различных по составу вмещающих породах, в метасоматитах,



Фиг. 1. Строение зоны кварц-каолинитовых метасоматитов на месторождении Терлигхая, уч. 3, шт. 4 и изменение химического состава исходных пород при аргиллизацией

- | | | |
|--|---|--|
| 1 — неизменный риолито-дацитовый порфир; | 6 — монокварциты и кварц-каолинитовые породы; | 10 — разрывные нарушения (а) и границы метасоматических зон (б); |
| 2 — 4 — в разной степени измененные риолито-дацитовые порфиры; | 7 — кварц-каолинит-сколитовая порода; | 11 — номера и место отбора проб |
| 5 — монокаолинитовые породы (агальматолиты); | 8 — кварц-шамозит-гидрослюдистая порода; | |
| | 9 — неизменные вулканогенные брекчии; | |

образованных под воздействием как сернисто-хлоридных, так и сернисто-углекислых растворов, стадия кислотного выщелачивания проявлена в формировании практически однотипных метасоматических колонок каолинитовой фации аргиллизированных пород.

Галлуазитовая фация аргиллизированных пород на ртутных месторождениях распространена значительно реже каолинитовой, но также заслуживает особого рассмотрения. Строение метасоматической колонки аргиллизированных пород этого типа (с. Манлай, МНР) во многом напоминает строение колонок кварц-каолинитовых метасоматитов:

0. Неизмененный хлорит-серицитовый сланец

1. $Kв + Монтм + Гидросл + Каол + Карб$

2. $Kв + Монтм + Каол + Галлуаз$

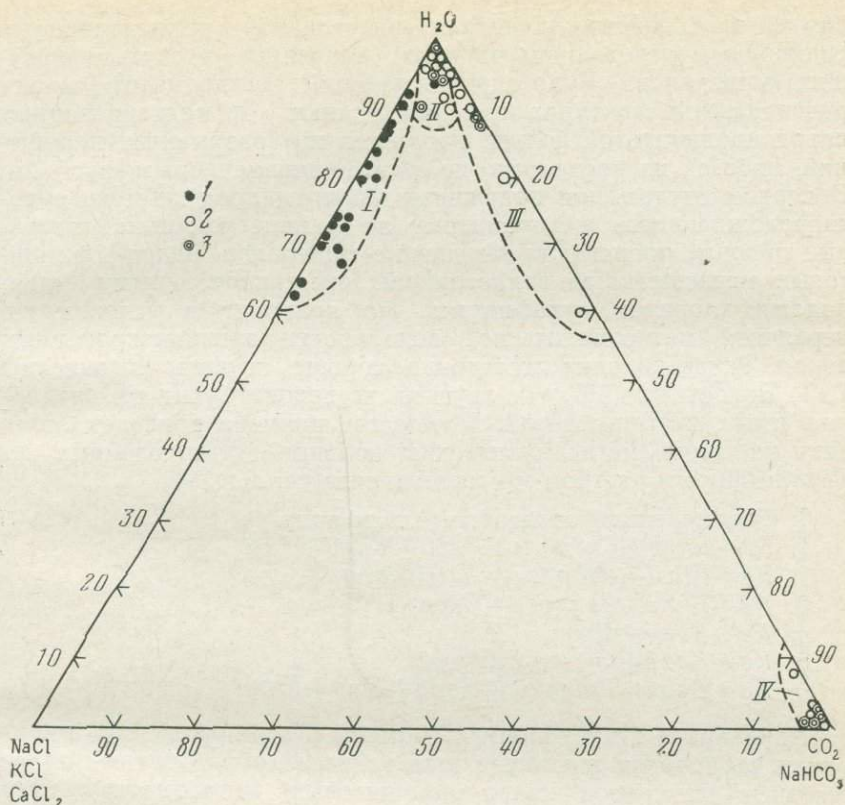
3. $Kв + Каол + Галлуаз$

4. $Kв + Галлуаз + Алл.$

Ртутная минерализация в зонах кварц-галлуазитовых метасоматитов не установлена. Отмечаются лишь повышенные содержания ртути при геохимическом опробовании ($n \cdot 10^{-4} \%$). Сульфиды вообще не характерны для этого типа аргиллизированных пород. Изучение газовой-жидких включений показало, что формирование аргиллизированных пород галлуазитовой фации происходило при температурах, не превышающих 100—120°С, при участии гетерогенизированных (вскипающих) гидротермальных растворов хлоридно-углекислого или хлоридно-бикарбонатного состава низкой концентрации (до 1—2 вес. %).

Рудосопровождающий метасоматоз

К началу рудоотложения характер гидротермальных растворов меняется, что приводит к формированию новых минеральных парагенезисов в гидротермально измененных породах. Метасоматоз, непосредственно предшествующий и сопровождающий отложение руд, принято называть рудосопровождающим (Волостных, 1972). Последовательность развития и характер минеральных парагенезисов рудосопровождающих метасоматитов во многом определяется составом гидротермальных растворов и составом пород, подвергающихся изменению. Изучение газовой-жидких включений в минералах ртутных месторождений различных рудных провинций СССР показало, что гидротермальные растворы, принимавшие участие в формировании руд этих месторождений, по составу можно отнести к трем типам: сернисто-хлоридным, сернисто-хлоридноуглекислым и сернисто-углекислым (рис. 2). Растворы первого типа установлены на месторождениях с существенно киноварным составом руд, в которых присутствуют иногда в заметных количествах ртутьсодержащие сульфосоли. Растворы второго и третьего



Фиг. 2. Состав растворов газовой-жидких включений в минералах руд ртутных месторождений

I — сернисто-хлоридные растворы;
 II — сернисто-хлоридно-углекислые;
 III — сернисто-углекислые растворы;
 IV — состав существенно газовых включений, состоящих из углекислоты и сероводорода;

1 — ртутные месторождения (с ртутьсодержащими сульфосолями);
 2 — сурьмяные и сурьяно-ртутные месторождения;
 3 — мышьяковые и мышьяково-ртутные месторождения

типа установлены на сурьмяных, сурьяно-ртутных, мышьяково-ртутных и мышьяковых (реальгар-аурипигментовых) месторождениях. По-разному на этих месторождениях протекает и развитие рудосопровождающего метасоматоза.

Рудосопровождающий метасоматоз с участием сернисто-хлоридных растворов

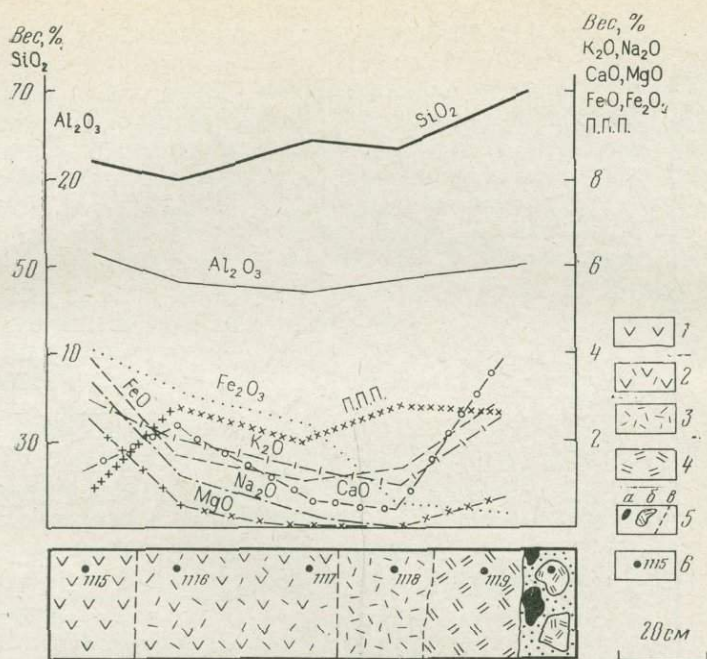
На Терлигхайском ртутном месторождении, формирование которого происходило при участии высококонцентрированных сернисто-хлоридных растворов, рудосопровождающий метасоматоз проявился в развитии зон кварц-гидрослюдистых мета-

соматитов, сопровождающихся интенсивной пиритизацией и синхронным отложением ртутных (киноварь) и ртутьсодержащих минералов. Рудосопровождающий метасоматоз может развиваться в контурах зон предрудных аргиллизированных пород каолининовой фации, вдоль тех же разрывных нарушений, либо за их пределами по ранее неизменным породам. В первом случае, при наложении кварц-гидрослюдистого рудосопровождающего метасоматоза на ранние кварц-каолининовые породы, происходит замещение минералов кварц-каолининовых метасоматитов гидрослюдой, смешаннослойными минералами, хлоритом, сульфидами, что приводит к усложнению первичной метасоматической зональности аргиллизированных пород. Такие колонки достаточно хорошо изучены и описаны Г. Т. Волостных (1972) и другими исследователями на различных типах месторождений. В качестве примера приведем лишь одну из таких метасоматических колонок, установленных на Терлигхайском ртутном месторождении (уч. 2):

0. *Неизменный андезитовый порфирит*
1. *Кв+Шам+Гидросл+Альб+Карб+Гем*
2. *Кв+Шам+Гидросл+Альб+Гем*
3. *Кв+Шам+Гидросл+Скол*
4. *Кв+Каол+Скол*
5. *Кв+Каол+Скол+Гидросл*
6. *Кв+Каол+Гидросл+Карб+Пир+Кин.*

Киноварь в этих колонках совместно с гидрослюдой, пиритом и карбонатом накладывается на ранее образованные парагенезисы минералов кварц-каолининовых метасоматитов. На близкосоупротивное отложение киновари, гидрослюды и пирита указывает наличие зональных почек метасоматической киновари, в которых отмечают зонки, сложенные гидрослюдой и пиритом. Изменение химического состава исходной породы первоначально выражается в выносе Са, Mg, К, Na, отчасти Fe, а затем в привносе в центральные метасоматические зоны К, Са, СО₂, Н₂S и ртути (рис. 3). Кварц-каолининовые метасоматиты на Терлигхайском месторождении окрашены, как правило, в бурые или буровато-коричневые цвета за счет обильных окислов и гидроокислов железа. При наложении рудосопровождающего метасоматоза (Кв+Гидросл+Пир) происходит осветление этих пород при замещении гетита и гематита пиритом. Характерно, что отложение киновари при этом происходит вдоль фронта этого замещения (рис. 4).

Рудосопровождающему метасоматозу на Терлигхайском месторождении предшествует проявление тектонических подвижек и трещинообразование, что предопределяет преимущественное развитие сорудных метасоматитов вдоль трещин несколько иного плана деформаций, нежели трещинные структуры, контролируемые размещением предрудных аргиллизированных



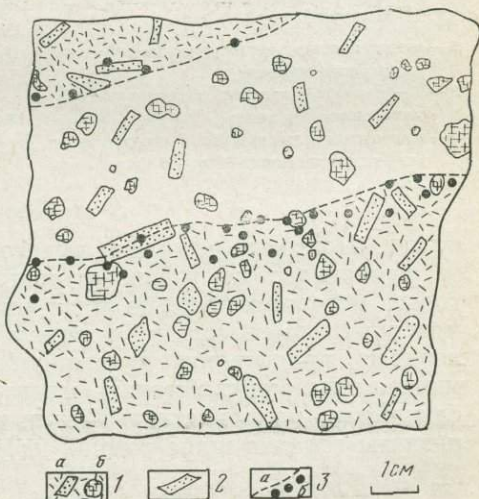
Фиг. 3. Строение зоны кварц-каолинитовых метасоматитов с наложенным рудосопровождающим метасоматозом (м-ние Терлигхая, уч. 2, шт. 1, гор. «30», блок богатых руд) и изменение химического состава исходных пород при аргиллизации

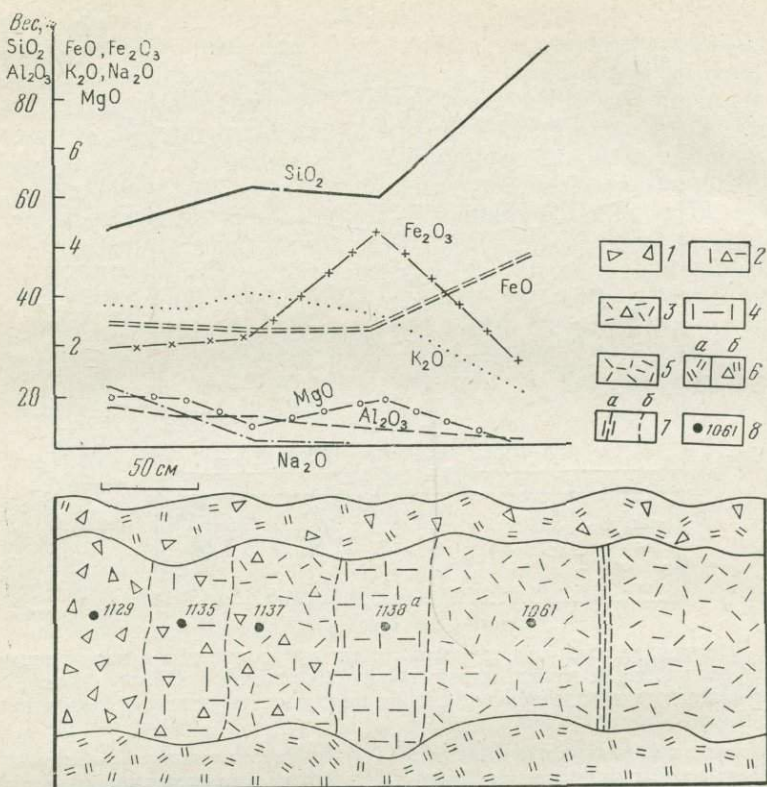
- 1 — неизменный андезитовый порфирит;
- 2 — кварц-шамозит-гидрослюдистая порода;
- 3 — кварц-каолинит-сколитовая порода;
- 4 — кварц-каолинит-гидрослюдистая порода с пиритом и вкрапленностью киновари;

- 5 — а — метаколлоидная киноварь, б — обломки аргиллизированных андезитовых порфиритов, сцементированные кварц-гидрослюдисто-киноварным агрегатом, в — границы метасоматических зон;
- 6 — номера и места отбора проб

Фиг. 4. Отложение киновари вдоль фронта развития кварц-гидрослюдистого метасоматоза в предрудных кварц-каолинитовых метасоматитах (месторождение Терлигхая)

- 1 — кварц-каолинитовый метасоматит, образовавшийся по диабазовым порфиритам (а — псевдоморфозы каолинита и диккита по лейстам плагиоклазов, б — минералы, выполненные карбонатом);
- 2 — кварц-гидрослюдистый метасоматит (кв+као+гидросл — пирит+карб);
- 3 — участки отложения киновари





Фиг. 5. Строение зоны кварц-гидрослюдистых метасоматитов и изменение химического состава исходных пород при аргиллизации (месторождение Терлигхая, Почтовый лог)

- | | |
|---|--|
| 1 — неизменные вулканогенные брекчи дацитового состава; | 6 — почвенный слой (а) и осыпь (б); |
| 2 — 4 — в разной степени измененные вулканогенные брекчи; | 7 — разрывные нарушения (а), границы метасоматических зон (б); |
| 5 — кварц-гидрослюдистый метасоматит (кв+гидросл+пирит+Hg— блеклая руда); | 8 — номера и места отбора проб |

пород. Поэтому развитие рудосопровождающего метасоматоза происходит не только в контурах ореолов кварц-каолинитовых метасоматитов, но и за их пределами по ранее неизменным вмещающим породам. Примером такого обособленного проявления рудосопровождающего метасоматоза в чистом виде могут служить многочисленные зоны кварц-гидрослюдистых метасоматитов Терлигхайского рудного поля. Они развиты гораздо шире ранних кварц-каолинитовых разностей и

являются преобладающим типом гидротермально измененных пород на этом месторождении. Процесс их образования также представляет кислотное выщелачивание исходных пород, но растворяются с более высокими исходными значениями pH по сравнению с растворами ранней прерудной кислотной стадии выщелачивания. Синхронное отложение ртути в этих метасоматитах на Терлигхайском месторождении происходит в различных частях метасоматической колонки. Можно выделить три типа колонок аргиллизированных пород кварц-гидрослюдистого состава, в которых ртуть отлагается в виде: 1) метасоматической вкрапленности ртутьсодержащих блеклых руд (Hg 5—6%) в центральных метасоматических зонах колонки; 2) метасоматической вкрапленности киновари в периферических зонах колонки; 3) в виде вкрапленности и прожилков киновари в центральных метасоматических зонах. Колонки первого типа распространены достаточно широко, но количество отложений в них ртути невелико. Одна из таких колонок, изученных нами на Терлигхайском месторождении (Почтовый лог), сложена следующим рядом метасоматических зон:

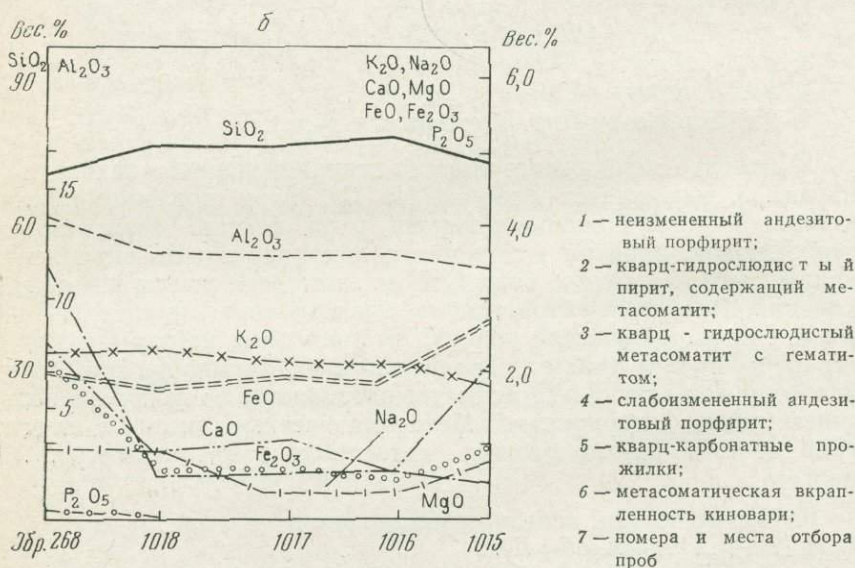
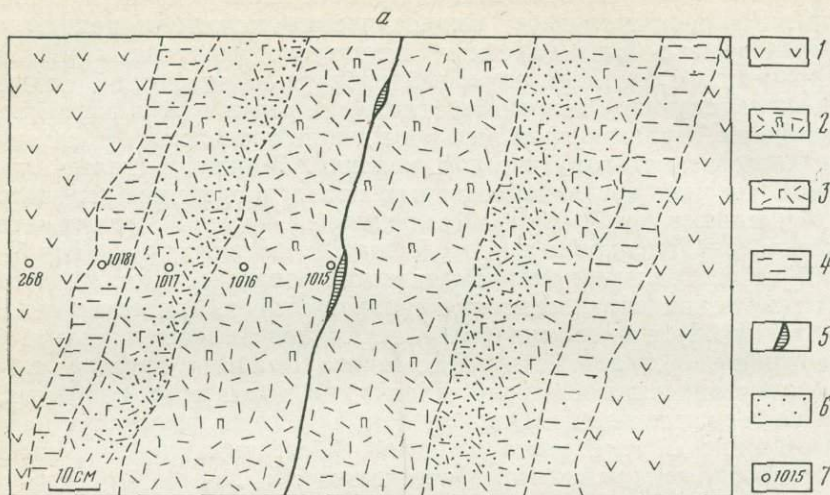
0. Неизменная вулканогенная брекчия дацитового состава

1. *Кв+Шам+Альб+Карб+Гем*
2. *Кв+Гидросл+Шам+Альб+Гем*
3. *Кв+Гидросл+Шам+Гем*
4. *Кв+Гидросл+Гем*
5. *Кв+Гидросл+Пир* (Hg-блеклая руда).

Изменение химического состава исходной породы, как видно на рис. 5, выражается в выносе Na, Ca, Mg и привносе ртути и серы. Ртутьсодержащая блеклая руда слагает совместно с гидрослюдой, пиритом и кварцем псевдоморфозы по вкрапленникам плагиоклаза в центральных метасоматических зонах колонки. Размер метакристаллов блеклых руд достигает 1—2 мм. Метасоматические колонки второго типа широко распространены на 2-м участке Терлигхайского месторождения, где рудосопровождающий метасоматоз развивается по неизменным андезитовым порфирирам. Метасоматическая колонка этого типа состоит из следующих метасоматических зон (уч. 2, карьер):

0. Неизменный андезитовый порфирит
1. *Кв+Шам+Альб+Гем*
2. *Кв+Шам+Альб+Гидросл+Карб+Гем+Кин*
3. *Кв+Шам+Гидросл+Альб+Гем+Кин*
4. *Кв+Гидросл+Шам+Пир*
5. *Кв+Гидросл+Пир.*

Киноварь совместно с гидрослюдой и новообразованным кварцем метасоматически замещает вкрапленники плагиоклаза



Фиг. 6. Стрoение локальных зон кварц-гидрослюдистых метасоматитов с метасоматической вкрапленностью киновари (а) и изменение химического состава андезитовых порфиритов при аргиллизации (б) (месторождение Терлигхая, уч. 2, карьер)

андезитовых порфириров и локализуется по периферии пирит-содержащих внутренних метасоматических зон (рис. 6). Изменение химического состава исходной породы, как и в предыдущих случаях выражается в выносе Na, Ca и в меньшей мере Mg, а также в привносе серы, углекислоты, воды и ртути. Колонки третьего типа распространены незначительно. Часто они развиваются около хлорит-карбонатных прожилков и представляют собой околужильный ореол изменения исходных пород. Одна из колонок этого типа установлена среди андезитовых порфириров на 2-м участке месторождения. Она состоит из следующих метасоматических зон:

1. $Kв + Шам + Альб + Карб + Гем$
2. $Kв + Шам + Гидросл + Альб + Гем$
3. $Kв + Шам + Гидросл + Гем$
4. $Kв + Fe + Хл + (HgS)$
5. $Kв + Fe = Хл + Карб + HgS + Пир$ (прожилок).

Киноварь образует мелкую метасоматическую вкрапленность во внутренних частях этих колонок. Пирит практически отсутствует. Изменение состава исходных пород выражается в выносе Na, Ca, отчасти K и Mg и привносе Fe, Hg, H₂O, CO₂. Описанные выше три типа колонок сорудных метасоматитов, развивающихся по ранее неизменным породам, различаются между собой по соотношению пирита и Fe-хлорита во внутренних метасоматических зонах. В колонках первого типа резко преобладает пирит, в колонках третьего типа более широко развит хлорит. Колонки второго типа занимают промежуточное положение в этом ряду. На синхронность развития рудоотложения и рудосопровождающего метасоматоза указывает: повсеместная приуроченность киновари на этом месторождении к зонам кварц-гидрослюдистых метасоматитов; закономерное положение минералов ртути в метасоматических колонках этих пород; тесная ассоциация киновари, гидрослюды, пирита и хлорита, свидетельствующая о близкоодновременном их образовании.

В целом продукты гидротермального процесса на Терлигхайском месторождении укладываются в следующий последовательный ряд парагенезисов минералов: $Kв + Каол + Гем \rightarrow Kв + Гидросл + Пир + Hg =$ блеклая руда $\rightarrow Kв + Гидросл + Пир + Кин \rightarrow Kв + Хлор + Карб + Кин$. Первый парагенезис отвечает зонам предрудных кварц-каолиновых метасоматитов, два вторых — рудосопровождающим метасоматитам кварц-гидрослюдистой фации аргиллизированных пород; последний (хлорит-карбонатный парагенезис) — заключительной стадии гидротермального процесса, в ходе которой происходит формирование жильного выполнения (хлорит-карбонатные прожилки) и отложение незначительных количеств киновари поздних

генераций. Такая же последовательность формирования минеральных парагенезисов гидротермально измененных пород и руд установлена и на некоторых других ртутных месторождениях Тувы (Торосаирском, Узунсаирском и др.). На Ортохемском рудопроявлении, расположенном в западной части Терлигхайского рудного поля, также выделяются предрудные кварц-каолиновые и сорудные кварц-гидрослюдистые метасоматиты, но завершается гидротермальный процесс в отличие от Терлигхайского месторождения формированием редких прожилков кварц-альбитового состава.

Аналогичные тенденции в развитии гидротермального процесса устанавливаются и на некоторых ртутных месторождениях других регионов. Так, на месторождении Альмаден в Испании проявлена предрудная стадия кислотного выщелачивания ($Kв + Каол$), сменяющаяся во времени стадией рудосопровождающего метасоматоза, выраженного в широком развитии гидрослюды и пирита, а затем киновари и цеолита (натролита) (Парк, Мак-Дормид, 1966). Отложение киновари в ассоциации с цеолитами, адуляром и карбонатами отмечалось и на некоторых ртутных месторождениях Догдинской зоны Якутии (Губанов, 1972). Таким образом, в гидротермально измененных породах и сопряженном с ними жильном выполнении описанных выше ртутных месторождений устанавливается определенная последовательность отложения силикатных минералов:

<i>Каол</i> → <i>Гидросл</i> → <i>Хл</i>	(Терлигхая и др., Тува)
<i>Каол</i> → <i>Гидросл</i> → <i>Альб</i>	(Ортохем, Тува)
<i>Каол</i> → <i>Гидросл</i> → <i>Цеол</i>	(Альмаден, Испания)
<i>Каол</i> → <i>Гидросл</i> → <i>Ад</i>	(Догдинское, Якутия)

Нетрудно заметить, что последовательность отложения минералов во времени фиксирует возрастание щелочности минералообразующих растворов в ходе развития гидротермального процесса, и отложение киновари на этих месторождениях происходит в слабощелочных условиях. Рассмотренные месторождения обладают рядом сходных черт и характерными особенностями минерального состава. Их отличает существенно киноварный состав руд; присутствие ртути содержащих сульфосолей, почти полное отсутствие антимонита, реальгара, аурипигмента, а также сорудного диккита. Изучение газовой-жидких включений в минералах гидротермально измененных пород и руд этих месторождений показало, что минералообразующие растворы, принимавшие участие в их формировании, были существенно сернисто-хлоридными с переменной концентрацией от 2—5 до 40 вес. % и не содержали сколько-нибудь ощутимых количеств углекислоты (Борисенко и др., 1974).

Рудосопровождающий метасоматоз с участием сернисто-хлоридно-углекислых растворов. Примером месторождений, формирование которых происходило при участии растворов

сернисто-хлоридно-углекислого состава, может служить Чаганузунское ртутное месторождение, расположенное в Горном Алтае (Кузнецов, 1974). Руды этого месторождения локализованы в гидротермально измененных породах — лиственитах, аргиллизитах, окварцованных и доломитизированных известняках, развивающихся вдоль тектонического контакта серпентинитов с известняками и песчаниками кембрия. В предрудную стадию на этом месторождении, как и на описанных выше месторождениях, развивались процессы аргиллизации алюмосиликатных пород (кварц-каолинитовая фация) и лиственитизация серпентинитов. Однако развитие рудосопровождающего метасоматоза происходило по несколько иной схеме. Установлена следующая последовательность формирования минеральных парагенезисов сорудных метасоматитов: *Дол+Гидр (Авал) → Кв+Дол+Альб → Кв+Дол+Дик*. Начальным периодам рудосопровождающего метасоматоза соответствует широкое развитие гидрослюды, замещающей каолинит в кварц-каолинитовых метасоматитах и образующей прожилки совместно с кварцем и карбонатами. Строение колонки аргиллизированных песчаников в результате наложения на них процесса гидрослюдизации усложняется, и в итоге она имеет следующее строение:

0. Неизменный песчаник кварц-полевошпатового состава

1. *Кв+Гидросл I+Монтм+Хл+Карб*

2. *Кв+Монтм+Каол+Карб*

3. *Кв+Монтм+Каол*

4. *Кв+Каол+Гидросл*

5. *Кв+Гидросл II+Карб*.

Вслед за гидрослюдой II на этом месторождении происходит отложение ранних наиболее высокотемпературных генераций киновари и антимонита, а затем и формирование кварц-доломит-альбитовых прожилков. Альбит (альбит-олигоклаз, № 5—15) образует хорошо ограненные мелкие кристаллы, нарастающие на кристаллы доломита. Отложение основной массы ртутных руд этого месторождения произошло несколько позже, близкоодновременно с диккитом, образующим мономинеральные или кварц-доломит-диккитовые, кварц-диккит-киноварные прожилки. Таким образом, последовательность формирования силикатных минералов гидротермально измененных пород и руд Чаганузунского месторождения такова: *Каол → Гидросл → Альб → Дик*. Она свидетельствует об определенной направленной эволюции кислотности — щелочности гидротермальных растворов, выражающейся в смене ранних кислых растворов — щелочными, а затем вновь кислыми. Такая же направленность изменения кислотности — щелочности минералообразующих растворов устанавливается при изучении состава газовой-жидких включений в минералах руд Чаганузунского месторождения. В раннем предрудном кварце и доломите из

прожилков установлены газово-жидкие включения с кислыми сернисто-углекислыми растворами, содержащими до 10 вес. % углекислоты и до 0,43 вес. % сероводорода. В сорудном кварце из кварц-доломит-альбитовых прожилков установлены щелочные бикарбонатно-хлоридные растворы, содержащие 6,8 вес. % NaHCO_3 и 3,0 вес. % NaCl . В реальгаре и доломите из поздних кварц-доломитовых прожилков, завершающих процесс рудоотложения, установлены кислые углекислые растворы, содержащие жидкую свободную углекислоту до 5,0 вес. % (Борисенко и др., 1974).

Рудосопровождающий метасоматоз с участием сернисто-углекислых растворов

Формирование третьей наиболее многочисленной группы ртутных месторождений происходит при участии существенно сернисто-углекислых растворов. К таким месторождениям можно отнести большинство ртутных и сурьмяно-ртутных месторождений Средней Азии (Хайдаркан, Чонкой, Джижикрут, Карасу и др.), Кавказа (Сахалинское, Перевальное, Запорожское и др.), Донбасса (Никитовка и др.), Горного Алтая (Акташское, Сарасинская группа и др.) и других регионов. Гидротермально измененные породы этих месторождений достаточно детально изучены и описаны многими исследователями как типичные примеры аргиллизации алюмосиликатных пород (Славская, 1957; Щербань, 1962, 1975; Федорчук, 1969; Шамрай и др., 1972; Волостных, 1972). На них устанавливаются те же прерудные аргиллизированные породы каолиновой фации ($Kв + Каол + Дик$), но рудосопровождающие метасоматиты представлены уже другими парагенезисами минералов: $Kв + Гидросл + Дик$, $Kв + Дик$, $Кварц + Дик + Карб$. Как показали наши исследования и анализ опубликованных данных, рудосопровождающий метасоматоз кварц-гидрослюдистого и кварц-диксит-гидрослюдистого состава в большей мере характерен для сурьмяных, сурьмяно-ртутных и в меньшей степени собственно ртутных месторождений (Кадамжай, Хайдаркан, Джижикрут, Карасу, Чонкой, Акташ, Никитовка). Кварц-дикситовый или кварц-диксит-карбонатный рудосопровождающий метасоматоз более характерен для мышьяково-ртутных и мышьяковых (реальгар-аурипигментовых) и собственно ртутных месторождений; к последним относятся месторождения Кавказа (Сахалинское, Перевальное и др.), Сарасинской группы в Горном Алтае, Средней Азии и др. На сурьмяных, сурьмяно-ртутных и некоторых ртутных месторождениях отложению основной массы ртутных минералов предшествовало проявление гидрослюдистого метасоматоза, развивающегося преимущественно в центральных частях метасоматической колонки более ранних кварц-каолиновых метасоматитов. Такое соотношение метасоматитов

описано И. П. Щербанем (1975) на Акташском месторождении, где околорудно аргиллизированные песчаники имеют следующее строение (от неизменных к измененным): неизменный песчаник — зона гидрослюды — зона монтмориллонита — зона каолинита — зона гидрослюды, а метасоматическая колонка может быть представлена в следующей последовательности:

0. Неизменный песчаник

1. $Kв + Гидросл + Монтм + Каол + Карб$

2. $Kв + Монтм + Каол + Карб$

3. $Kв + Каол$

4. $Kв + Каол + Гидросл$.

Внутренняя метасоматическая зона гидрослюды, как показал И. П. Щербань (1975), образовалась в результате наложения процесса гидрослюдизации на ранние кварц-каолинитовые метасоматиты. Появление такого процесса отмечается и на других сурьмяных и сурьмяно-ртутных месторождениях (Федорчук, 1969). Близкоодновременно с гидрослюдой на этих месторождениях происходит отложение основной массы антимонита и ранних генераций киновари, образующих с ней весьма тесные сростания (Хайдаркан, Карасу, Джижикрут). На сурьмяных месторождениях проявлением гидрослюдизации и заканчивается стадия рудосопровождающего метасоматоза. На сурьмяно-ртутных и ртутных месторождениях, в частности на Акташском ртутном месторождении, отложение гидрослюды сменяется отложением основной массы ртутных руд близкоодновременно с диккитом, замещающим более раннюю гидрослюду. Тесные парагенетические взаимоотношения гидрослюды и антимонита, с одной стороны, и киновари и диккита, — с другой, описаны В. П. Федорчуком (1969) на ртутных месторождениях Средней Азии (Хайдарканское рудное поле, Джижикрут и др.). Наиболее широко процесс диккитизации проявлен на собственно ртутных и мышьяково-ртутных месторождениях (Сарасинская группа, Лухумское, Сахалинское и др.), где сорудная гидрослюдизация практически не проявлена. Это послужило основанием для выделения соответствующего минерального типа ртутных месторождений в формационных классификациях (Кузнецов, 1972; Федорчук, 1964, 1969). Диккит на этих месторождениях отлагается в форме прожилков, образует цемент тектонических брекчий или слагает совместно с кварцем агрегат основной массы аргиллизированной породы. Таким образом, последовательность отложения силикатных минералов на месторождениях рассмотренной группы такова:

$Каол \rightarrow Гидросл$

$Каол \rightarrow Гидросл \rightarrow Дик$

$Каол \rightarrow Дик$

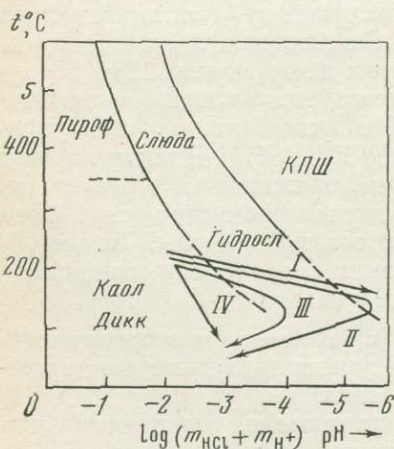
(сурьмяные месторождения)

(сурьмяно-ртутные месторождения)

(ртутные и ртутно-мышьяковые месторождения).

Они свидетельствуют об определенной направленности эволюции кислотности — щелочности минералообразующих растворов в ходе развития гидротермального процесса. Наиболее полно такая эволюция проявлена на сурьмяно-ртутных месторождениях, где устанавливается смена ранних кислых растворов щелочными, а затем вновь — кислыми. Это подтверждается и многочисленными данными по исследованиям состава газожидких включений в минералах руд сурьмяно-ртутных месторождений, которые показали, что наибольшие количества свободной углекислоты (кислые углекислые растворы) фиксируются во включениях либо в предрудных кварце и карбонатах и ранних генерациях киновари, либо в посткиноварных карбонатах, реальгаре и аурипигменте. В этих же включениях устанавливаются наибольшие содержания сероводорода (Манучарянц и др., 1970; Борисенко и др., 1974). На ртутных и мышьяково-ртутных месторождениях какого-либо существенного изменения кислотно-щелочных свойств минералообразующих растворов по смене парагенезисов силикатных минералов на данном эрозионном срезе не устанавливается.

Таким образом, на рассмотренных выше группах ртутных месторождений, различающихся по составу формирующих их минералообразующих растворов, развитие гидротермального процесса протекает по-разному. На месторождения первой группы (сернисто-хлоридные растворы) слабо проявлена предрудная стадия и весьма интенсивно стадия рудосопровождающего метасоматоза. Изменение кислотности — щелочности гидротермального раствора в зоне минералообразования протекает в направлении от кислых к щелочным, о чем свидетельствует последовательность отложения силикатных минералов (рис. 7, вектор I). Отложение основной массы ртутных руд происходит в заключительные периоды рудосопровождающего метасомато-



Фиг. 7. Изменение кислотности — щелочности минералообразующих растворов в ходе гидротермального процесса на различных типах ртутных месторождений

- I — ртутные месторождения (сернисто-хлоридные растворы);
- II — сурьмяно-ртутные месторождения (сернисто-хлоридно-углекислые растворы);
- III, IV — мышьяково-ртутные и мышьяково- (реальгар-аурипигментовые) месторождения (сернисто-углекислые растворы); построено на основании диаграммы Дж. Хемли и В. Б. Джонса, 1964)

за. На месторождениях второй группы (сернисто-хлоридно-углекислые растворы) одинаково интенсивно проявлены предрудные и сорудные метасоматиты. Кислотность — щелочность минералообразующих растворов меняется от кислых к щелочным и далее вновь к кислым (см. рис. 7, вектор II). Отложение первых генераций киновари происходит в ранние периоды рудосопровождающего метасоматоза, основная же масса ртутных руд отлагается в заключительные его периоды совместно с дикситом. На месторождениях третьей группы (сернисто-углекислые растворы) парагенезисы предрудной стадии резко преобладают над парагенезисами рудосопровождающего метасоматоза. Изменение кислотности — щелочности гидротермальных растворов протекает в направлении от кислых к щелочным и далее вновь к кислым (сурьяно-ртутные месторождения; см. рис. 7, вектор III) либо кислотно-щелочная эволюция вообще не фиксируется (ртутные и мышьяково-ртутные месторождения; см. рис. 7, вектор IV). Отложение основной массы ртутных руд происходит в заключительные периоды рудосопровождающего метасоматоза.

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. Аргиллизированные породы на ртутных месторождениях развиваются по породам алюмосиликатного состава и относятся к каолинитовой, галлуазитовой и гидрослюдистой фациям. Метасоматиты каолинитовой и галлуазитовой фаций характерны для раннего предрудного метасоматоза стадии кислотного выщелачивания, метасоматиты гидрослюдистой фации сопровождают основную стадию рудоотложения, причем отложение киновари может происходить и при формировании самой метасоматической колонки гидрослюдистых метасоматитов. Для метасоматитов каолинитовой фации характерно, как правило, развитие наложенного оруденения и сопровождающего его метасоматоза гидрослюдистой стадии, связанного с формированием рудных зон и жил последующих стадий минерализации.

2. Установленные различия минерального состава метасоматических фаций предрудного и рудосопровождающего метасоматоза аргиллизированных пород имеют важное значение для решения вопросов генезиса и выявления условий локализации концентрированного оруденения в зонах аргиллизированных пород, дают возможность проследить изменение состава и свойств рудообразующих растворов в зоне минералообразования. Установленные соотношения также позволяют конкретизировать поисково-оценочные критерии на ртутные руды.

Литература

- Борисенко А. С., Васильев В. И., Оболенский А. А., Шугурова Н. А. Состав газовой-жидких включений в минералах руд ртутных месторождений и химизм рудоносных растворов.— Докл. АН СССР, 1974, 214, № 3.
- Васильев В. И., Оболенский А. А. Температурные условия образования руд ртутной рудной формации.— В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по минералогии, термометрии и барометрии. М., «Наука», 1968.
- Васильев В. И., Оболенский А. А., Борисенко А. С. Температурные условия формирования ртутных месторождений.— Докл. АН СССР, 1973, 209, № 2.
- Волостных Г. Т. Аргиллизация и оруденение. М., «Недра», 1972.
- Губанов И. В. Месторождения ртути в вулканогенных толщах и условия их формирования.— В кн.: Новые данные по металлогении и геологическому строению Яно-Колымского междуречья. Л., 1972.
- Диксон Ф., Танелл Дж. Ртутные и сурьмяные месторождения западного побережья США, связанные с термальными источниками.— В кн.: Рудные месторождения США. М., «Мир», 1973.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Кузнецов В. А. Ртутные формации и провинции СССР.— В кн.: Геология и генезис эндогенных рудных формаций Сибири. М., «Наука», 1972.
- Кузнецов В. А. Месторождения ртути.— В кн.: Рудные месторождения СССР. М., «Недра», 1974.
- Манучарянц Б. О., Наумов В. Б., Ходаковский И. Л. Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений ртути и сурьмы.— Геохимия, 1970, № 11.
- Наковник Н. И. Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. М., «Недра», 1964.
- Никифоров Н. А. Ртутно-сурьмяное оруденение южного Тянь-Шаня. Фрунзе, «Илим», 1969.
- Оболенский А. А., Павлов А. Л. Взаимосвязь процессов гидротермального метаморфизма и рудоотложения на ртутных месторождениях.— В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. Ч. 2. Алма-Ата, 1971.
- Парк Ч. Ф., Мак-Дормид Р. А. Рудные месторождения. М., «Мир», 1966.
- Сауков А. А. Геохимия ртути.— Труды ИГН АН СССР, 1946, вып. 74.
- Славская А. И. Околорудные изменения на некоторых месторождениях в Закарпатье. Киев, Изд-во АН УССР, 1957.
- Смирнов В. И. Геология ртутных месторождений Средней Азии. М., Госгеол-издат, 1947.
- Федорчук В. П. О генезисе глинистых минералов в ртутно-сурьмяных месторождениях Южной Ферганы.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1959, ч. 88, вып. 6.
- Федорчук В. П. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. М., «Недра», 1969.
- Федорчук В. П. Околорудные изменения ртутно-сурьмяных месторождений. М., «Недра», 1969.
- Шамрай И. А., Нетреба А. В., Труфанов В. Н. и др. Минералогия и термодинамика ртутных месторождений Северного Кавказа. Изд-во Ростовск. ун-та, 1972.
- Щербань И. П. Гидротермальная аргиллизация вмещающих пород Акташского месторождения.— Геология и геофизика, 1962, № 9.
- Щербань И. П. Условия образования низкотемпературных околорудных метасоматитов. Новосибирск, «Наука», 1975.
- Sainsbury C. L., Mackevett E. M., Jr. Quicksilver deposits of south western Alaska.— Geol. Surv. Bull., 1965, 1187.
- White D. E. Mercury and base-metal deposits with associated thermal and minerals waters.— In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New-York, 1967.

З. Я. Церцвадзе, Д. В. Аревадзе, М. И. Кучер

Физико-химические параметры
образования мышьяковых руд
(на примере Лухумского
и Кодис-Дзирского месторождений)

В пространственном размещении ртутно-мышьяковых месторождений центральной части южного склона Большого Кавказа, в пределах Верхней Рачи и Северной Осетии, наблюдается горизонтальная зональность. Сурьмяные месторождения (Зопхито, Сагеби, Эдена, Квардзахети и др.), размещенные вдоль Главного надвига, локализованы в ороговикованных глинистых сланцах нижнего лейаса и в гранитоидах палеозоя. Песчано-глинистые отложения верхнего лейаса и средней юры являются рудовмещающими для монометалльных ртутных месторождений (Талахиани, Боко, Мамисони, Тиби и др.). Мышьяково-ртутные месторождения (Кодис-Дзири, Чичхва, Зругское и др.) тяготеют к низам карбонатной флишевой толщи верхней юры, а в аналогичных по составу флишевых отложениях мела расположены месторождения мышьяковых руд (Лухумское и др.).

На южном склоне Большого Кавказа размещение мышьяковых и мышьяково-ртутных месторождений связано с краевыми разломами флишевого прогиба. Лухумское месторождение приурочено к южному краевому разлому, а Кодис-Дзирское и Чичвинское — к северному. Лухумское мышьяковое месторождение состоит из нескольких рудных тел. Основное место занимает главное рудное тело, которое представляет собой крутопадающий столб с восточным склонением. Мышьяковые руды сформированы путем метасоматического замещения брекчированных, окварцованных и кальцитизированных известняков. В глинистых сланцах интенсивность мышьяковой минерализации резко уменьшается.

На Лухумском месторождении Б. А. Алибегашвили (1969) выделяет следующие структурно-морфологические типы рудных тел: 1) рудные тела на пересечении трещин скола с литологически благоприятными породами; 2) жилы в трещинах скола, ко-со ориентированных к осям складок; 3) рудные столбы в искривлениях главных рудоносных трещин; 4) рудоносные столбы в структурах «будинажа»; 5) штокверковые зоны вдоль взбросо-сдвига и в сопряженных с ним оперяющих трещинах; 6) рудные столбы в пересечениях трещин скола.

Мышьяково-ртутное месторождение Кодис-Дзири приурочено к контактовой зоне альбитофировой дайки палеогенового возраста. Оруденение локализовано в лежачем и в висячем боках дайки, в интенсивно гидротермально измененных карбонатных породах. На месторождении мышьяковые руды встречаются в виде рудных столбов, гнезд, прожилков по трещинам и вкрапленников.

Минералогию мышьяковых и мышьяково-ртутных месторождений на южном склоне Большого Кавказа изучали многие исследователи: А. И. Демчук (1935); Н. И. Хитаров (1961); Н. Ф. Шония; К. И. Чичинадзе (1945); А. Д. Ершов и др.; И. Д. Долидзе (1973) осуществила определение температур гомогенизации минералов Лухумского месторождения. Указанные исследователи представили 8 вариантов стадийности минералообразования Лухумского месторождения. Так, Н. Ф. Шония выделил 5 стадий: 1) пирит-арсенопиритовую, 2) антимонит-реальгаровую, 3) реальгар-аурипигментовую, 4) кварц-кальцит-реальгар-антимонитовую, 5) кварц-кальцитовую. М. С. Сахарова и М. В. Федорова наметили 3 фазы: 1) гидротермального изменения (окварцевание, серицитизация), 2) отложения рудных минералов, 3) безрудную (кварц-кальцитовые прожилки). Б. А. Алибегашвили (1970) выделил только 2 стадии: 1) гидротермального изменения (кварц-бисульфидную) с парагенетическими ассоциациями: а) кварц-пиритовой, б) кварц-марказитовой; 2) сульфидную с парагенетическими ассоциациями: а) кварц-кальцит-антимонитовой, б) кварц-реальгар-аурипигментовой.

В мышьяковых месторождениях Верхней Речи в одних случаях наблюдается замещение реальгара аурипигментом, а в других устанавливается более раннее выделение аурипигмента, когда реальгар, нарастая на заключительном этапе рудообразования на стенки трещин, занимает центральные части рудных тел. Кодис-Дзирское месторождение относится преимущественно к реальгаровому типу, а на Лухумском месторождении реальгар и аурипигмент развиты одинаково интенсивно. Кроме сульфидов мышьяка, одним из ведущих рудных минералов на Лухумском месторождении является антимонит, а на Кодис-Дзирском месторождении — антимонит и киноварь. По данным А. И. Демчука (1935) и других исследователей, характерным минералом рудных тел Лухумского месторождения является также арсенопирит. В незначительном количестве на исследованных месторождениях встречаются пирит, сидерит, марказит, мельниквит, метациннабарит, халькопирит, ферберит, молибденит. Жильные минералы в виде кварца и кальцита развиты в нескольких разновидностях. Наблюдаются также глинистые минералы группы каолинита, реже встречается турмалин.

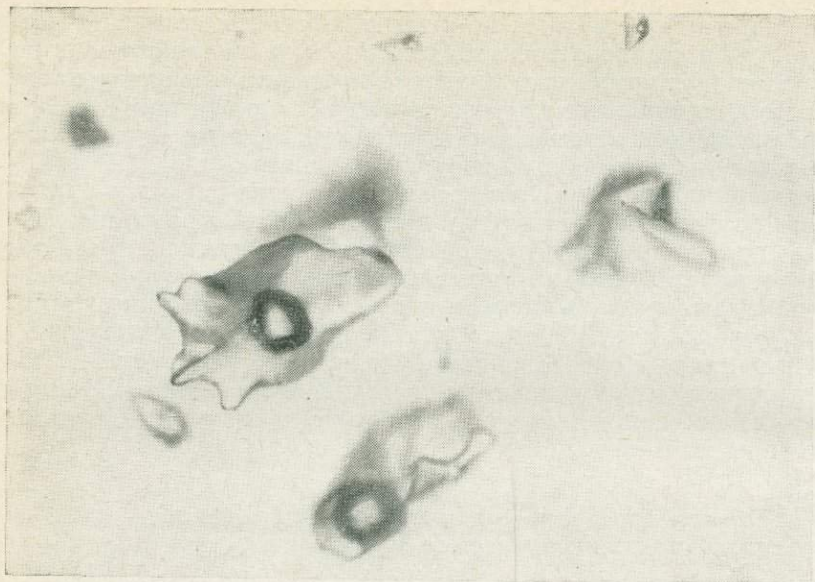
Нами проведена экспериментальная работа по изучению температуры, давления и химизма рудообразующих растворов Лухумского и Кодис-Дзирского месторождений. Проведены также

минералогические исследования для изучения вещественного состава руд и установления стадийности минералообразования. Результаты геологических, минералогических и экспериментальных исследований рассмотрены в тесной взаимосвязи с целью установления физико-химических параметров, характеризующих отдельные процессы формирования мышьяковых руд. В большинстве металлогенических провинций ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение объединяют в одну рудную формацию. Известно, что месторождения этой формации в одних и тех же регионах представлены как комплексными ртутно-сурьмяными, ртутно-сурьмяно-мышьяковыми и ртутно-мышьяковыми рудами, так и монометалльными обособленными ртутными, мышьяковыми и сурьмяными образованиями. Следует отметить, что и в монометалльных месторождениях постоянно наблюдается тесная минералогическая и геохимическая связь между соединениями ртути, сурьмы и мышьяка.

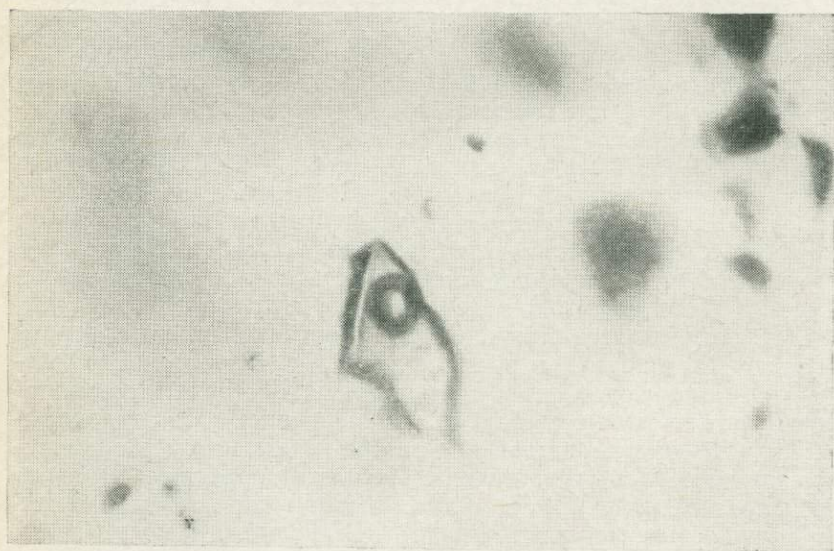
Результаты изучения температур рудообразования по газово-жидким включениям

Изучались включения в кварце, кальците, в реальгаре и аурипигменте Лухумского, Кодис-Дзирского и Чичхвинского месторождений. Во всех исследованных минералах наблюдались первичные, мнимо-вторичные и вторичные включения.

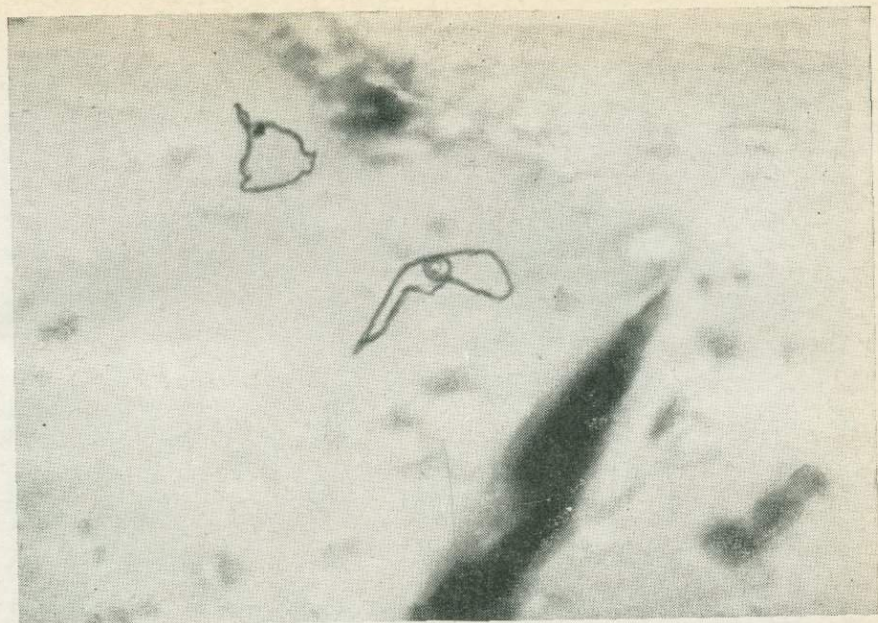
Первичные и мнимо-вторичные включения в кристаллах кварца обычно двухфазовые, газово-жидкие размером 0,1—0,015 мм, с газовой фазой 10—30% (фиг. 1) или трехфазовые с жидкой углекислотой (фиг. 2), объемные, изометричные, неправильной формы, реже трубчатые и негативные с газовой фазой от 5 до 25%. В кристаллах кальцита чаще наблюдаются плоские негативные и неправильной формы двухфазовые включения размером 0,1—0,01 мм и с газовой фазой 5—25%, и трехфазовые включения с жидкой углекислотой (фиг. 3) с газовой фазой 5—20%. В кристаллах реальгара первичные включения обычно трубчатые, объемные или негативные ограненные. Около 90% включений в реальгаре изученных месторождений при температуре 20°С однофазовые, содержащие жидкую углекислоту (фиг. 4), занимающие большие поля и встречающиеся в огромном количестве по зонам роста кристаллов. В подчиненном количестве встречаются однофазовые газовые и двухфазовые газово-жидкие включения (фиг. 5). Однофазовые с CO_2 и двухфазовые газово-жидкие включения также установлены в аурипигменте изученных месторождений. Изучив включения минералов в большинстве ртутных, сурьмяных и мышьяковых месторождений Большого и Малого Кавказа, установили, что минералы, особенно реальгар и аурипигмент Лухумского, Кодис-Дзирского и Чичхвинского месторождений, резко различаются обилием включений углекислоты. По литературным источникам



Фиг. 1. Двухфазовые газопо-жидкие включения в кварце. Увел. 500



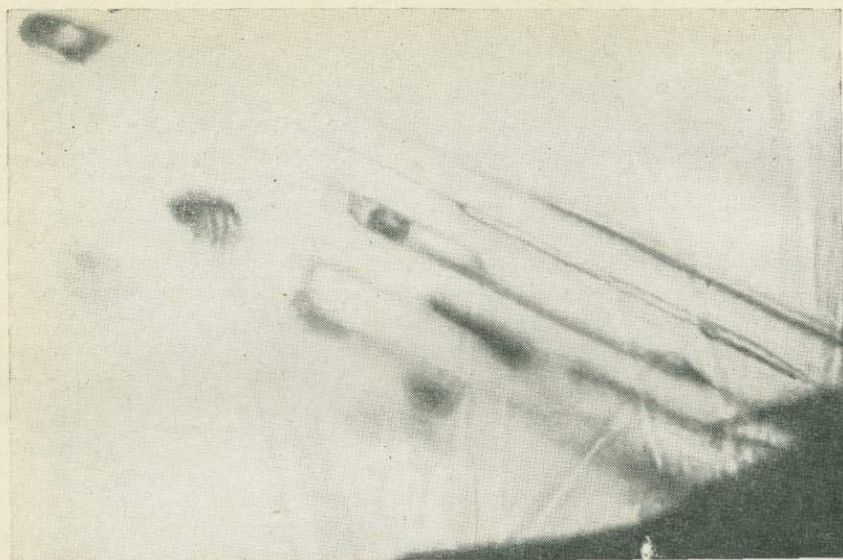
Фиг. 2. Трехфазовое газопо-жидкое включение с жидкой углекислотой в кварце месторождения Кодис-Дзири. Увел. 650



Фиг. 3. Трехфазовое газово-жидкое включение с жидкой углекислотой в кальците месторождения Лухуми. Увел. 1100



Фиг. 4. Группа трубчатых включений в CO_2 в кристалле реальгара месторождения Лухуми



Фиг. 5. Двухфазовые расшнурованные включения в кристалле реальгара месторождения Лухуми

включения CO_2 в таких больших количествах в других типах эндогенных рудных месторождений неизвестны.

Вторичные включения в кварцах и кальцитах низкотемпературные, однофазовые жидкие, реже с пузырьком газа до 5 объемн.%. Они часто расшнурованы и приурочены к трещинам и плоскостям спайности минералов.

Описание включений в кристаллах реальгара и аурипигмента и определение температур их гомогенизации в кварцах из рудных ассоциаций Лухумского и Кодис-Дзирского месторождений проведены нами впервые (Церцвадзе, 1970, 1972). Э. Н. Сергеева, В. Б. Наумов и И. Л. Ходаковский (1971) изучили двухфазовые, газовой-жидкие включения в аурипигменте из Лухумского месторождения с газовой фазой 5—8% объема включений. При нагревании включения взрывались уже с 40—50° С и самая высокая температура, до которой удалось нагреть одно включение трубчатой формы, равнялась 124° С, после чего оно тоже взорвалось. Ориентировочной температурой полной гомогенизации авторы считают 150—160° С. По данным И. Д. Дolidзе (1973), кристаллизация кварцев и кальцитов рудной стадии Лухумского месторождения происходит в интервале 265—125° С, а дорудные кварц-карбонатные жилы формировались при 185—125° С.



Фиг. 6. Кратеры взрыва включений на гранях кристалла реальгара месторождения Лухуми



Фиг. 7. Двухфазовые включения «чистой» углекислоты при 9°C

В результате геологических, минералогических и термометрических¹ исследований на Лухумском месторождении нами выделены три стадии минералообразования со следующими температурами кристаллизации минералов:

- 1) дорудная — кварц-кальцит-пирит-арсенопиритовая 310—240° С;
- 2) рудная — а) кварц-кальцит-антимонитовая 250—155° С,
б) кварц-кальцит-реальгар-аурипигментовая 170—110° С;
- 3) пострудная — кварц-кальцитовая 120—70° С;

На Кодис-Дзирском месторождении выделяются следующие стадии:

- 1) дорудная — кварц-кальцит-пиритовая 290—230° С;
- 2) рудная — а) кварц-кальцит-антимонит-киноварная 245—170° С, б) кварц-кальцит-реальгар-аурипигмент-киноварная — 180—115° С.
- 3) пострудная — кварц-кальцитовая 110—80° С.

Все исследованные нами однофазовые углекислые, двухфазовые газовой-жидкие и трехфазовые с жидкой углекислотой включения гомогенизируются по первому типу в жидкую фазу. В ряде включений кварца, и особенно кальцита рудной стадии, нам не удалось измерить температуру гомогенизации, так как они взрываются до наступления полной гомогенизации. Преобладающее большинство включений в реальгаре и аурипигменте взрывается при повышении температуры до 30—40° С, что можно объяснить большим содержанием в них CO₂ и малой прочностью этих минералов. Декрепитация проб реальгара и аурипигмента дает возрастающую кривую растрескивания с 30 до 250° С. Дальше нами пробы не нагревались во избежание выделения мышьяка. В отдельных случаях, при выносе реальгара из рудника на дневную поверхность достаточно увеличение температуры на 10° С, чтобы разорвать этот хрупкий минерал. Под микроскопом на гранях этих кристаллов отчетливо наблюдаются кратеры взрывов включений (фиг. 6).

Определение давления во включениях минералов

Для определения давления минералообразования нами были изучены включения жидкой углекислоты и трехфазовые газовой-жидкие включения с жидкой углекислотой в минералах Лухумского, Кодис-Дзирского и Чичхвинского месторождений. Все включения с углекислотой, встречающиеся в кристаллах кварца и кальцита, при комнатной температуре трехфазовые (водные раствор + жидкая углекислота + газ). Температуру частичной гомогенизации (гомогенизации углекислоты) измеряли в водяной ванне с помощью ртутного термометра с точностью $\pm 0,5^\circ$ С.

¹ Температура гомогенизации включений изучалась в оригинальной термокамере нашей конструкции с точностью $\pm 2^\circ$ С.

В 14 трехфазовых включениях с жидкой углекислотой в 6 кристаллах кварца из кварц-кальцит-антимонитовой ассоциации месторождений Лухуми и Кодис-Дзири частичная гомогенизация CO_2 в жидкую фазу углекислоты происходила при температурах 23—26° С, а полная гомогенизация включений в жидкую фазу — в интервале 180—230° С. В двух включениях разных кристаллов кальцита из кварц-кальцит-реальгар-аурипигментовой ассоциации Лухумского месторождения частичная гомогенизация углекислоты в жидкую фазу наступает при температуре 22—22,5° С, а полная при 120 и 130° С. Большая часть трехфазовых включений взрывается, не достигнув температуры гомогенизации. По расчетам В. Б. Наумова и С. Д. Малинина (1968) и А. И. Тугаринова и В. Б. Наумова (1970), необходимое давление для декрепитации зерен кварца равно 850 ± 50 бар. Учитывая эти данные, в момент гомогенизации давление во включениях должно быть выше.

В кристаллах реальгара Лухумского, Кодис-Дзирского и Чичхвинского месторождений содержатся большие количества включений чистой углекислоты. Указанные включения при комнатной температуре однофазовые жидкие. При охлаждении в водяной ванне выделяется газовая составляющая (фиг. 7).

По результатам замеров десяти групп включений в реальгарах изучаемых месторождений, температура гомогенизации в жидкую фазу углекислоты колеблется в интервале (+) 0,5—(+) 20,5° С. По *PVT* данным для CO_2 (Kennedy, 1954) при принятой нами средней температуре кристаллизации реальгар-аурипигментовых руд 140° С давление колеблется в пределах 1100—500 бар.

Э. И. Сергеева, В. Б. Наумов и И. Л. Ходаковский (1971) в аурипигменте Лухумского месторождения описали двухфазовые включения, основное количество которых взрывалось при 40—50° С. Столь низкие температуры растрескивания включений авторы объясняют значительными давлениями, что может быть обусловлено большим количеством летучих компонентов (скорее всего CO_2), растворенных в водной фазе включений. По устному сообщению В. Б. Наумова, в одном из кристаллов кварца из кварц-антимонитовой ассоциации Лухумского месторождения были встречены включения чистой CO_2 , частичная гомогенизация которых происходила при (+) $17,7 \pm 0,1$ ° С в жидкую фазу углекислоты. При этой температуре плотность $\text{CO}_2 = 0,8$ г/см³. По *PVT* данным для CO_2 при температуре 200° С давление равно 970 бар, а при температуре 240° С 1170 бар.

В результате экспериментальных исследований (Weissberg, 1966) показано, что при константе *T* и концентрации Na_2S с повышением давления растворимость As_2S_3 уменьшается (табл. 1). Из этой таблицы видно, что при изменении давления от 100 до 1500 бар растворимость As_2S_3 меняется незначительно. Интенсивное выделение сульфидов мышьяка из гидротермальных

Таблица 1

Растворимость As_2S_3 в растворах Na_2S при разных термодинамических условиях (Weissberg, 1966)

As_2S_3 в насыщен- ном раство- ре, вес. %	Na_2S , вес. %	Температу- ра, °С	Давление, бар	As_2S_3 в насыщен- ном раство- ре, вес. %	Na_2S , вес. %	Температу- ра, °С	Давле- ние, бар
3,37	1,40	100	100	10,51	3,43	152	100
3,34	1,10	100	750	10,40	3,43	152	750
3,27	1,10	100	1500	10,30	3,43	152	1500
3,86	1,10	200	100	10,58	3,43	100	100
3,67	1,10	200	750	10,43	3,43	100	750
3,49	1,10	200	1500	10,34	3,43	100	1500
5,85	1,63	200	100	10,07	3,43	149	100
5,62	1,63	200	750	10,79	3,43	149	750
5,36	1,63	200	1500	10,58	3,43	149	1500
9,09	2,92	100	100	12,14	3,43	200	100
9,01	2,92	100	750	11,69	3,43	200	750
8,83	2,92	100	1500	11,26	3,43	200	1500

флюидов начинается в определенном низкотемпературном интервале при резком изменении физико-химического характера растворов, в результате значительного перепада давления.

Газовый состав газовой-жидких включений рудных и нерудных минералов

В связи с тем, что ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение относится к одной рудной формации, для сравнения газового состава рудообразующих флюидов, кроме Лухумского мышьякового месторождения, нами изучался состав и содержание газов во включениях минералов самых крупных месторождений ртути и сурьмы (Ахей и Зопхито) южного склона Большого Кавказа.

Изучение состава и содержания газов минералообразующей среды при формировании рудных и нерудных минералов исследуемой формации проведено на газовой установке с масс-спектрометрическим окончанием по методу М. Н. Кучера. Навеска образца измельчалась до фракций +0,5—1,0 мм (монофракции отбирались вручную под бинокуляр). Подготовленная навеска (1,0 г) помещалась в реактор газовой установки. После достижения вакуума 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. проба нагревалась до 250—300° С. Производилось измерение как объема всех выделившихся газов и паров, так и содержания отдельных составляющих (CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , H_2 , Ar , H_2S , CH_4 , NH_3 , He , SO , Cl , $T. U.$ — тяжелые углеводороды массой более 60) на масс-спектрометре МВ-2302 с высокой разрешающей способностью. Пре-

обладающие газы, в данном случае CO_2 , измерялись методом внутреннего стандарта. Количество CO_2 , ввиду его преобладания и очень интенсивного пика, измерялось также с помощью калибровки усилителя масс-спектрометра по известным количествам двуокси углерода, которые дозировались с помощью эталонной части установки газового анализа. Количество паров воды, кроме регистрации на масс-спектрометре, измерялось двумя способами: или вычитанием известного количества определенных на масс-спектрометре ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$..) газов из общего объема выделившихся газов и паров (для этого был точно измерен объем реакционной части установки), или же с помощью поглотителя воды — хлористого кальция, когда по изменению давления до и после поглощения рассчитывалось количество паров воды. Оба способа дают удовлетворительную сходимость результатов (5—10%).

Рассматривая результаты газового анализа включений (табл. 2), особенно надо подчеркнуть высокое содержание CO_2 в реальгаре (73,85%) и аурипигменте (58,73%). Эти данные подтверждают результаты наших исследований газовой-жидких включений о большом количестве CO_2 во включениях. Следует отметить, что в кварце и кальците рудной ассоциации Лухумского месторождения содержание CO_2 варьирует в пределах 19,77—21,37%. Сравнивая содержание CO_2 в рудных и нерудных минералах Лухумского месторождения, видим, что в реальгаре ее в 3—3,5 раза больше, чем в кварце и кальците. В отличие от сульфидов мышьяка, в сульфидах ртути Ахейского месторождения и в сульфидах сурьмы Зопхитского месторождения содержание CO_2 низкое, соответственно 14,81 и 10,88%, т. е. в 6—7 раз меньше, чем в сульфидах мышьяка. Низки содержания CO_2 и в рудных кварцах Ахейского и Зопхитского месторождений.

В минералах, содержащих большое количество углекислоты, в пропорционально меньших количествах устанавливается содержание воды (от 7,7 до 33,57%), а в остальных рудных и нерудных минералах содержание воды в 2—8 раз больше и колеблется в пределах 67,18—85,47%.

Углеводороды отмечаются во включениях всех изученных рудных и нерудных минералов исследованной рудной формации. В результате проведенного нами (Щерцвадзе, 1972) и другими исследователями (Полярков, 1955; Флоровская и др., 1964, 1966; Федорчук, 1964; Балицкий, 1966; Pawers, 1932 и др.) изучения углеродистых и битуминозных веществ в зонах ртутно-мышьяково-сурьмяного и других типов оруденения, установлено их высокое содержание и (часто) закономерное распределение в парагенезисе рудных ассоциаций минералов. Из табл. 2 видно, что H_2S при данной чувствительности метода не обнаруживается только в кристаллах реальгара и аурипигмента, в антимоните устанавливаются следы, а в киновари — его содержание на порядок выше, чем в нерудных минералах, и достигает 0,11%.

Таблица 2

Содержание газов во включениях минералов мышьяковых, сурьмяных и ртутных месторождений южного склона Большого Кавказа

Минералы	Место отбора минералов	N ₂	CO ₂	CH ₄	NH ₃	O ₂	H ₂ S	Ar	He	H ₂	H ₂ O	Cl	TY	SO
Реальгар	Лухуми, шт. 11	6,0	28,8	1,2	Сл.	Сл.	—	Сл.	0,0004	—	3	—	—	—
		15,38	73,85	3,08							7,7			
Аурипигмент	Лухуми, шт. 14	4,0	35	0,5	—	0,06	—	0,04	Сл.	—	20	—	—	—
		6,69	58,73	0,84		0,1		0,07			33,57			
Кварц	Лухуми, шт. 18	14,1	64,5	1,95	—	0,05	0,03	0,0008	Сл.	0,12	222	—	—	0,025
		4,67	21,36	0,65		0,017	0,01	0,04		73,18	0,008			
Кальцит	Лухуми, шт. 11	8,0	42,0	0,8	1,1	0,08	0,004	0,03	—	0,2	156	0,003	4,2	—
		3,76	19,77	0,38	0,52	0,04	0,002	0,014		0,09	73,44	0,001	1,98	
Антимонит	Зопхито, шт. 118	2,9	13,8	1,25	0,21	0,06	Сл.	—	—	—	108,4	—	—	0,22
		2,28	10,88	0,99	0,17	0,04					85,47			0,17
Кварц	Зопхито, шт. 118	22,2	87,0	3,96	—	0,08	0,06	0,007	Сл.	1,02	234	Сл.	—	0,02
		6,37	24,97	1,14		0,02	0,02			0,29	67,18			0,01
Киноварь	Ахей, шт. 70	1,37	3,25	0,22	—	0,015	0,025	0,001	—	0,02	17	—	—	0,05
		6,24	14,81	1,00		0,07	0,11	0,01		0,1	77,45			0,22
Кварц	Ахей, шт. 70	8,75	30,4	1,54	—	0,014	0,055	0,0014	Сл.	1,04	234	Сл.	0,7	—
		3,16	11,00	0,56		0,02	0,4	84,60		0,25				

Примечание. В числителе — содержание газа в кубических миллиметрах на 1 г пробы, в знаменателе — то же в объемных %.

Следует отметить, что в антимоните Зопхитского месторождения, где содержание CO_2 очень низкое — 10,88%, при количестве H_2O 85,47%, устанавливаются самые низкие содержания N_2 — 2,28%, а Ar , He и H_2 не обнаруживаются. Отношения отдельных компонентов газа во включениях минералов представлены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что отношение CO_2/N_2

Таблица 3

Отношения между содержаниями газовых компонентов во включениях минералов мышьяковых, сурьмяных и ртутных месторождений южного склона Большого Кавказа

Минерал	Место взятия	CO_2/N_2 , мм ³	CO_2/CH_4 , мм ³	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, мм ³	Газ/Вода
Реальгар	Лухуми, шт. 11	4,8	24,0	9,6	12,0
Аурипигмент	Лухуми, шт. 14	8,75	70,0	1,75	1,96
Кварц	Лухуми, шт. 18	4,57	33,1	0,293	0,37
Кальцит	Лухуми, шт. 11	5,25	52,5	0,296	0,36
Антимонит	Зопхито, шт. 118	4,71	11,8	0,127	0,17
Кварц	Зопхито, шт. 118	3,92	22	0,372	0,49
Киноварь	Ахей, шт. 70	2,37	14,8	0,191	0,29
Кварц	Ахей, шт. 70	3,48	19,7	0,13	0,18

характеризуется постоянством величин во всех исследуемых минералах (незначительно повышается отношение CO_2/N_2 только в аурипигменте, достигая 8,75).

Высокие значения отношений $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ и объемов газа и воды установлены в реальгаре и аурипигменте Лухумского месторождения. В остальных рудных и нерудных минералах величины этих отношений изменяются в незначительном интервале от 0,49 до 0,127. Высокие значения отношений CO_2/CH_4 выявлены в рудных и нерудных минералах Лухумского месторождения, тогда как в минералах Ахейского и Зопхитского месторождений эти отношения сравнительно низкие.

Обсуждение результатов

Нашими предыдущими экспериментальными исследованиями (Церцвадзе, 1970) было показано, что с увеличением температуры в интервале 17—100° С растворимость реальгара (AsS) в растворе Na_2S увеличивается. Растворимость AsS увеличивается линейно с увеличением концентрации. Установлено, что растворимость AsS в 10—15 раз больше растворимости HgS и Sb_2S_3 при идентичных температурах (от 17 до 100° С) и концентрациях Na_2S в растворе. В работе Вейсберга и др. (Weissberg et al., 1966) показано, что растворимость аурипигмента в растворе

Na_2S такая же высокая, как и растворимость реальгара, выявленная по нашим экспериментальным данным. В этой же экспериментальной работе было показано, что при разных температурах (17, 30, 50, 70 и 100°C) под воздействием тока CO_2 растворимость AsS в растворе Na_2S увеличивается.

Сопоставляя результаты нашего эксперимента с экспериментальными данными А. А. Саукова (1946), В. Э. Пояркова (1955), Вэй Дю-инь, А. А. Саукова (1961) по растворимости HgS и Sb_2S_3 в растворах Na_2S выявлен четкий эффект. В аналогичных экспериментальных условиях под действием CO_2 , HgS и Sb_2S_3 начинают выпадать из раствора в результате уменьшения их растворимости, а растворимость AsS резко увеличивается (в среднем в 1,5—2,5 раза). Предполагается, что увеличение растворимости AsS в токе CO_2 вызвано образованием карбонатных соединений мышьяка.

Тесная связь между концентрациями гидрокарбонатов, углекислоты и мышьяка, по данным В. В. Аверьева (1957, 1962), Б. З. Зауташвили, И. И. Бурджанадзе (1966), устанавливается для многих источников углекислых мышьяковистых вод, в том числе на Малом Кавказе (Даррыдаг) и на Большом Кавказе (Авадхара, Красная Поляна и др.). В указанных источниках углекислых мышьяковых вод содержание мышьяка 1,8—30 мг/л. Ряд авторов (Н. И. Хитаров, 1961; И. Г. Кисин и С. И. Пахомов (1969) установили возможность выделения CO_2 из карбонатсодержащих пород при температурах $75\text{—}400^\circ\text{C}$.

Проведенные нами исследования по изучению газово-жидких включений ртутных, сурьмяных и мышьяковых месторождений Большого Кавказа показали, что количественно газа CO_2 намного больше во включениях рудных и нерудных минералов мышьяковых месторождений, чем в рудных и нерудных минералах ртутных и сурьмяных месторождений.

Нами высказано соображение (Церцвадзе, 1972) о возможности транспортировки соединений мышьяка гидротермальными растворами при низких температурах в большем количестве, чем соединений ртути и сурьмы. Влияние карбонат- и бикарбонатов на увеличение растворимости сульфида мышьяка подтверждается нахождением эпитермальных мышьяковых месторождений на южном склоне Большого Кавказа, в Верхней Раче и Северной Осетии, в карбонатных верхнеюрско-меловых отложениях в удалении от ртутных и сурьмяных месторождений, локализованных в песчано-глинистой толще нижней юры.

Анализируя результаты исследования рудных и нерудных минералов Лухумского мышьякового и Кодис-Дзирского мышьяково-ртутного месторождений, процесс формирования отдельных рудных столбов и тел можно представить в следующей последовательности стадий минералообразования:

первая стадия дорудная — кварц-кальцит-пирит-арсенипиритовая на Лухумском месторождении ограничивается температур-

ным интервалом в 310—240° С, а кварц-кальцит-пиритовая Кодис-Дзирского месторождения — интервалом температур 290—230° С. Следующая стадия рудообразования кварц-кальцит-антимонитовая на Лухумском месторождении характеризуется температурным интервалом 250—155° С, а на Кодис-Дзирском месторождении та же ассоциация с киноварью интервалом 245—170° С. Кварц этой стадии на обоих месторождениях содержит трехфазовые включения с жидкой углекислотой и однофазовые включения чистой CO₂, изучение которых позволяет определить давление порядка 1170—970 бар.

По данным С. Д. Малинина (1965), в водных растворах углекислоты растворимость карбонатов с падением температуры растворов ниже 225° С резко увеличивается. Лухумское месторождение относят к метасоматическому типу, в котором мышьяковые руды замещают известняки. Температуры растворов, кристаллизующих минералы кварц-кальцит-антимонитовой стадии Лухумского месторождения, находятся в интервале 250—155° С. Это соответствует температуре существенного увеличения растворимости карбонатов в водных растворах углекислоты, по С. Д. Малинину (1965). Именно с этой стадии минералообразования усиливается растворение карбонатных пород в углекислых гидротермальных растворах. По экспериментальным данным В. Э. Пояркова (1955), Вэй Дю-инь и А. А. Саукова (1961), сульфиды ртути и сурьмы выпадают из раствора Na₂S под действием CO₂, так как в рассматриваемой кварц-кальцит-антимонитовой стадии начинается выделение антимонита. Мы приходим к выводу о том, что углекислые гидротермальные растворы с понижением температуры, растворяя известняки, сами обогащаются бикарбонатом и углекислотой, которые способствуют выделению из растворов сульфидов сурьмы и повышению растворимости сульфидов мышьяка. Таким образом, на Лухумском месторождении в температурном интервале 250—155° С и при давлении 1170—970 бар начинается метасоматическое замещение известняков и выделение антимонита.

На участке Цохис-ру Кодис-Дзирского месторождения в размещении ртутно-сурьяно-мышьяковых руд вырисовывается следующая зональность (сверху вниз): в надрудном горизонте рудного столба содержание ртути и мышьяка выше фонового, а на контакте альбитофиров и алевролитов содержание мышьяка повышается до $1,6 \cdot 10^{-2}\%$. Ниже — оруденение мышьяково-ртутное, а на третьем — самом нижнем горизонте — мышьяково-сурьяное.

Содержание мышьяка, ртути и сурьмы, как в рудной зоне, так и в ореолах, с глубиной увеличивается. Локализацией сурьяного оруденения на нижних горизонтах рудного столба Кодис-Дзирского месторождения еще раз подтверждается наше представление о том, что сульфидная стадия на Лухумском и Кодис-Дзирском месторождениях начинается выделением анти-

монита при более высоких температурах, чем сульфидов мышьяка и ртути. На втором этапе рудной стадии образования Лухумского месторождения температура минералообразующих флюидов была, по нашим данным, 170—110° С, а давление 1100—500 бар. В этих низкотемпературных растворах (~100° С) при значительном перепаде давления растворимость CO_2 резко уменьшается. С интенсивным выделением CO_2 из растворов, по нашим экспериментальным данным, связано уменьшение растворимости сульфидов мышьяка. Мы предполагаем, что при этом процессе начинается вскипание смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ со значительным выделением CO_2 . Таким образом, при указанных термодинамических параметрах одновременно начинается резкое выделение углекислоты и сульфидов мышьяка (реальгара и аурипигмента) в ассоциации с жильными минералами кварца и кальцита. Одновременность развития указанного процесса еще раз доказывается присутствием большого количества включений чистого CO_2 в реальгаре и аурипигменте изученных месторождений и газовым анализом этих минералов (см. таблицу I).

Из диаграмм Eh — pH для системы $\text{AsS}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ Э. И. Сергеева и др. (1971) полагают, что кристаллизация сульфидов мышьяка из гидротермальных растворов происходила, как правило, ниже 200° С, поскольку при более высоких температурах для их образования необходимы нереально высокие концентрации серы и мышьяка в растворах. По их же данным, сульфиды мышьяка устойчивы в довольно широкой области значений pH (при соответствующих значениях потенциала). В результате изучения химического состава минералообразующих растворов (Долидзе, 1974, анализы выполнены Д. Н. Хитаровым) методом тройных водных вытяжек установлено, что анионный состав растворов включений кварцев хлоридно-бикарбонатный, а кальцитов — бикарбонатно-сульфатный. Сравнением средних составов включений дорудных и рудных кварцев установлено, что включения кварцев рудной стадии обогащены ионами натрия, калия, магния и бикарбоната, а включения дорудных кварцев богаче кальцием и хлором. Эти результаты анализов подтверждают возможность формирования мышьяковых руд из натриевых гидротермальных растворов, обогащенных соединениями бикарбоната, как это было показано нашими экспериментальными исследованиями и изучением включений минералов. Формирование месторождений завершается безрудной низкотемпературной кварц-кальцитовый стадией минералообразования.

В заключение следует отметить, что сульфиды мышьяка из гидротермальных растворов кристаллизуются в области низких температур, при значительном перепаде давления в гетерогенной среде, в процессе вскипания растворов и интенсивного выделения углекислоты.

Авторы приносят благодарность младшему научному сотруднику ГЕОХИ АН СССР В. Б. Наумову за ценные советы в процессе выполнения настоящей работы.

Литература

- Аверьев В. В. Углистые мышьяковистые Синегорские воды на Южном Сахалине.— Бюл. МОИП, 1957, 32 (3).
- Аверьев В. В. Мышьяковосодержащие подземные воды и их классификация.— В кн.: Сборник статей по вопросам гидрогеологии и инженерной геологии. Изд-во МГУ, 1962.
- Алибегашвили Б. А. Структурно-морфологические типы рудных тел Лухумского месторождения мышьяка.— Сообщения АН Груз. ССР, 1969, 55, № 3.
- Алибегашвили Б. А. Роль структурных факторов и физико-механических свойств вмещающих пород в локализации оруденения на мышьяковом месторождении Лухуми. Тбилиси, 1970.
- Балицкий В. С. О нахождении битумов в ртутных и ртутно-сурьмяных месторождений Северо-Западного Кавказа.— Сов. геология, 1966, № 3.
- Вэй Дю-инь, Сауков А. А. Физико-химические соображения о генезисе сурьмяных месторождений.— Геохимия, 1961, № 6.
- Демчук А. И. Геологический очерк Лухумского месторождения.— Зап. Всеросс. мин. об-ва, 1935, вып. 1.
- Долидзе И. Д. Термобарические условия формирования Лухумского месторождения.— Сообщения АН Груз. ССР, 1973, № 3.
- Ермаков Н. П. Термометрия глубинных процессов рудообразования.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., «Наука», 1965.
- Зауташвили Б. З., Бурджанадзе И. И. Углекислые мышьяковистые воды района западной части южного склона Большого Кавказа.— Тр. Груз. политин-та, 1966, № 9.
- Каложный В. А. Методы и результаты геобарометрии по газовой-жидким включениям.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., «Наука», 1965.
- Киссин И. Г., Пахомов С. И. К геохимии углекислоты в глубоких зонах подземной гидросферы.— Геохимия, 1969, № 4.
- Кучер М. И., Батыртурдаев, Мацапулин В. У. Характеристика газов среды минералообразования осадочного пирита юрских отложений Дагестана.— Геохимия, 1974, № 11.
- Малинин С. Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм.— В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965.
- Наумов В. Б., Малинин С. Д. Новый метод определения давления по газовой-жидким включениям.— Геохимия, 1968, № 4.
- Поярков В. Э. Сурьма и ртуть.— В кн.: Оценка месторождений при поисках и разведке. Вып. 15. М., Гостехиздат, 1955.
- Сауков А. А. Геохимия ртути.— Тр. ГИН АН СССР, 1946, вып. 78. Изд-во АН СССР.
- Сергеева Э. И., Наумов В. Б., Ходаковский И. Л. Условия образования сульфидов мышьяка в гидротермальных месторождениях.— В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971.
- Тугаринов А. И., Наумов В. Б. Зависимость температур декрепитации от состава газовой-жидких включений и от прочности минералов.— Докл. АН СССР, 1970, № 1—3.
- Хитаров Н. И. Проблемы изучения термальных полей Большого и Малого Кавказа.— В кн.: Проблемы геотермии и практического использования тепла земли. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1961.

- Федорчук В. П. Методика поисков и разведка скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. М., «Недра», 1964.
- Флоровская В. Н., Бочарова Г. И., Овчинникова Л. И. Углеродистые вещества в руде Курультыканского полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье).— Геология рудных месторождений, 1966, № 3.
- Флоровская В. Н., Зарайский Г. П., Зезин Р. Б. Кериты и другие соединения углерода Комсомольского месторождения колчеданных руд на Южном Урале.— Докл. АН СССР, 1964, 157, № 5.
- Церцвадзе З. Я. Изучение растворимости реальгара в гидротермах в связи с парагенезисом ртути, сурьмы и мышьяка.— В кн.: Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М., «Наука», 1970.
- Церцвадзе З. Я. Условия формирования и геохимические поисковые признаки ртутных, мышьяковых и сурьмяных месторождений. М., «Недра», 1972.
- Чичинадзе К. И. Металлогения горной Рачи и Сванетии в связи с геологическим строением области. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945.
- Kennedy G. C. Pressure-Volume-Temperature in CO₂ at elevated Temperatures and Pressures.— Amer. I. Sci., 1954, 252.
- Powers S. Notes on minor occurrences of oil, gas and bitumen with igneous and metamorphic Rocks.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1932, 18, 8.
- Takeouchi S., Kennedy G. C. The Solubility of carbon dioxide in NaCl Solutions at high temperatures and pressures.— Amer. I. Sci., 1965, 263, N 5.
- Weissberg B. G. et al., Solubility of orpiment (As₂S₃) in Na₂S—H₂O at 50—200° C and 100—1500 bars, with geological application.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, 30.

В. П. Федорчук

Геохимические особенности телетермальных месторождений

Одной из наиболее отличительных черт телетермальных месторождений, как известно, считается крайняя простота вещественного состава (Смирнов, 1969). Действительно, в стратиформных залежах свинцово-цинковых руд ведущую роль играют только галенит и сфалерит, а из жильных — карбонаты. Для согласных тел ртутных месторождений, контролирующихся структурами экранирования и внутрiformационного расслоения, практически единственным рудным минералом является кинноварь, а для аналогичных сурьмяных и мышьяковых — антимонит в первом случае и реальгар — во втором. Пластовые месторождения флюорита, барита и целестина представлены также только соответствующими мономинеральными скоплениями. Эта минералого-геохимическая особенность телетермальных месторождений объясняется обычно их удаленностью от рудогенерирующих очагов, что подтверждается почти полным отсут-

вием в областях их развития выходов изверженных пород (за исключением иногда даек диабазового порфирита и тел серпентинизированных гипербазитов, имеющих глубинное происхождение).

В своих основополагающих работах по геохимии ртути А. А. Сауков (1946, 1963; Сауков и др., 1972) исходил из представления о практически монометальном характере основной массы месторождений этого металла. Поэтому главное внимание он уделил изучению геохимической истории ртути как ведущего компонента руд. Элементы-спутники рассмотрены им на примере Минералов сурьмы, мышьяка и фтора — типоморфных лишь для Хайдарканского и Чаувайского месторождений (Средняя Азия). При этом А. А. Сауков впервые обратил внимание на наличие в киновари таких экзотических элементов-примесей, как, например, олово. Ртуть, по мнению А. А. Саукова, поступала из глубинных очагов в составе гидротермальных слабощелочных растворов. Одним из факторов, способствовавших осаждению ртутных соединений, выступали, по его мнению, приповерхностные воды, обогащенные свободным кислородом. В последних работах А. А. Сауков (1963 и др.), сохраняя свои позиции в отношении глубинности источника рудного вещества ртутных месторождений, развивал представления о возможности более широкого участия в процессе рудообразования вадозовых вод глубокой циркуляции применительно к большому кругу телетермальных месторождений.

О типах телетермальных месторождений

Независимо от представлений об источнике рудного вещества и агентов его переноса (поступление из глубинных рудогенерирующих очагов, отложение в процессе седиментации, мобилизация из вмещающих пород, регенерация) сейчас можно считать твердо установленным, что в образовании телетермальных месторождений принимали участие относительно низкотемпературные (250—50° С), слабоконцентрированные, близкие к нейтральным водные растворы. Этот вывод подтверждается как экспериментальными данными, так и, особенно, результатами изучения газово-жидких включений в рудных и жильных минералах ряда месторождений ртути, сурьмы, свинца и цинка и др. (Ермаков, 1950; Грушкин, 1954; Манучарянц и др., 1970; Церцвадзе, 1972; Труфанов, 1974). В отношении же давления, существовавшего в момент рудообразования, данные более противоречивы. Можно выделить телетермальные месторождения, формировавшиеся в условиях разгрузки и образовавшиеся в закрытых системах, в которых поддерживалось статическое давление, достигавшее нескольких тысяч атмосфер.

Одним из ведущих факторов, определяющих условия локализации телетермального оруденения, является, по нашему мне-

нию, направление движения, а следовательно, и скорость циркуляции рудогенерирующих растворов. На основании этого признака все телетермальные месторождения делятся на две резко различные в структурно-морфогенетическом отношении группы: 1) жильные и жилообразные месторождения секущего типа, сформированные восходящими растворами, двигавшимися с достаточно высокой скоростью вдоль зон крутопадающих разломов и систем сопряженных с ними трещин и достигавшими, как правило, непосредственно дневной поверхности, и 2) пластовые и пластообразные месторождения согласного типа, образованные при участии растворов, замедленно циркулировавших вдоль пластов литологически благоприятных пород в направлении, близком к горизонтальному, без непосредственного выхода на дневную поверхность. Непременным условием как в том, так и другом случае является однородность и сравнительная химическая инертность рудовмещающих и подстилающих пород, чем предопределяется стабильность среды рудолокализации и состава рудогенерирующих растворов.

В первой группе, в зависимости от особенностей разреза толщи рудовмещающих пород, выделяются три подгруппы телетермальных месторождений: а) сложные жилы, гнезда и крутопадающие минерализованные зоны дробления в известняках и доломитах; б) относительно более выдержанные системы крутопадающих жил в толщах однородных пород алюмосиликатного состава — гнейсах, глинистых сланцах и др.; в) зоны минерализации вдоль глубинных крутопадающих разломов в терригенно-эффузивных толщах, преимущественно в экзоконтактовых зонах прорывающих их тел серпентинизированных гипербазитов.

Наиболее типичными представителями первой подгруппы являются ртутные месторождения Бирксу, Алтыаул, Сымап-Адыракоу, а также свинцово-цинковые месторождения хребта Кугитангтау в Средней Азии и др. Для них характерна массовая гидротермальная проработка рудовмещающих известняков и доломитов, выразившаяся в развитии зон осветления, обусловленного полной или частичной перекристаллизацией пород и перераспределением органики под воздействием низкотемпературных гидротерм, пропитывавших весь объем трещиноватых блоков. Оруденение рассредоточено в виде гнезд, линз, режек жил, тяготеющих к зонам максимального дробления. Суммарный вертикальный размах рудоотложения для ртутных месторождений описываемой подгруппы исчисляется в ряде случаев тысячами метров. Это — максимальная цифра для телетермальных месторождений вообще.

Месторождения второй подгруппы представлены жильными телами, выполняющими открытые полости сколовых и разрывных трещин, а также развивающимися вдоль крутопадающих линейных зон дробления, иногда в связи с дайками диабазового порфирита. Они отличаются, как правило, четко выраженными

зальбандами. К этой подгруппе относятся известные полиметаллические месторождения Пшибрамского рудного района в Чехословакии, сурьмяные и золото-сурьмяные месторождения кварц-золото-антимонитовой формации Южной Африки, Центральной Франции и др. Отличительная их особенность — сравнительно слабое проявление окolorудного метасоматоза. Для жильных систем в целом, а также для отдельных рудных жил характерна значительная протяженность на глубину до 1,5—2,0 тыс. м.

К третьей подгруппе относятся ртутные месторождения листовенитового типа, характерными представителями которых являются Нью-Альмаден и Нью-Идрия в США, Чонкой, Чаган-Узун в СССР и др. Ртутное оруденение в них связано с крутопадающими зонами листовенитизации, сформировавшимися в результате биметасоматических реакций (под воздействием растворов, пересыщенных углекислотой) между серпентинизированными гипербазитами и вмещающими их сланцами. Рудные тела, контролирующиеся изгибами контактовой поверхности, имеют обычно форму крутопадающих столбов. Протяженность их на глубину достигает иногда 1,0—1,5 тыс. м.

Вторая группа телетермальных месторождений, сформированных при участии растворов, замедленно циркулировавших под большим давлением вдоль полого залегающих рудоконтролирующих и рудолокализирующих структур, объединяет месторождения трех подгрупп: а) месторождения пластового типа, представленные выдержанными внутрiformационными залежами, приуроченными к горизонталитологически благоприятных пород-песчаников в терригенных толщах, глинистых слоистых доломитов в мощных толщах карбонатных пород; б) пластообразные месторождения, контролирующиеся структурами внутрiformационного расслоения, развивающимися в горизонтах слоистых глинистых доломитов в местах изгиба полого залегающих рудовмещающих толщ; в) плащеобразные залежи, контролирующиеся структурами экранирования и формирующиеся в сводовых частях антиклиналей непосредственно в зоне контакта известняков и перекрывающих их сланцев.

К первой подгруппе относятся стратиформные месторождения свинца и цинка (Миргалимсай в СССР, Миссисипи-Миссури в США, Бу Бекир — Эль Абед в Марокко и Алжире и др.), а также, возможно, меди (медистые песчаники Джекказгана в СССР и др.). Близкими по морфологическим особенностям рудных тел, но гораздо более скромными по масштабам, являются некоторые месторождения флюорита (Аурахмат в Средней Азии) и, не исключена возможность, — целестина (Средняя Азия и Казахстан, Северный Кавказ). Это — одни из самых низкотемпературных (обычно порядка 150—50°С) образований, характеризующихся исключительно четко выраженным литологическим и даже иногда палеогеографическим контролем рудо-

локализации. Но, тем не менее, для большинства месторождений описываемой подгруппы устанавливается структурная и генетическая связь пластовых залежей с секущими телами, развитыми обычно в периферических частях рудных полей. Площадь их распространения, как правило, весьма значительна, измеряется многими десятками и сотнями квадратных километров (особенно для медистых песчаников). Околорудные изменения проявлены слабо.

Типичными представителями второй подгруппы являются ртутные месторождения Ваньшаня (Южный Китай) и Левосакынджинского рудного района в Якутии, а также некоторые залежи полиметаллических руд, выявленные в пределах упомянутых выше месторождений первой подгруппы. Возможно, что к этому же типу относятся внутриформационные залежи отдельных месторождений сурьмы (Айн-Керма в Северном Алжире). В структурно-морфологическом отношении это — многоярусные линзообразные залежи, расположенные внутри пачек и горизонтов глинистых тонкослоистых доломитов и связанные с зонами расслоения. Последние возникают обычно в результате реализации напряжений при сравнительно небольших (до нескольких десятков градусов) изгибах рудовмещающей толщи по падению и простиранию. Приуроченность оруденения только к горизонтам доломитов объясняется относительно большей химической инертностью последних по сравнению с аналогичными по физико-механическим свойствам известняками. Этим предопределяется длительность существования в приоткрытом состоянии трещин расслоения в доломитах и, следовательно, возможность весьма продолжительной циркуляции вдоль них рудогенерирующих растворов. Данное обстоятельство обуславливает формирование мощных зон околорудного изменения рудовмещающих пород — с образованием выдержанных горизонтов так называемых полосчатых (зебровидных, или рябчиковых) мраморов. Гидротермальному осветлению в той или иной степени подвергается при этом почти вся толща рудовмещающих карбонатных пород, а ореолы рассеяния ртути и других гипогенных элементов-индикаторов распространяются еще шире, захватывая как перекрывающие, так и подстилающие сланцы. Вертикальный размах рудоотложения достигает иногда 1,5—2,0 тыс. м, а число литологически благоприятных горизонтов с телотермальным оруденением в разрезе рудовмещающей толщи 10—20. Протяженность минерализованных зон внутриформационного расслоения исчисляется десятками километров.

Месторождения третьей подгруппы развиты в пределах Средней Азии, на Балканах, в юго-восточной Азии и в ряде других ртутно-сурьмяных рудных провинций. К ним принадлежат известные месторождения джаспероидного типа: сурьмяные (Сигуаньшань в Китае, Заяче-Костайник в Югославии,

Кадамджай и другие в СССР), ртутные (Хайдаркан и Чаувай в Средней Азии), а также некоторые мышьяковые (Алдан) и флюоритовые (Средняя Азия). Характерной их чертой является приуроченность оруденения к выдержанным плащеобразным залежам джаспероидов, образующимся в результате почти полного метасоматического замещения кремнеземом отдельных горизонтов известняков под перекрывающими сланцами, но с сохранением структурно-текстурных особенностей исходных пород. Главный фактор рудоотложения — экранирование рудоносных растворов полупроницаемыми глинистыми породами. Это предопределяет формирование не только мощных зон околорудного изменения вмещающих пород, но и образование обширных ореолов гипогенного рассеяния ведущих элементов-индикаторов, особенно ртути и мышьяка. Площадь рудных полей месторождений джаспероидного типа достигает значительных размеров до 30×5 км, при вертикальном размахе рудоотложения 1,0—1,5 тыс. м.

О признаках минералого-геохимической зональности телетермальных месторождений

Несмотря на отмечавшуюся выше исключительную выдержанность телетермального оруденения, в распределении рудной минерализации в пределах как отдельных месторождений, так и, особенно, рудных полей и зон устанавливается достаточно четко выраженная минералого-геохимическая зональность.

В масштабах рудоносных зон и поясов проявляется горизонтальная продольная и поперечная зональность. Первая выражается в том, что в центральных частях рудоносных зон, в непосредственной связи с рудоконтролирующими разломами, расположены наиболее высокотемпературные месторождения комплексных руд (например, ртутно-сурьмяно-мышьяково-флюоритовых, как в Южной Фергане), а на флангах — вдоль тех же рудоконтролирующих разломов — более низкотемпературные монометалльные рудопроявления (в приводившемся выше примере — ртутные). Поперечная зональность характеризуется последовательной, но еще более резко проявляющейся сменой различного оруденения (в Южно-Ферганском поясе, например, на протяжении всего лишь 20—30 км), вкрест простирания рудоносных структур выделяются семь обособленных рудоносных зон — кулис: редкометалльная с ртутью, ртутная, ртутно-сурьмяно-мышьяково-флюоритовая, ртутная, сурьмяная, ртутная, полиметаллическая с ртутью. Каждая из перечисленных зон несет следы воздействия соседствующих рудных кулис — в виде специфического набора характерных для них элементов-примесей, устанавливаемых в рудах и минералах. Вертикальная зональность относительно более резко проявляется в рудоносных структурах, связанных с зонами активизации, развиваю-

щимися в платформенных областях (Юго-Восточная Азия). Здесь в полого залегающих карбонатно-терригенных толщах верхнего структурного яруса зачастую отмечается смена (снизу вверх) вольфрамово-мышьяково- (в виде арсенопирита) -медного оруденения ртутно-сурьмяным, затем ртутным и ртутно-полиметаллически-баритовым и, наконец, снова мышьяковым (но уже в виде реальгара и аурипигмента).

В масштабах месторождений и рудных полей зональность проявлена менее отчетливо. Она устанавливается обычно лишь в итоге детальных минералого-геохимических исследований. Только в редких случаях при этом удается доказать факт собственно вертикальной зональности: по наличию, например, на глубоких горизонтах ртутных месторождений единичной вкрапленности шеелита (Хайдаркан), а в сурьмяных — достаточно крупных гнезд этого минерала (Кадамжай), по снижению с глубиной содержания ртути в блеклых рудах (Пшибрам), по смене реальгарово-аурипигментовой минерализации арсенопиритовой (Кончоч) и т. д. Более четко устанавливается объемная зональность: наличие своеобразных центров формирования месторождений. Этому понятию соответствует представление о так называемых рудных отдушинах — участках рудоконтролирующих глубинных разломов, вдоль которых поступали наиболее мощные струи рудоносных растворов. Эти отдушины фиксируются по необычно пестрому набору минеральных комплексов и не менее широкой гамме элементов-примесей в рудных и жильных минералах. Так, например, по данным В. А. Атанасова (1972 г.), на стратиформном свинцово-цинковом месторождении Седмочисленицы в Северной Болгарии вдоль зоны рудоконтролирующего разлома, к которому приурочены раздувы внутриформационных залежей биметалльных (свинцово-цинковых) руд, установлены повышенные концентрации редких для этого типа месторождений медных минералов, а в последних — мелкие выделения ряда еще более редких минералов сурьмы, серебра и других — вплоть до обнаруженного только на Седмочисленицах серебро-ртутного минерала — балканита. Аналогичная картина наблюдается и на ртутно-сурьмяно-мышьяково-флюоритовом месторождении Хайдаркан в Средней Азии. Здесь вблизи зоны рудоконтролирующего Ишметауского разлома В. П. Мичкаревым, Т. С. Тимофеевой, В. Ю. Волгиным, В. И. Степановым, В. С. Ивановым, В. С. Груздевым и другими был выявлен ряд исключительно редко встречающихся минеральных видов: от комплексных сульфидов ртути и сурьмы (ливингстонит), сурьмы и мышьяка (гетчелит), ртути и таллия (галхаит), ртути и селена (тиманнит) — до лишь на этом месторождении встреченного сульфида ртути и олова (хайдарканит).

Перечисленные выше минералы, равно как и аналогичные образования на других месторождениях телетермального типа, обязаны своим возникновением как совмещению в пространстве

продуктов различных стадий единого процесса рудоотложения (в силу близости к рудовыводящему каналу), так и последовательному обогащению остаточных порций рудоносных растворов в итоге их диффузии сквозь толщу экранирующих пород. В обоих случаях факт образования скоплений комплексных минералов с компонентами, не характерными для основной массы руд данного телетермального месторождения, свидетельствует о поступлении рудоносных растворов из какого-то единого, надо полагать глубинного, рудогенерирующего очага.

О роли агентов переноса в формировании телетермальных месторождений

Для телетермальных месторождений первой группы, связанных с зонами крутопадающих разломов, характер агентов переноса установлен достаточно убедительно на основании данных гомогенизации газовой-жидких включений в рудных и, особенно, жильных минералах: гидротермальные растворы глубинного происхождения. Это подтверждается приведенными выше материалами о зональном характере размещения рудной минерализации в пределах отдельных месторождений: вокруг определенных центров формирования. Телетермальные рудные поля отличаются, как правило, весьма значительными размерами — до многих десятков и даже сотен квадратных километров, при отношении длины к ширине, колеблющемся обычно от 5:1 до 20:1. Простые графические построения показывают, что при таких размерах рудных полей и при наличии только одной (редко двух-трех) рудной отдушины рудогенерирующий очаг можно «поместить» на глубине, никак не меньшей двойного-тройного значения вертикального размаха рудоотложения, т. е. порядка 10 км и более.

Что касается месторождений второй группы, формирующихся при участии растворов, замедленно циркулировавших вдоль иологих зон расслоения, экранирующих структур или же пластов литологически благоприятных (проницаемых) пород, то здесь столь определенного вывода сделать нельзя. Наблюдения над особенностями морфологии, внутреннего строения и, особенно, геолого-тектонической позиции стратиформных и стратиформноподобных залежей ряда свинцово-цинковых (Средняя Азия и Казахстан, Северная Африка, Балканы) и ртутно-сурьмяных (Средняя Азия, Донбасс, Восточная Сибирь, Юго-Восточная Азия, Северная Африка) месторождений позволяют прийти к выводу, что образование многих из них могло происходить в условиях обширных палеоартезианских высоконапорных бассейнов. Рудные компоненты, поступавшие в такие бассейны с ювенильными растворами, диффундировали с весьма малой скоростью к краевым их частям, где в зоне смешения с поверхностными водами, обогащенными свободным кислоро-

дом, и происходило формирование стратиформноподобных залежей. О правомерности существования подобного рода модели образования отдельных типов телетермальных месторождений свидетельствуют данные о характере размещения рудной минерализации в периферических частях крупных прогибов, развивающихся в пределах древних стабильных массивов, таких как, например, зона Высоких Плато в Северной Африке. Здесь намечается четкая разделительная линия между областью распространения типичных стратиформных залежей биметалльных свинцово-цинковых (галенитово-сфалеритовых) руд, связанных с литологически благоприятными горизонтами в пологих — примульдовых частях прогиба, и зонами распространения морфологически более сложно устроенных тел, расположенных на крыльях этого же прогиба.

Эта «разделительная линия» соответствует, по-видимому, нижней границе зоны окисления, существовавшей в период рудообразования: все месторождения выше нее отличаются специфическим вещественным составом: содержат минералы из группы окислов, гидроокислов, сульфатов и других минералов, образующихся при участии свободного кислорода. Так, в периферических частях зоны Высоких Плато известны совершенно необычные по минеральным ассоциациям месторождения сурьмы, представленные гипогенными сенармонтитом (Хамми-мат) и надоритом (Хаммам Н'Байль), месторождения свинца и цинка, главной жильной составляющей которых является барит (Джебель Ишмуль), приповерхностные плащеобразные залежи так называемых каламиновых руд, образовавшихся, вероятно, в результате воздействия гидротермальных растворов (Айн-Арко), месторождения галлуазита с гипогенным скородитом (Дебар) и др.

Аналогичное двухярусное строение региональных структур, контролирующих распределение телетермального оруденения в пределах платформенных областей, характерно для многих рудных провинций. Однако в большинстве случаев окисно-сульфатные руды верхнего яруса уничтожены эрозией, в результате чего удается иногда установить лишь разрозненные фрагменты последнего — в виде травертиновых ртуть-, цинк- и мышьяк-содержащих образований (Юго-Восточная Азия), жил барита, вентерита и целестина (Копетдаг, Кугитанг), железных и сульфатных «шляп» (Копетдаг) и др.

Таким образом, суммируя все изложенное выше, можно видеть, что несмотря на общность телетермальных месторождений, находящую свое выражение в первую очередь в простоте, однородности, выдержанности вещественного состава основной массы руд, геохимические особенности их различны, что объясняется различными условиями рудолокализации. Большая часть рудных компонентов поступает, по-видимому, из глубинных очагов, а жильные составляющие в значительной части

заимствуются из подстилающих и непосредственно рудовмещающих толщ. При этом значительную роль играют метеорные воды глубокой циркуляции — наполнители палеоартезианских бассейнов, по своим термодинамическим показателям приближающиеся к обычным гидротермам, а также приповерхностные воды, обогащенные кислородом. Первые служили разбавителями ювенильных гидротермальных растворов, зачастую весьма концентрированных. Их можно рассматривать в качестве своеобразных проводников-водоводов рудных компонентов к местам рудоотложения. При их участии происходило и выщелачивание подвижных соединений из вмещающих пород, в том числе и анионной составляющей рудных минералов. Воды приповерхностной циркуляции образовали физико-химический барьер, ниже которого отлагались сульфидные минералы, а выше — окисные и сульфатные.

Приведенная схема применима полностью лишь к определенной группе телетермальных месторождений. Она не исключает и других точек зрения на проблему формирования стратиформноподобных месторождений (образование первично седиментационных залежей, мобилизация, регенерирование и пр.). Схема соответствует, по нашему мнению, представлениям А. А. Саукова о механизме образования низкотемпературных месторождений, отраженным в его работах 50—60-х годов.

Литература

- Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Некоторые новые данные по геохимии ртути.— В кн.: Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии. Т. 1. М., «Наука», 1969.
- Грушкин Г. Г. О месте флюорит-ртутно-сурьмяной формации в современных классификациях рудных месторождений.— Труды Ин-та геологии АН Узб. ССР, 1954, вып. 11.
- Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-ние Харьковск. ун-та, 1950.
- Манучарянц Б. О., Наумов В. Б., Ходаковский И. Л. Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути.— Геохимия, 1970, № 11.
- Озерова Н. А. Первичные ореолы рассеяния ртути.— Тр. ИГЕМ, 1962, вып. 72.
- Сауков А. А. Геохимия ртути.— Тр. ИГи АН СССР, 1946, вып. 74.
- Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд-ние Московск. ун-та, 1963.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М., «Наука», 1972.
- Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М., «Наука», 1969.
- Твалчрелидзе Г. А. Рудные провинции мира (Средиземноморский пояс). М., «Недра», 1972.
- Труфанов В. Н. Термодинамические барьеры формирования глубинных минералообразующих флюидов.— В кн.: Тезисы докладов на IV региональном совещании по термобарометрии процессов минералообразования. Ростов-на-Дону, 1974.
- Церцвадзе З. Я. Условия формирования и геохимические поисковые признаки ртутных, мышьяковых и сурьмяных месторождений. М., «Недра», 1972.

В. И. Рехарский, А. А. Розбианская, Ю. Н. Пашков

Некоторые особенности геохимии молибдена и меди в процессе рудообразования

В рудных месторождениях минералы молибдена и меди нередко наблюдаются в тесной ассоциации друг с другом. Вместе с тем основная масса молибденового и медного оруденения парагенетически связана с различными процессами рудообразования. Устанавливаются специфические особенности миграции и концентрации молибдена и меди при образовании главных рудоносных гидротермально-метасоматических формаций, различия физико-химических характеристик молибден- и медьсодержащих минерализующих растворов и особенности перераспределения и выноса молибдена и меди при наложении поздних гидротермально-метасоматических формаций на более ранние. Отмеченные характерные черты в поведении молибдена и меди четко выражены на медно-молибденовых месторождениях.

Рудная минерализация медно-молибденовых месторождений приурочена к интрузивно-вулканическим поясам и локализуется главным образом в изверженных и реже в метаморфических породах. К основным типам оруденения на этих месторождениях относятся магнетит-халькопиритовое, молибденитовое, халькопиритовое и сфалерит-галенитовое. Магнетит-халькопиритовая минерализация сопутствует скарнам (Заварицкий, 1954; Коржинский, 1954; Жариков, Омеляненко, 1965). В значительно меньших масштабах она проявлена в ассоциации с амфибол-кварцевой и другими ранними формациями, развивающимися по изверженным породам. Молибденовая и медная минерализация парагенетически связаны соответственно с полевошпат-кварц-молибденитовой и кварц-серицит-халькопиритовой гидротермально-метасоматическими формациями, которые накладываются на скарны и более ранние формации, характерные для изверженных пород (Рехарский, 1973; Шипулин и др., 1975). Сфалерит-галенитовое оруденение в изверженных породах связано с березитовой и в скарнах — с пропилитовой гидротермально-метасоматическими формациями. Наряду с главными рудными минералами одним из характерных минералов, особенно для ранних формаций, является пирит, а для березитовой — также борнит, блеклые руды и энаргит. Схема последовательности накопления рудных элементов в процессе рудообразования имеет следующий вид:

в изверженных породах

Mo→Cu→Zn и Pb или Fe→Mo→Cu→Zn и Pb;

в скарнах

Fe и Cu→Mo→Cu→Zn и Pb.

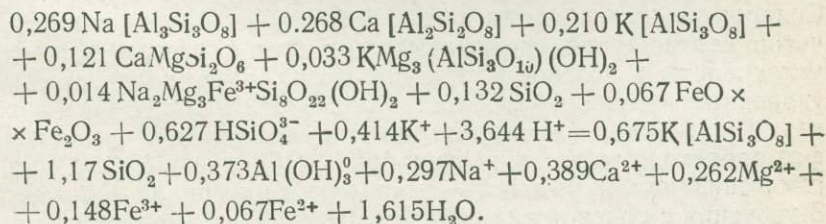
Соотношения между названными типами минерализации находятся в прямой зависимости от масштабов и интенсивности проявления различных гидротермально-метасоматических формаций на рудных месторождениях.

Достаточно полные данные об особенностях поведения молибдена и меди в процессе рудообразования были получены при геохимических исследованиях одного из типичных представителей медно-молибденовых месторождений — месторождения Каджаран, которое детально изучено многими исследователями. Главными рудоносными формациями на этом месторождении является полевошпат-кварц-молибденитовая и кварц-серицит-халькопиритовая. С более поздней — березитовой формацией — ассоциирует непромышленная свинцово-цинковая минерализация.

Физико-химические особенности

молибден- и медьсодержащих рудообразующих растворов

Данные о физико-химических особенностях молибден- и медьсодержащих рудообразующих растворов получены на основе исследования привноса — выноса рудных, петрогенных элементов и редких щелочей в процессе формирования главных рудоносных формаций, изучения газовой-жидких включений в минералах и результатов экспериментальных работ. Особенности поведения петрогенных элементов в процессе образования метасоматитов полевошпат-кварц-молибденитовой формации иллюстрируются молекулярно-объемным расчетом реакции. В этой реакции объемные количества исходных продуктов (монциты) равны объемным количествам конечных продуктов (внутренние зоны полевошпат-кварцевых метасоматитов):



Эта реакция показывает, что полевошпат-кварцевые метасоматиты представляют собой продукт кислотного выщелачивания, при котором происходит вынос оснований на фоне привноса

Таблица 1

Привнос-вынос элементов при формировании ортоклаз-кварцевых и кварц-серпичитовых метасоматитов

Элементы, соединение	Монцититы	Ортоклаз- кварцевые метасомати- ты	Привнос- вынос	Кварц-серпичи- товые метасо- матиты	Привнос- вынос
	г/100 см ³ (C ₀)	г/100 см ³ (C ₁)	C ₁ -C ₀	г/100 см ³ (C ₂)	C ₂ -C ₀
Si	72,45	90,90	+18,45	87,23	+14,78
Ti	1,51	0,10	-1,41	1,22	-0,29
Al	27,57	16,63	-10,94	27,23	-0,34
Fe	11,26	0,39	-10,87	2,22	-9,04
Mn	0,19	0,001	-0,189	0,05	-0,14
Mg	4,20	0,09	-4,11	1,91	-2,29
Ca	10,78	1,39	-9,39	0,30	-10,48
Na	8,82	1,21	-7,61	0,27	-8,55
K	8,92	19,01	+10,09	15,10	+6,18
S	0,13	0,32	+0,19	0,57	+0,44
Cl	0,24	0,25	+0,01	0,35	+0,11
CO ₂	0,19	0,36	+0,17	0,25	+0,06
H ₂ O ⁻	0,76	0,94	+0,18	0,62	-0,14
H ₂ O ⁺	1,85	0,26	-1,59	6,68	+4,83

калия и кремнекислоты. Указанные особенности хорошо согласуются с результатами химических анализов (табл. 1, 2). Привносятся также редкие щелочи — Rb, Li, Cs (табл. 2). Из рудных элементов интенсивно накапливается молибден и в значительно меньшей степени — вольфрам, цинк, медь и олово (табл. 3).

Первичные включения в кварце из внутренних зон полевошпат-кварцевых метасоматитов и кварцевых жил представлены сложными водноуглекислыми включениями. Соотношения объемов различных фаз в них равны $V_{г:ж:р-р}^{CO_2} = 1:2(3):7$. Содержание углекислоты в этих включениях на основании расчетов соотношений сосуществующих фаз с учетом плотности углекислоты в газовой и жидкой фазах и ее количества, растворенных в водной фазе, составляет 9—12 моль.%. При нагревании частичная гомогенизация сосуществующих углекислых фаз происходит в газовую фазу при (+)25—(+)28°С, а полная гомогенизация включений — в жидкую в интервале 290—360°С. Включения с более низким содержанием CO₂ (9 моль.%) гомогенизируются при 290—320°С, а с большим содержанием CO₂ (12 моль.%) при 340—360°С.

Суммарная солевая концентрация, определенная по результатам криометрических замеров, составляет 50—80 г/л. В соот-

Таблица 2

Ряды миграции петрогенных элементов и редких щелочей при образовании метасоматитов рудоносных формаций

Метасоматиты	Элементы										
	привнесенные					вынесенные					
Полевошпат-кварцевые	$\frac{Rb}{2,41}$	$\frac{K}{2,13}$	$\frac{Li}{1,68}$	$\frac{Cs}{1,33}$	$\frac{Si}{1,25}$	$\frac{Al}{0,60}$	$\frac{Na}{0,13}$	$\frac{Ca}{0,12}$	$\frac{Fe}{0,03}$	$\frac{Mg}{0,02}$	$\frac{Mn}{0,01}$
Кварц-серицитовые	$\frac{Rb}{2,57}$	$\frac{K}{1,69}$	$\frac{Cs}{1,66}$	$\frac{Li}{1,63}$	$\frac{Si}{1,20}$	$\frac{Al}{0,98}$	$\frac{Mg}{0,45}$	$\frac{Mn}{0,26}$	$\frac{Fe}{0,19}$	$\frac{Na}{0,03}$	$\frac{Ca}{0,02}$

Примечание. В знаменателе указана величина коэффициента привноса-выноса элемента ($K_{пв}$), представляющего собой отношение содержания элемента во внутренних зонах метасоматитов к его содержанию в неизмененных монцонитах.

Таблица 3

Ряды миграции рудных и малых элементов при образовании метасоматитов рудоносных формаций

Метасоматиты	Элементы									Число проб
	привнесенные					вынесенные				
Полевошпат - кварцевые	$\frac{Mo}{38,6}$	$\frac{W}{6,00}$	$\frac{Zn}{1,79}$	$\frac{Cu}{1,21}$	$\frac{Sn}{1,13}$	$\frac{Pb}{0,91}$	$\frac{Cr}{0,39}$	$\frac{Ni}{0,35}$	$\frac{Co}{0,14}$	11
Кварц-серицитовые	$\frac{Cu}{15,6}$	$\frac{Mo}{11,2}$	$\frac{W}{9,80}$	$\frac{Zn}{2,20}$	$\frac{Sn}{1,98}$	$\frac{Pb}{0,83}$	$\frac{Ni}{0,56}$	$\frac{Cr}{0,54}$	$\frac{Co}{0,28}$	14

Примечание. В знаменателе указана величина коэффициента привноса-выноса элемента ($K_{пв}$), представляющего собой отношение содержания элемента во внутренних зонах метасоматитов к его содержанию в неизмененных монцонитах.

ветствии с данными по системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ (Wiebe, 1941; Ellis, Golding, 1963; Takenouchi, Kennedy, 1964) и с учетом эффекта высаливания (Takenouchi, Kennedy, 1965) для одно-нормального раствора NaCl давления при температуре гомогенизации включений составляют ($290-360^\circ\text{C}$) около 800 бар. Температура и давление должны быть близки к истинным температуре и давлению минералообразования, поскольку количество углекислоты, растворенное в водной фазе (9 и 12 моль. %), отвечает предельному ее насыщению при температурах 300 и 350°C соответственно и давлению ~ 800 бар. Величина рН, установленная при обсчете реакций гидролиза CO_2 для температуры 320°C , $< 5,9$. Это позволяет считать, что реакция молибденсодержащих рудообразующих растворов была близнеутральной.

Процесс образования метасоматитов кварц-серицит-халькопиритовой формации представляет собой процесс кислотного выщелачивания и гидратации в соответствии с реакцией, рассчитанной с учетом равенства объемов исходных и конечных продуктов: $(0,269\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] + 0,268\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] + 0,210\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] + 0,121\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 0,033\text{KMg}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 0,014\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 0,132\text{SiO}_2 + 0,067\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,734\text{SiO}_4^{4-} + 0,106\text{K}^+ + 2,926\text{H}_2\text{O} = 0,349\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2,245\text{SiO}_2 + 0,297\text{Na}^+ + 0,389\text{Ca}^{2+} + 0,383\text{Mg}^{2+} + 0,148\text{Fe}^{3+} + 0,067\text{Fe}^{2+} + 5,249\text{OH}^-$. Выносятся магний, марганец, железо, кальций и натрий, инертен алюминий, привносятся кремнекислота и редкие щелочи Rb, Li, Cs (см. табл. 1, 2). Из рудных элементов интенсивно накапливается медь; увеличивается содержание молибдена, вольфрама, цинка и олова (см. табл. 3). Обогащение метасоматитов молибденом и привнос калия заметно меньше по сравнению с полевошпат-кварцевыми метасоматитами, что подчеркивает тесную связь поведения молибдена с поведением калия.

Первичные газовой-жидкие включения в кварце из внутренних зон кварц-серицитовых метасоматитов и кварцевых жил характеризуются присутствием минералов-узников, представленных галитом и сильвином. Эти фазы идентифицируются по оптическим свойствам (N галита $1,544 \pm 0,005$, N сильвина $1,490 \pm 0,005$), формам выделения и особенностям их поведения при нагревании включений. Сильвин растворяется полностью при $80-120^\circ\text{C}$, а галит выше $180-200^\circ\text{C}$. В отдельных случаях полное растворение галита отмечается выше температуры исчезновения газовой фазы ($190-280^\circ\text{C}$). В соответствии с экспериментальными данными (Справочник..., 1970) суммарная концентрация NaCl и KCl в растворе при условии их взаимного насыщения (120°C) около 600 г/л. В момент полного растворения галита при температуре 240°C после исчезновения газовой фазы при 220°C давление во включении согласно $P-T-X$ зависимости для растворов с суммарной концентрацией NaCl , KCl составит 800—850 бар. О величине рН растворов можно

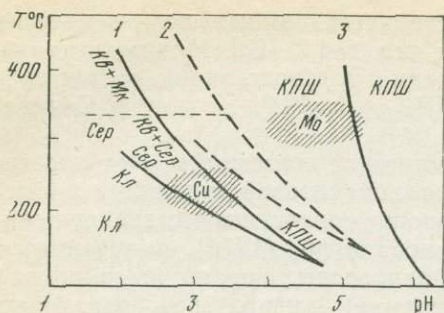
судить на основе экспериментальных данных по осаждению меди из хлоридных растворов: она $>4,2-6,2$. Минимальная — критическая — концентрация меди в растворе определяется произведением растворимости $\lg \text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 19,7$ (Кольтоф, Сендэл, 1948).

Установленные физико-химические параметры рудоносных растворов полевошпат-кварц-молибденитовой и кварц-серицит-халькопиритовой формаций хорошо согласуются с экспериментальными данными И. П. Иванова и др. (1974), полученными в результате исследования равновесных реакций: калиевый полевошпат = мусковит (серицит) + кварц при различных температурах, отношениях KCl/HCl и давлении 1000 бар (фиг. 1).

*Поведение молибдена и меди
при последовательном наложении
поздних формаций на более ранние*

В процессе наложения на полевошпат-кварц-молибденитовую формацию кварц-серицит-халькопиритовой отмечается интенсивное замещение полевого шпата кварцем, серицитом и перекристаллизация кварца кварц-молибденитовых жил и прожилков. В ряде случаев наблюдается корродированный пирит и реже молибденит, пустоты в которых выполнены кварцем или агрегатами серицита и кварца. В жилах, прожилках и агрегатах метасоматических минералов полевошпат-кварц-молибденитовой формации выделения молибденита находятся в виде четко ограненных кристаллов, пластинок и отдельных зерен или их скоплений. Для кварц-серицитовой формации характерны мелкие неправильной формы вкрапления молибденита. Участки, где развиты одновременно гидротермально-метасоматические образования полевошпат-кварц-молибденитовой и кварц-серицит-халькопиритовой формаций, обогащены медью и иногда обеднены молибденом по сравнению с участками распространения только одной полевошпат-кварц-молибденитовой формации.

При наложении на полевошпат-кварц-молибденитовую и кварц-серицит-халькопиритовую формации березитовой формации, к которой отнесены и кварц-адуляр-карбонатные метасоматиты, наблюдается цементирование обломков кварц-молибденитовых и кварц-халькопиритовых жил агрегатами, сложенными карбонатом, кварцем, серицитом и адуляром. Обломки корродированы. Особенно интенсивно корродированы ортоклаз, кварц, молибденит и халькопирит, заключенные в агрегатах метасоматических минералов, сложенных анкеритом, адуляром и кварцем (фиг. 2). Кварц при этом в значительной степени перекристаллизован. Участки развития полевошпат-кварц-молибденитовой и кварц-серицит-халькопиритовой формаций, на которые нало-



Фиг. 1. Схематическая диаграмма равновесных реакций

Калиевый полевой шпат (КПШ)-мусковит (Мк) или серицит (Сер) + кварц (Кв) в координатах рН — $T^{\circ}C$ при $a_{K^+} = -1,0$ и $a_{K^+} = -0,1$ моль/л (соответственно кривые 1 и 2) (по И. П. Иванову и др., 1974); 3 — кривая нейтральной реакции H_2O ; Мо и Сu (заштриховано) — параметры молибден- и медьсодержащих растворов

жены гидротермально-метасоматические образования березитовой формации, значительно обеднены молибденом и медью.

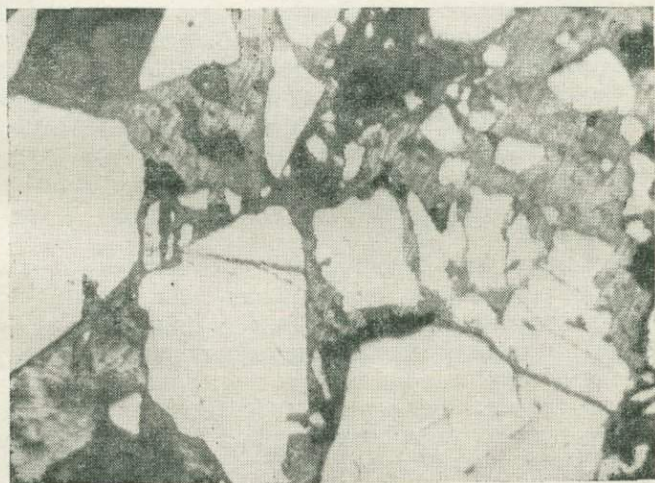
Для выявления особенностей распределения и изменения микровключений молибденита и халькопирита непосредственно в жильных и метасоматических минералах, подвергшихся замещению при наложении поздних минеральных ассоциаций на ранние, выполнены детальные микроскопические и рентгено-спектральные исследования (Рехарский, Тронева, 1975). Были изучены образцы вмещающих пород, разновозрастных метасоматитов, жил и руд. Чувствительность определения молибдена, меди и серы на микрозонде MS-46 фирмы «Самеса» составляла 0,01 вес. %.

В породообразующих минералах вмещающих пород включений молибденита и халькопирита не обнаружено. Выделения молибденита широко распространены преимущественно в ортоклазе и кварце, слагающих внутренние зоны метасоматитов и прожилки полевошпат-кварц-молибденитовой формации. Халькопирит диагностирован главным образом в минералах кварц-серицитовой формации: в кварце и сериците, характерных для жил, прожилков и внутренних зон метасоматитов, и в хлорите — одном из типичных минералов внешних зон метасоматической колонки. Кроме того, вкрапления молибденита и халькопирита установлены в реликтах перечисленных выше минералов, заключенных в агрегатах метасоматических минералов березитовой формации.

Молибденит в главных метасоматических и жильных минералах полевошпат-кварц-молибденитовой формации — кварце и ортоклазе — наблюдается в виде микроскопических кристаллов, табличек и изометричных выделений, выполняет трещины и пустоты между зернами этих минералов. Иногда молибденит в ассоциации с кварцем залечивает трещины и цементирует частично корродированные зерна пирита (фиг. 3). В единичных случаях молибденит образует сростки с метасоматическим биотитом. Изредка совместно с молибденитом встречается халькопирит. Он постоянно ассоциирует с мелкозернистым кварцем и преимущественно приурочивается к трещинам, которыми раз-



Фиг. 2. Реликты молибденита (черное) и кварца (серое) в кварц-адуляр-карбонатных метасоматитах (белое). Штуф полированный, натур. вел.



Фиг. 3. Частично корродированные зерна пирита (белое) сцементированы молибденитом (светло-серое) и кварцем (черное). Шлиф полированный, увел. 165, без анализатора

биты зерна жильного ортоклаза и кварца. В участках развития в ортоклазе карбоната молибденит и халькопирит не обнаружены. Халькопирит образует густую вкрапленность в главных метасоматических и жильных минералах кварц-серицитовой формации — кварце, сериците и хлорите. Выделения халькопирита преимущественно расположены между зернами кварца и серицита и иногда непосредственно в зернах кварца. Изредка совместно с халькопиритом встречаются единичные неправильной формы зерна молибденита. В хлорите диагностируется тонкораспыленный халькопирит. Он широко развит в неизменном хлорите и в значительно меньшем количестве отмечается в измененном хлорите, который замещается карбонатом.

В агрегатах, сложенных метасоматическими минералами березитовой формации — анкеритом, адуляром и кварцем, — молибденит и халькопирит приурочиваются к реликтам ортоклаза, серицита и ассоциирующегося с ними кварца. Реже молибденит и халькопирит наблюдаются в мономинеральных полях анкерита. Здесь включения молибденита и халькопирита имеют неправильную форму и покрыты кавернами. В непосредственной близости около молибденита и халькопирита рентгеноспектральным анализом, наряду с кальцием, железом и магнием, определяются элементы, характерные для метасоматических и жильных минералов рудоносных формаций, — калий, алюминий и кремний. В кристаллах анкерита, адуляра и ассоциирующегося с ними кварца иногда встречаются единичные микроскопические выделения халькопирита и не обнаружен молибденит. Следовательно, при наложении кварц-серицит-халькопиритовой формации на полевошпат-кварц-молибденитовую в минерализованных зонах происходило главным образом перераспределение молибдена, а при замещении минеральных ассоциаций рудоносных формаций минеральными ассоциациями более поздней березитовой формации — существенное уменьшение в рудных телах содержания молибдена и меди.

О миграционной способности молибдена и меди

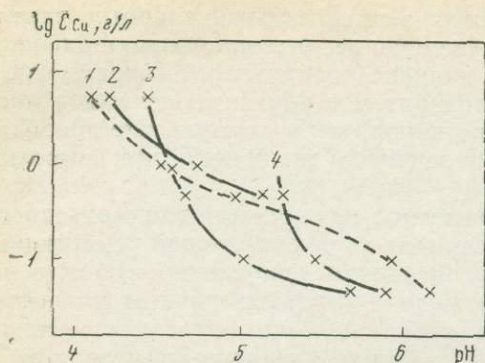
Для установленных нами физико-химических параметров молибденсодержащих растворов полевошпат-кварц-молибденитовой формации вероятными формами переноса молибдена могут служить молибдатные и тиомолибдатные комплексы, соответственно при низком и высоком содержании сульфидных форм серы. С повышением кислотности устойчивость молибдена в сероводородных растворах уменьшается. При концентрации молибдена 1,0—0,001 г/л сульфиды молибдена осаждаются при $\text{pH} < 3,5$ и 1,0, соответственно. Из кислых растворов могут осаждаться сульфиды разновалентного молибдена: чем выше кислотность раствора и сильнее восстановитель, тем ниже степень окисления молибдена. Осаждению молибдена способствует

уменьшение отношения между активностями щелочных металлов и слабых оснований, увеличение активности молибдена и сульфидных форм серы и наличие соосадителей — кремнезема и сульфидов железа. Молибденит мог образоваться как в процессе кристаллизации из растворов, так и в результате преобразования сульфидов разновалентного молибдена при высоких температурах.

Физико-химические параметры, полученные для медьсодержащих растворов кварц-серицит-халькопиритовой формации, в настоящее время еще не позволяют однозначно ответить на вопрос о формах переноса меди в гидротермальном процессе. Одной из вероятных форм миграции меди (с учетом высокой концентрации в растворах хлоридов щелочных металлов и кислого характера среды) могли быть хлоридные комплексы меди. При повышенном содержании сероводорода растворы представляли собой сложные системы с участием коллоидных растворов сульфидов меди, которые могли играть большую роль главным образом на заключительных этапах рудообразования. Осаждению сульфидов меди способствовали обогащение растворов электролитами и повышение их щелочности в процессе метасоматизма, а также обменные реакции медьсодержащих растворов с сульфидами железа и молибдена.

Приведенные данные позволяют говорить о различных условиях миграции и концентрации молибдена и меди в главных рудообразующих процессах. Однако это не исключает возможности нахождения (при строго определенных физико-химических параметрах) меди в молибденсодержащих, а молибдена в медьсодержащих минерализующих растворах. Выяснение этих условий, наряду с изучением растворимости природных сульфидов молибдена и меди, имеет важное значение для уточнения представлений о формах переноса, а также понимания особенностей перераспределения и выноса молибдена и меди при наложении поздних гидротермально-метасоматических формаций на более ранние. Молибден с медью образуют ряд молибдатов и сульфомолибдатов меди. Природным молибдатов меди являются линдгрениит — $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_2$, а сульфомолибдатов — кастэниит — CuMo_2S_5 (Schüller, Otteman, 1963; Clark, Siliteo, 1969). Соотношения Cu и Mo в молибдатах меди, образующихся осаждением из растворов при различных pH, колеблются в широких пределах. Это может быть объяснено взаимодействием меди с моно-, пара-, три-, мета- и более сложными комплексными ионами молибдена.

Исследования растворов молибдена и меди, выполненные нами при стандартных температурах, давлении и pH 1—12, показали, что минимальная растворимость осадков молибдатов меди соответствует pH 6. С повышением pH молибден постепенно переходит в раствор, осадок превращается в гидроокись меди. Растворимость молибдатов меди падает с увеличением



Фиг. 4. pH образования гидроксида меди из медьсодержащих растворов (1) и осадков молибдатов меди из медь-, молибденсодержащих растворов при отношениях $\text{Cu}:\text{Mo} = 10:1$ (2), $1:1$ (3) и $1:10$ (4)

отношения $\text{Cu}:\text{Mo}$. Образование молибдатов меди также зависит от отношения Cu и Mo : чем больше это отношение, тем при меньших значениях pH выпадает осадок (фиг. 4). При избытке меди молибден прочно удерживается в осадке. Даже при pH 10 в раствор в этом случае переходит только 40% Mo .

В углекислых щелочах молибдаты меди растворяются с образованием молибдатов и углекислых комплексов меди. В процессе нейтрализации таких растворов HCl при pH 6,8—6,9 выпадает осадок, который при дальнейшем подкислении растворяется при pH 6,2—4,2 в зависимости от соотношения Cu и Mo в молибдатах меди. При содержании меди в растворах менее 0,1 г/л образование осадков молибдатов меди во всех испытываемых растворах (pH 1—12) не наблюдалось. Растворимость прокаленного молибдата меди в воде составляет 0,162 г/л при 20°С и 1,161 г/л при 100°С (Зеликман, Просенкова, 1961). Розенхейм (Rosenheim, 1916) считал возможным образование в растворах комплексного гетерополисоединения молибдена и меди типа $\text{R}_n\text{H}_n[\text{Cu}(\text{MoO}_4)]_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При избытке хлоридов щелочных металлов возможно образование растворимых комплексов молибдена типа K_3MoCl_6 , K_2MoCl_4 , K_2MoOCl_5 , MoO_2Cl_2 , а также хлоридных соединений меди.

Изучение взаимодействия сероводорода с растворами, содержащими одновременно молибден и медь, показало, что при $\text{pH} < 2$ образуются осадки сульфидов этих металлов, а при pH 2—5 — устойчивые коллоидные растворы сульфидов молибдена и меди. Выпадение их в осадок происходит при добавлении электролитов. Осаждение сульфидов меди способствует соосаждению сульфидов молибдена, особенно при высоких содержаниях меди в этих растворах. В области pH 5—11 наряду с коллоидными растворами сульфидов молибдена и меди образуются растворимые тиомолибдатные комплексы. При добавлении электролитов выпадают красно-коричневые осадки, которые, по-видимому, являются сульфомолибдатами меди сложного состава. Наиболее чистые осадки этого типа получены при

pH 7—9. При взаимодействии сернистых щелочей с растворами молибдена и меди, а также с осадками молибдатов меди происходит образование растворимых тиомолибдатных комплексов, основная часть меди осаждается в виде сульфидов.

Интенсивное выщелачивание природных сульфидов молибдена и меди с выносом металлов водными растворами характерно для окислительных условий (Смирнов, 1936; Хитаров, Иванов, 1937; Чухров, 1947; Усатая, 1952; Юхтанов, Леонтьева, 1953; Михайлов, 1962, 1964; Горбунов, 1964; Щербина, 1971; Покалов, Орлов, 1974). При отсутствии свободного кислорода растворимость природных сульфидов молибдена и меди незначительна (Ольшанский, 1957; Мелентьев и др., 1968; Барнс, Чаманский, 1970; Терешина, Феодотьев, 1970). Вместе с тем некоторые факторы могут способствовать в этих условиях существенному переходу молибдена и меди из их сульфидов в минерализующие растворы.

Важная роль в растворении молибденита принадлежит обменным реакциям между минерализующими медьсодержащими растворами и молибденитом. Наши опыты показали, что в кислой среде ионы двухвалентной меди в присутствии молибденита восстанавливаются до металлической меди. При погружении кристаллов молибденита в кислый раствор серноокислой меди образуется пленка металлической меди. В слабокислой — слабощелочной среде выделяется гидроокись меди, которая постепенно преобразуется в сульфид меди. При этом молибден поступает в раствор. Осаждение меди на поверхности молибденита было ранее доказано с помощью радиоактивных индикаторов (Курочкина, Митрофанов, 1962). Особенно большое значение имеют физико-химические свойства минерализующих растворов и время, в течение которого они взаимодействуют с сульфидами молибдена и меди при развитии гидротермального процесса. Исходя из условий образования и растворения искусственных сульфидов молибдена и меди, можно высказать мнение о среде, благоприятной для перехода молибдена и меди из их природных сульфидов в минерализующий раствор. Вероятнее всего, для молибдена такой средой являются калиевые и натриевые щелочные растворы и менее — слабокислые — слабощелочные растворы хлоридов щелочных металлов; для меди — кислые хлоридные и сульфатные растворы, а также калиевые и натриевые щелочные растворы при высоком парциальном давлении углекислоты.

Данные о поведении молибдена и меди в различных физико-химических условиях позволяют говорить о возможности нахождения в молибденсодержащих рудоносных растворах в небольших количествах меди, а в медьсодержащих — молибдена. При наложении на полевошпат-кварц-молибденитовую формацию кварц-серицит-халькопиритовой протекали обменные реакции между медьсодержащими хлоридно-щелочнометалльными рас-

творами и молибденитом. Происходило незначительное растворение молибденита. Перешедший в раствор молибден мог затем частично соосаждаться с сульфидами меди. Минерализующие растворы более поздней березитовой формации, обусловившие образование кварц-серицит-пиритовых, кварц-серицит-карбонатных и кварц-адуляр-карбонатных метасоматитов, имели довольно высокую концентрацию углекислоты и обогащались щелочными металлами при растворении метасоматических минералов рудоносных формаций. Такие растворы были способны растворять как молибденит, так и халькопирит и обеспечить избирательный и совместный вынос молибдена и меди из минерализованных зон.

Выводы

1. Основная масса молибденового и медного оруденения на медно-молибденовых месторождениях парагенетически связана с различными гидротермально-метасоматическими рудоносными формациями. Молибденовое оруденение преимущественно ассоциирует с полевошпат-кварц-молибденитовой формацией; медное — сопутствует скарнам или связано с кварц-серицит-халькопиритовой формацией. Схема последовательной концентрации рудных элементов при развитии оруденения в изверженных породах имеет следующий вид: $Mo \rightarrow Cu \rightarrow Zn$ и Pb или $Fe \rightarrow Mo \rightarrow Cu \rightarrow Zn$ и Pb ; в скарнах Fe и $Cu \rightarrow Mo \rightarrow Cu \rightarrow Zn$ и Pb .

2. Для рудообразующих растворов полевошпат-кварц-молибденитовой формации характерны слабокислая — слабощелочная реакция, повышенное содержание щелочных металлов и углекислоты и температура $360-250^\circ C$. Для рудообразующих растворов кварц-серицит-халькопиритовой формации определены кислая реакция, значительная концентрация хлоридов щелочных металлов и температура $280-190^\circ C$. Вероятными формами переноса молибдена служили молибдатные и тио-молибдатные комплексы; меди — ее сложные хлоридные соединения. Молибденсодержащие рудообразующие растворы могли переносить небольшие количества меди, а медьсодержащие — молибдена.

3. При наложении на полевошпат-кварц-молибденитовую формацию кварц-серицит-халькопиритовой происходило частичное растворение молибденита и перераспределение молибдена. Главную роль при этом играли обменные реакции между медьсодержащими растворами и молибденитом и процессы соосаждения молибдена сульфидами меди. Минерализующие растворы более поздней березитовой формации, характеризующиеся высоким содержанием углекислоты, при обогащении щелочными металлами за счет метасоматических минералов рудоносных формаций обуславливали растворение молибденита и халькопирита и вынос из минерализованных зон молибдена и меди.

Литература

- Барнс Х. Л., Чаманский Г. К. Растворимость и перенос рудных минералов.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970.
- Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956.
- Горбунов Л. В. Окисление молибдена в природных условиях — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1964, № 6.
- Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями.— В кн.: Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов. М., «Недра», 1965.
- Заварицкий А. Н. Скарновые и родственные им месторождения Урала.— В кн.: Минералогия Урала. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Зеликман А. Н., Просенкова Г. Е. О растворимости молибдата кальция, меди, цинка, железа и свинца в воде и разбавленных растворах аммиака.— Журн. неорг. химии, 1961, 6, вып. 1.
- Иванов И. П., Беляевская О. Н., Потехин В. Ю. Уточненная диаграмма равновесий гидролиза и гидратации в открытой мультисистеме $KCl-HCl-Al_2O_3-SiO_2$ при $P=1000$ кг/см³.— Докл. АН СССР, 1974, 219, № 3.
- Казарян А. Г. Об околорудно-измененных породах Каджаранского месторождения.— Изв. АН Арм. ССР. Сер. геол. и географ. наук, 1958, № 6.
- Карамян К. А., Мадаян О. Г. Термометрические исследования жильного кварца и стадийность формирования Каджаранского медномолибденового месторождения.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. Т. 2. М., «Наука», 1968.
- Карамян К. А., Фармазян А. С. О стадиях минерализации Каджаранского медно-молибденового месторождения.— Изв. АН Арм. ССР, 1960, 3, № 3—4.
- Кольтеф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. М., Госгеохимиздат, 1948.
- Коржинский Д. С. Скарновые месторождения Турьинских медных рудников.— В кн.: Минералогия Урала. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Курочкина А. В., Митрофанов С. И. Адсорбция меди и активация молибденита.— Сб. научн. тр. Гинцветмета, 1962, № 19.
- Магакьян И. Г., Мкртчян С. С., Мовсисян С. А., Карамян К. А. Молибден.— В кн.: Геология Армянской ССР. Т. VI. Металлические полезные ископаемые. Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1967.
- Мелентьев Б. Н., Иваненко В. В., Памфилова Л. А. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М., «Наука», 1968.
- Михайлов А. С. Экспериментальное исследование электрохимич. окисления и растворения молибденита.— Геохимия, 1962, № 9.
- Михайлов А. С. Геохимия молибдена в окислительной зоне.— Геохимия, 1964, № 11.
- Мкртчян С. С., Карамян К. А., Аревшатын Т. А. Каджаранское медномолибденовое месторождение. Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1969.
- Мовсисян С. А., Исаенко М. П. Комплексные медно-молибденовые месторождения. М., «Недра», 1974.
- Ольшанский Я. И. Растворение, перенос и отложение халькозина в лабораторном опыте.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 5.
- Покалов В. Т., Орлов В. Г. Поведение молибденита в зоне окисления.— Геохимия, 1974, № 4.
- Рехарский В. И. Геохимия молибдена в эндогенных процессах. М., «Наука», 1973.
- Рехарский В. И., Тронева Н. В. Перераспределение и вынос молибдена и меди на молибденовых и медно-молибденовых месторождениях.— Докл. АН СССР, 1975, 223, № 3.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ, М.—Л., 1936.

Справочник по растворимости, т. III. Л., «Наука», 1970.

Терешина И. А., Феодотьев К. М. Изучение поведения молибдена в сероводородных растворах.— В кн.: Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. М., «Наука», 1970.

Усатая Е. С. Об окислении молибденита в водных растворах.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1952, вып. 81, № 4.

Хитаров Н. И., Иванов Л. А. К геохимии молибдена в условиях окислительной зоны.— Геохим. сб., 1937, № 1.

Чухров Ф. В. Значение выщелачивания молибдена для оценки молибденовых месторождений в Центральном Казахстане.— Сов. геология, 1947, № 14—15.

Шипулин Ф. К., Рехарский В. И., Розбианская А. А., Пашков Ю. Н., Капсамун В. П., Звягинцев Л. И., Ланге Е. К., Канцель А. В., Аветисян Г. Г., Сухоруков Ю. Т. Интрузии, гидротермально-метасоматические формации и медно-молибденное оруденение. М., «Наука», 1975.

Щербина В. В. Геохимия молибдена и вольфрама. М., «Наука», 1971.

Юхтанов Д. М., Леонтьева К. Д. Изучение растворимости молибденита в водных растворах окислителей.— Цветные металлы, 1953, № 3.

Clark A. H., Sillito R. H. Supergene CuMoS_5 (castaingite) Potrerillos, Atacama, Chile.— N. Jahrb. Mineral. 1969. H. 11.

Ellis A. I., Golding R. M. The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions.— Amer. J. Sci., 1963, 261, No 5.

Rosenheim A. Über die Konstitution oder Polymolybdänte, Polywolframate und Polyvanadate.— Z. anorg., allgem. Chem., 1915, 96, H. 2.

Schüller A., Otteman D. Castingin. Ein neues mit Hilfe der Elektronen-Mikrosonde bestimmtes Mineral aus den Mansfelder Ruchen.— N. Jahrb. Mineral, 1963, 100, H. 3.

Takenouchi S., Kennedy Y. C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1965, 263, No 5.

Takenouchi S., Kennedy Y. C. The binary system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ at high temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1964, 262.

Wiebe R. System carbon dioxide—water under pressures.— Chem. Rev., 1941, 29, No 3.

И. В. Мельников

Минералого-геохимические особенности процесса формирования гидротермальных уран-молибденовых месторождений

Геологические, минералогические и геохимические особенности формирования уран-молибденовых месторождений довольно широко освещены в различных работах. Вместе с тем вопросы генезиса месторождений так называемой U—Mo рудной формации продолжают рассматриваться с разных позиций. Так, большинство исследователей считают, что эти месторождения являются гидротермальными. Наряду с этим существуют пред-

ставления о гипергенном происхождении по крайней мере некоторых из них, с чем трудно согласиться. В настоящей статье приведены новые данные по минералогии, U—Mo месторождений, составу газовой-жидких включений в минералах, последовательности развития гидротермального процесса и геохимическим особенностям процесса рудообразования, по-новому освещающие некоторые особенности формирования этих месторождений. Месторождения этого типа обычно приурочены к наложенным мульдам, кальдерам обрушения, заполненным эффузивно-осадочными образованиями, в которых наиболее поздние эффузивные породы представлены липаритами, фельзитами и вулканическими стеклами. Обнаружены также месторождения с продуктивной настуран-иордизитовой парагенетической ассоциацией в метаморфических породах и альбититах. Таким образом, оказалось, что U—Mo месторождения формировались в более разнообразной геологической обстановке, чем это считалось до последнего времени. Возраст месторождений также сильно варьирует: от девонского до третичного. Следует вместе с тем подчеркнуть, что докембрийские месторождения этого типа неизвестны. Все рассматриваемые месторождения относятся к близповерхностным образованиям (глубина формирования 500—1500 м от дневной поверхности). Для них характерно удивительное постоянство минерального состава образований урановорудной стадии минерализации, включающих настуран и иордизит. В отдельных месторождениях настуран и иордизит принадлежат к разным парагенетическим ассоциациям.

Настуран, как и в рудах близповерхностных месторождений других типов, выделяется в виде радиальнолучистых и концентрически-зональных сферолитов, часто срастающихся в корковидные образования. Иногда вместо сферолитов формируются игольчатые или дендритные образования, расположенные, как правило, в массе криптокристаллического агрегата, представленного железистым молибденитом и сульфосолями. Отражательная способность, твердость и кислородный коэффициент настурана, тесно связанные между собой, колеблются в широких пределах $R=18-14\%$, $H=600-500$ кг/мм², $UO_{2,1}-UO_{2,55}$ и более.

Вокруг прожилковых образований во вмещающей породе или самостоятельно (в случае пористой, но не трещиноватой породы) наблюдается тонкая вкрапленность настурана и других урановых минералов, создающая вкрапленный тип оруденения. Настуран во вкрапленных рудах образует мельчайшие выделения, обволакивающие разъеденные вкрапленники раннего пирита или расположенные вместе с другими минералами в виде гнезд в ранее измененной породе. Отражательная способность вкрапленного настурана, как правило, низкая (10—12%), а кислородный коэффициент достигает значений $UO_{2,65}-UO_{2,71}$.

Вместе с настураном во вкрапленном типе оруденения обычно присутствует коффинит и титанаты урана. Для прожилковидных настуран-иордизитовых образований эти минералы мало характерны.

Коффинит изотропизирован (кроме молодых месторождений), имеет красновато-бурый цвет и сильно замещен тонкозернистым агрегатом низкоотражающего настурана. Эти изменения коффинита, по-видимому, обусловлены корпускулярным радиогенным воздействием (α -частиц) урана на кремнекислородную часть минерала, при котором образуется атомарный кислород, окисляющий уран до шестивалентного состояния. Этим, по-видимому, объясняется обнаруженное Б. В. Бродиным и Г. А. Сидоренко (1974) обогащение шестивалентным ураном продуктов изменения коффинита. Не исключено, что низкоотражающий настуран во вкрапленном типе оруденения развивается по коффиниту.

Титанаты урана, характерные для вкрапленного типа оруденения, обычно развиваются по более ранним титановым минералам, являющимся продуктами переработки темноцветных минералов при дорудном метасоматическом изменении пород (Мельников, Берзина, 1973) или образовавшимся самостоятельно в более раннюю стадию гидротермального процесса. Титанаты урана обычно метамиктны и только, после прокалывания обнаруживают кристаллическую решетку браннерита. Они почти или совершенно не содержат тория и редких земель. Приведенные данные свидетельствуют о том, что титан для формирования титанатов урана связывается на месте, и, таким образом, количество выделений титанатов урана зависит от содержания более ранних титановых минералов в породе.

Наибольший интерес среди минералов, входящих в состав парагенезисов настурана, представляет иордизит. Наши исследования с применением методов электронной микроскопии, микродифракции и микрозонда, показали, что так называемый иордизит представляет собой криптокристаллическую смесь, состоящую из переменного количества железистого молибденита, пирита, галенита, сульфосолей As, Sb и Pb. Этот «иордизит» в отдельных случаях содержит до 28% свинца, до 9% железа, 3% сурьмы, 0,5% меди и рассчитывается как смесь минералов из 3 групп простых и сложных сульфидов.

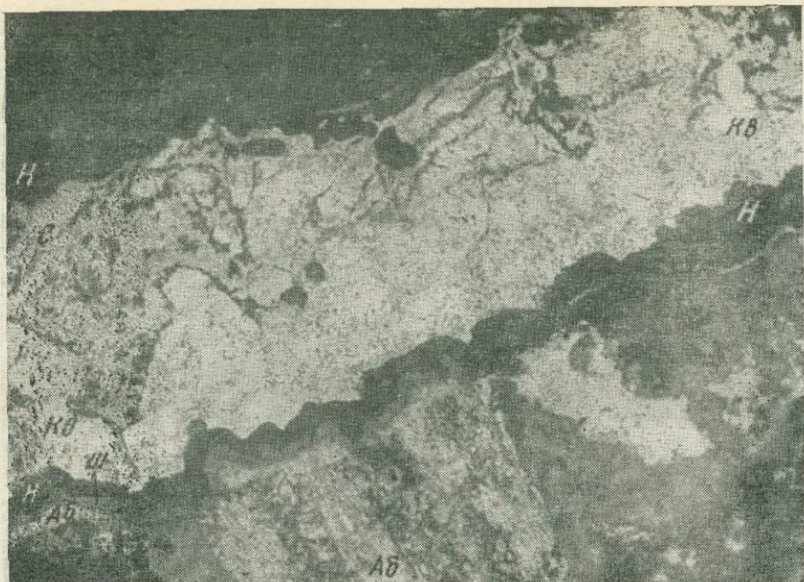
Обычно, когда преобладает железистый молибденит, смесь минералов весьма однородна. Это привело к ошибочному выделению минерала—фемолита, которому приписывалась формула $FeMo_2S_{11}$. Наши исследования так называемого фемолита не подтвердили его существования. Им оказался железистый молибденит, содержащий в своем составе до 6% преимущественно двухвалентного железа.

Результаты изотопного анализа сульфидной серы смеси показали обогащение ее тяжелым изотопом ^{34}S на 5—6‰. Это свиде-

тельствует о том, что сера не является полностью ювенильной, а по крайней мере часть ее является осадочной. Присутствие «осадочной» серы, а также очень тонкокристаллический характер смеси минералов позволяют высказать предположение о формировании этой смеси при быстро меняющихся условиях, которые могли возникать при смещении гидротермальных и вадозовых градиентов в близповерхностных условиях.

В парагенезисе с настураном и «иордизитом» обычно наблюдаются смешаннослойные гидрослюда и кварц. Эти минералы образуют тонкозернистый агрегат, в котором нередко трудно выделить оптически различные фазы. В отдельных случаях в прожилках настуран-иордизитового состава наблюдаются хорошо ограненные кристаллы кварца, нарастающие на стенки трещин и обрастающие «иордизитом» и настураном. Вслед за формированием настуран-«иордизитового» парагенезиса в абсолютном большинстве случаев происходило отложение других парагенетических ассоциаций настурана (как правило, не более двух). В составе этих более поздних парагенезисов наряду с настураном встречаются: железистый хлорит (тюрингит, шамозит, прохлорит) и кальцит (при формировании парагенезисов в породах основного и среднего состава). Кроме того обычны сульфиды: галенит, бурнонит, блеклая руда, реже клейофан.

Железистый хлорит, как правило, избирательно развивается по альбиту, альбитизированному калишпату (фиг. 1), железисто-магнезиально-кальциевым карбонатам (анкериту, паранкериту). Эта пространственная приуроченность более поздних (по сравнению с настуран-иордизитовой) парагенетических ассоциаций настурана, к альбитизированным породам приводила даже к тому, что в ранних работах альбитизация пород считалась околожильным изменением, связанным с формированием парагенезисов настурана. Криптокристаллический железистый молибденит в составе раннего парагенезиса настурана появляется очень часто, особенно в тех случаях, когда парагенезис образуется в сильно измененных породах (березитизированных, аргиллизированных или превращенных в кварц-карбонат-гидрослюдистый агрегат). Пасты, приготовленные из таких измененных пород в смеси с бидистиллатом, после установления в них равновесия показали, что их рН колеблется в пределах значений: 6—6,5. Для слабо измененных пород значения рН паст оказались в пределах 7,7—8,0. Эти данные свидетельствуют о том, что отложение криптокристаллического железистого молибденита должно было происходить в слабокислых условиях. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными и ходом обычного систематического химического анализа на молибден, которые свидетельствуют о том, что для выпадения молибдена из раствора (при любой температуре), независимо от его формы нахождения (тиомолибдатной или молибдатной), необходимо подкисление раствора на фоне повышенной концентрации суль-

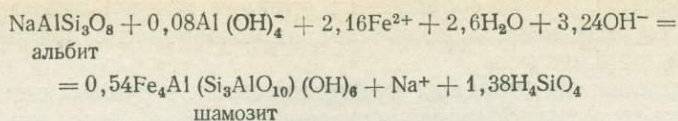


Фиг. 1. Избирательное замещение альбитизированного вкрапленника калишпата (Аб) — шамозитом (Ш) на контакте с настуран-кварц-гидрослюдистым прожилком

Черное (H) — настуран, Kz — кварц, Gc — гидрослюда. О. М — основная масса породы. Прозрачный шлиф. Увел. 70

фидной серы. При этих условиях вначале образуется коллоид MoS_3 , впоследствии переходящий в гель $MoS_3 \cdot nH_2O$. При формировании последнего, если в растворе присутствует железо, происходит соосаждение его в виде $FeS \cdot nH_2O$, который переходит затем в пирит. Вместе с этими компонентами, по-видимому, могут соосаждаться также окислы урана, сульфиды Pb и сульфосоли Pb, As, Sb и Ag, о которых говорилось выше.

По тем же экспериментальным данным следует, что количество осажденного молибдена увеличивается при отложении его из растворов карбоната натрия или калия. Таким образом, можно предполагать, что при формировании «иордизит»-настурановой парагенетической ассоциации были все условия для образования геля сложного состава. При последующей слабой (в условиях температур, не превышающих $200^\circ C$) раскristаллизации геля в связи с его хемотрением происходило обособление самостоятельных минералов: молибденита, галенита, пирита, сульфосолей сложного состава и нередко настурана. Отложение поздней парагенетической ассоциации настурана, как показывает расчет реакции замещения альбита хлоритом (шамозитом), произведенный по методу равных объемов:



происходило при подкислении (нейтрализации) растворов в результате связывания OH-групп в хлорите. Это несомненно свидетельствует о щелочном (или слабощелочном) характере растворов, из которых отлагался настуран более поздних генераций. Таким образом, для отложения всех парагенезисов настурана характерно влияние подкисления растворов. Необходимо подчеркнуть также, что формирование настурана происходит в тот момент процесса минералообразования, когда из растворов отлагаются сульфосоли.

Количество сульфидов в составе более поздних парагенезисов настурана отчетливо зависит от содержания более ранних сульфидов, на которые накладываются настурансодержащие образования. При этом наложении ранние сульфиды замещаются (часто псевдоморфно) сульфидами, сингенетичными настурану. Нередко эти же ранние сульфиды замещаются и другими минералами, выделяющимися совместно с настураном (хлоритом, кальцитом).

При формировании более раннего парагенезиса (настуран-«иордизитового») количество «иордизита» иногда отчетливо зависит от содержания более ранних сульфидов, которые в этом случае замещаются «иордизитом», но на ряде месторождений эта зависимость отсутствует, а «иордизит» выделяется вне зависимости от ранее отложенных сульфидов. Необходимо подчеркнуть, что в настуран-молибденитовых месторождениях при замещении железосодержащих сульфидов минералами, сингенетичными настурану, никогда не образуется гематит, магнетит или другие минералы, содержащие трехвалентное железо, в то время как минералы двухвалентного железа — обычны. Это свидетельствует о том, что отложение настурана происходит в условиях равновесия с двухвалентным железом. В связи с этим двухвалентное железо не являлось восстановителем урана на месторождениях настуран-молибденитового типа. Вместе с тем во вмещающих породах, содержащих вкрапления настурана, коффинита и титанатов урана, гематит широко распространен, находится в микротрещинках и в виде тонкой вкрапленности, в калишпате и других минералах, создавая характерный ореол покраснения. В пределах этого ореола обычно наблюдается четкая корреляция между содержанием урана и трехвалентного железа. Количество суммарного железа в покрасневой породе может быть выше, таким же или даже ниже по сравнению с его содержанием в породе за пределами ореола вкрапленного оруденения. На молодых месторождениях с абсолютным возрастом оруденения 15—16 млн. лет гематитизация пород в рудных телах почти пол-

ностью отсутствует, хотя содержание урана и железа оказывается таким же, как и в гематитизированных породах с древним вкрапленным оруденением.

На редкоземельно-ториевых месторождениях в рудных телах также отмечается аналогичное покраснение пород, хотя повышенных концентраций урана не наблюдается. Вокруг кристаллов циркона, торита, оранжита и других акцессорных минералов, содержащих радиоактивные элементы, в породе также фиксируется ореол покраснения. Исследования показали, что интенсивность ореола покраснения (гематитизация) пород вокруг этих минералов зависит от трех причин: содержания радиоактивного элемента (U или Th) в минерале, возраста минерала и содержания железа в породе вокруг минерала. Если вкрапленники таких минералов находятся в биотите или железосодержащей белой слюде, то вокруг них возникает ореол побурения вмещающего минерала. Толщина ореола сопоставима с длиной пробега α -частиц. Аналогичные явления наблюдаются и вокруг вкраплений настурана в хлорите. Хлорит около них буреет и изменяет окраску своего плеохроизма на желтую. Анализ фактов, приведенных выше, позволяет сделать вывод о том, что гематитизация породы на настуран-иордизитовых месторождениях обусловлена не окислительно-восстановительными реакциями между U^{6+} и Fe^{2+} в растворе, а имеет радиогенное происхождение. Сопоставимость мощности ореола покраснения вокруг вкрапленников уран- или торийсодержащих минералов с длиной пробега α -частиц позволяет считать, что основной причиной появления покраснения является сильно ионизирующее корпускулярное α -излучение. Искусственно покраснение пород было получено нами на ускорителе протонов при бомбардировке пучком протонов мишеней, приготовленных из тонких срезов кварцевого порфира, граносиенита, андезитового порфирита, диабазового порфирита.

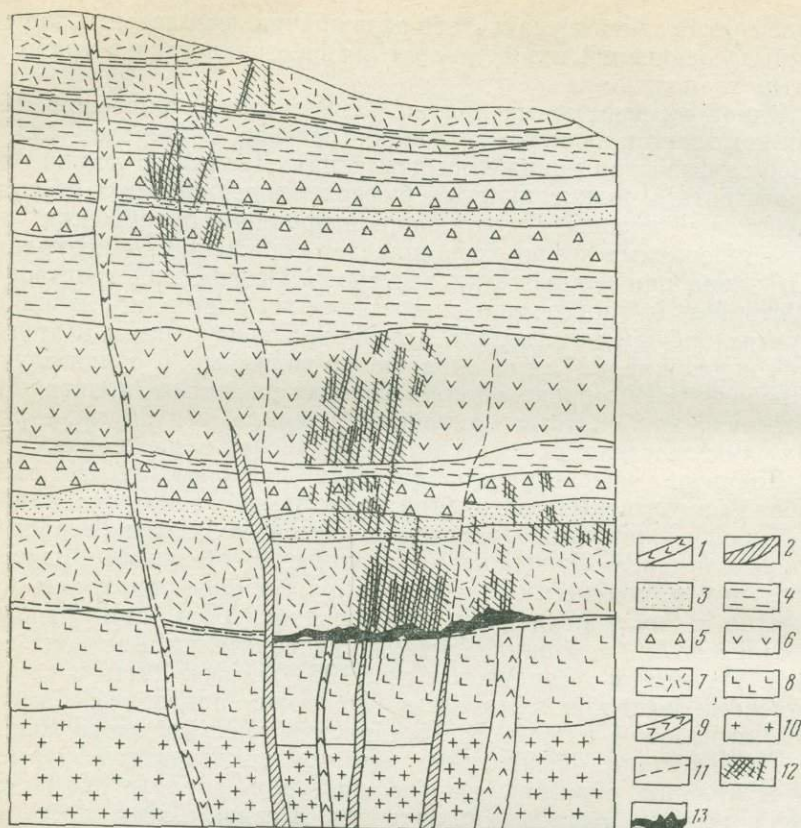
Данные по составу газовой-жидких включений в настуране и парагенных ему минералах свидетельствуют о высоком (иногда до 80—100 г/кг H_2O) содержании суммарной углекислоты в рудоносных растворах. Углекислота ($HCO_3^- + CO_3^{2+}$) резко преобладает над всеми остальными анионами. Появление карбонатов в парагенезисе с настураном только при формировании его в среде, обогащенной кальцием и магнием (породы основного и среднего состава, ранние анкерит и паранкерит) в сочетании с высокой концентрацией углекислоты и щелочным характером растворов свидетельствует о низких концентрациях щелочных земель в них. Совокупность всех данных о составе ураноносных растворов: их щелочной характер, высокое содержание углекислоты, низкая концентрация сульфидной серы свидетельствуют о переносе урана в виде уранил-карбонатных комплексных соединений и полностью подтверждает суждение, высказанное Г. Б. Наумовым еще в 1959 году. Отложение настурана, в составе которого обычно превалирует четырехвалентный уран, должно

было происходить в результате разрушения комплексных карбонатных соединений и восстановления шестивалентного урана до четырехвалентного.

Одной из возможных причин разрушения уранил-карбонатных комплексов является дегазация растворов (переход CO_2 в газовую фазу при понижении давления). Дегазация должна сопровождаться подкисляющими буферными реакциями со стороны вмещающей породы. Другой важной причиной разрушения уранил-карбонатных комплексов является понижение концентрации CO_3^{2-} -иона при подкислении растворов. Подкисление растворов действительно происходило при отложении настурана. В одних случаях оно предшествовало отложению настурана, а в других его сопровождало. Таким образом, по-видимому, в одних случаях действительно происходила дегазация растворов, приводящая к распаду карбонатных комплексов уранила, а в других — распад их осуществлялся в результате подкисления растворов.

Сравнение интенсивности действия факторов, вызывающих распад комплексных соединений уранила, показало, что наиболее сильно влияющим фактором является подкисление растворов, а наименее влияющим — дегазация. Необходимо подчеркнуть, что и подкисление и дегазация должны проходить совместно с восстановлением освобождающегося при распаде комплексов U^{6+} в ураниле. Этим восстановителем, как показано Г. Б. Наумовым (Барсуков и др., 1963), может быть в случае дегазации двухвалентное железо, что должно привести к совместному выпадению из раствора соединений трехвалентного железа и окислов урана, обогащенных его четырехвалентной формой. Но в жильных образованиях (на настуран-«иордизитовых» месторождениях) этого не наблюдается. В связи с этим либо нет дегазации, либо восстановителями являются другие соединения, более сильные, чем двухвалентное железо. Такими восстановителями в растворе могут быть: сульфидная сера, растворенные (и газообразные) углеводороды (CH_4 и др.), водород. Эти восстановители, в случае их относительно высокой концентрации, могут восстанавливать уран без дегазации или подкисления растворов, т. е. это очень сильный самостоятельно действующий (независимый) фактор, вызывающий формирование настурана. При высоких концентрациях таких восстановителей настуран может формироваться в породах любого состава и независимо от степени их дорудного изменения. Действительно, на месторождениях настуран-«иордизитового» типа настуран часто формировался в любых породах, как по первоначальному составу, так и степени их изменения.

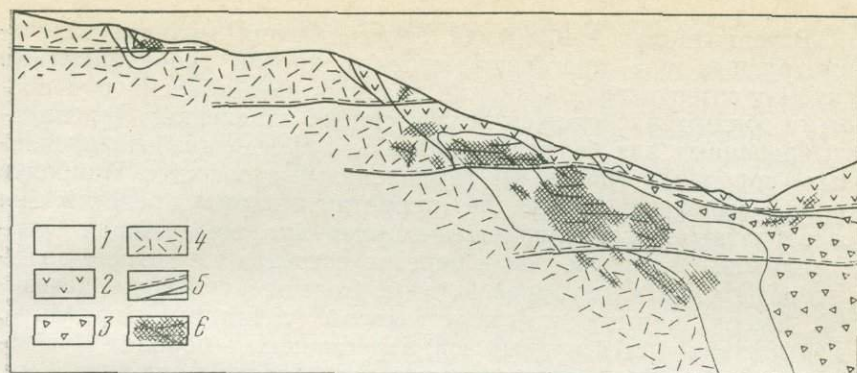
Изучение состава газовой-жидких включений в минералах настуран-«иордизитовых» месторождений показало, что концентрация сильных восстановителей (H_2 , CH_4) в растворах при формировании настурана колебалась в пределах 0,001—1,5 г/кг H_2O , т. е. была значительно выше той (10^{-8} моль/кг H_2O), кото-



Фиг. 2. Разрез месторождения в вулканогенной депрессии

- | | |
|---|--|
| 1 — дайки кварцевых порфиров; | 7 — игнимбриты кварцевых порфиров; |
| 2 — дайки фельзитов; | 8 — лаваагломераты андезито-дацитов; |
| 3 — песчаники, туффиты, туфы, агломераты, конгломераты; | 9 — дайки андезитов; |
| 4 — игнимбриты и лавы сферолит-порфиров; | 10 — граниты; |
| 5 — брекчии фельзитов и кварцевых порфиров; | 11 — разрывы; |
| 6 — туфы кварцевых порфиров; | 12 — рудовмещающие трещины; |
| | 13 — пологопадающие прожилково-вкрапленные рудные тела |

рая характеризует равновесие с оптимальной концентрацией урана (10^{-3} г/кг H_2O), предполагаемой для переноса урана в виде уранил-карбонатных комплексов. Таким образом, наблюдающаяся концентрация H_2 и CH_4 нередко превышает равновесную на 6—7 порядков (в г/кг H_2O). Столь высокая концентрация сильных восстановителей более чем достаточна для того, чтобы явиться главной причиной отложения настурана. В этом случае подкисление растворов и дегазация оказываются второстепенны-



Фиг. 3. Типичный разрез через месторождение в субвулканическом интрузиве

- | | |
|---|---|
| 1 — граносиенит-порфиры, гранит-порфиры; | 4 — лавы, туфы липаритов, дацитов и туфогенные песчаники; |
| 2 — кварцевые порфиры, фельзит-порфиры; | 5 — разрывные нарушения; |
| 3 — туфолавы и лавобрекчи кварцевых порфиров; | 6 — рудные тела |

ми факторами. При таких высоких концентрациях восстановителей в момент отложения настурана не могло происходить и формирование гематита, а отсюда и зон покраснения. Это является еще одним доводом в пользу радиогенного происхождения покраснения пород. Если восстановление за счет органических восстановителей являлось главным фактором рудоотложения, то должна быть характерной пространственной приуроченность рудных тел к местам появления этих восстановителей в ураноносных гидротермальных растворах.

Рудные тела, как правило, размещаются над прослоями конгломератов, песчаников и алевролитов, содержащих органические остатки (углифицированные и битуминизированные); часть рудных тел оказывается приуроченной к самим осадочным породам. На разрезе, приводимом в работе Барсукова В. Л. и др. (1972), отчетливо фиксируются три уровня развития рудных тел над осадочными прослоями (фиг. 2). В интрузивных гранитоидных породах, обрамляющих наложенные мульды, рудные тела обычно расположены над пологими нарушениями, рассекающими интрузии и уходящими в эффузивно-осадочные породы (фиг. 3). В 3—4 км от контакта с эффузивными породами в интрузивных массивах урановое оруденение выклинивается. Вблизи места выклинивания, в рудных жильных образованиях резко возрастает количество гематита и кварца, а настуран исчезает. Появляется так называемый, сургучный кварц. Интересно отметить, что сульфиды также исчезают. Вместе с тем в зонах дробления предрудные метасоматические изменения оказываются проявленными так же широко, как и на месторождениях, расположенных в мульдах проседания.

В гранитоидах фундамента, подстилающих мульды, отдельные рудные тела, прослеживаются от кровли гранитоидов на глубину сотен метров. Они, как правило, представлены рудоносными зонами, расположенными в сильно измененных (аргиллизированных или березитизированных, иногда альбитизированных) породах, с обильными вкраплениями сульфидов. Наиболее раннее выделение сульфидов (пирротин и пирит) представлены своеобразными глобулярными скоплениями мельчайших кристалликов. В этих же зонах нередко встречаются мелкие выделения битумов. С глубиной битумы, а затем и сульфиды исчезают. Вместе с ними исчезают окислы урана и «иордизит». Для нижних частей рудных зон, залегающих в породах фундамента, характерны вкрапления титанатов урана и, по-видимому, коффинита. Количество титанатов урана отчетливо зависит от содержания более ранних вкраплений окислов титана и биотита, по которым эти титанаты развиваются.

Вблизи границы распространения окислов урана на глубину в настуране заметно уменьшается содержание четырехвалентного урана и кислородный коэффициент настурана достигает значения $UO_{2,85}-UO_{2,71}$. В прожилках появляется гематит. Таким образом, и с глубиной, по мере удаления от базальных осадочных слоев мульды, уменьшается количество окислов урана и сульфидов и возрастает количество гематита в рудах.

Совокупность приведенных данных свидетельствует о сильно восстановительной обстановке, существовавшей вблизи осадочных прослоев, содержащих органические остатки. Для выяснения механизма, приведшего к появлению сильных восстановителей в рудоносных растворах, необходимо проведение дальнейших исследований. Можно высказать лишь предположения, основывающиеся на следующих результатах экспериментальных исследований. Как было показано ранее, органические остатки, диспергированные в аргиллитах и песчаниках при взаимодействии их с нагретыми (выше $100-150^{\circ}C$) дистиллированной водой или хлоридно-натриевыми растворами хорошо переходят в раствор¹, который в разной степени, в зависимости от температуры, обогащается нафтеновыми кислотами, нелетучими фенолами, битумоидами и летучими органическими соединениями. При этом битумоиды могут переотлагаться на некотором удалении от мест экстракции. Растворы в результате обогащения органическими веществами приобретают низкий окислительно-восстановительный потенциал и большую восстановительную емкость. Метаморфизированные осадочные породы, содержащие органические остатки, хуже отдают органические соединения в раствор по сравнению с неметаморфизированными. При этом обнаруживается обратная зависимость между степенью термаль-

¹ При температуре ниже $100^{\circ}C$ эти органические вещества нерастворимы в аналогичных растворах.

ного метаморфизма пород и количеством перешедших в раствор органических соединений.

Минералогические исследования показали, что на настуран-молибденитовых месторождениях битумоиды вблизи прослоев пород с органическими остатками появляются довольно часто, приурочиваясь к гидротермальным образованиям в течение всего процесса формирования месторождений. В последнее время на настуран-«иордизитовых» месторождениях в образованиях поздней стадии минерализации был обнаружен уэвеллит — водный оксалат кальция. Места находок этого минерала всегда расположены над осадочными прослоями с органическими остатками. Исследования изотопного состава углерода этого минерала и органических остатков в осадочных прослоях дали возможность однозначно показать, что оксалат-ион (C_2O_4) формировался в результате окисления различных органических соединений, находящихся в органических остатках битумного и гумусового ряда.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что, по-видимому, осуществлялась переработка органических остатков, в результате которой в вадозовые воды, насыщавшие мульду, переходили летучие и нелетучие органические восстановители. Летучие позже, в результате дегазации создавали газовый ореол, а нелетучие — воднорастворенный ореол восстановителей. При встрече с этими ореолами ураноносные гидротермальные растворы отлагали свой груз в виде окислов урана, сульфидов и других минералов. Присутствие органических кислот и сульфидной серы в зоне смешения должно было приводить к подкислению гидротермальных растворов и увеличению в них концентрации сульфидной серы. Эти условия благоприятны для отложения молибденита, сульфидов и сульфосолей совместно с настураном. Таким образом, по всем условиям места смешения вадозовых и гидротермальных растворов были, по-видимому, наиболее благоприятными для формирования урановорудных тел, как в породах мульд, так и за их пределами. В последнем случае восходящий гидротермальный поток приурочивался, по-видимому, к уходящим на глубину крутопадающим зонам дробления и трещиноватости, развивающихся в хрупких гранитоидах, а вадозовые воды, заполнявшие мульду, двигались к этим же местам разгрузки из эффузивно-осадочных пород вдоль пологих нарушений. В гранитоидах фундамента восстановительная обстановка, по-видимому, создавалась под влиянием вкрапленных битумов и органогенных сульфидов, образовавшихся в период формирования русловых и озерных осадков вышележащих базальных прослоев, объединенных с этими участками тектоническими зонами, проницаемыми для вадозовых вод. Подобные условия для отложения урана несомненно существовали и в течение всего процесса минералообразования, о чем свидетельствуют переотложенные битумоиды, обнаруженные в различных гидротермальных образованиях, а также значительные концент-

Схема минералообразования на U—Mo месторождениях

Минерал	Стадия минералообразования			
	альбитизации или калишпатизация	грейзеновая	березитизации	аргиллитизации
Альбит или калишпат	■			
Кварц	■	■	■	■
Роговая обманка	—			
Эгирин	—			
Мусковит		■		
Рудные Молибденит		—		
Касситерит		—		
Гидрослюда			■	■
Карбонаты			■	■
Каолинит				■
Монтмориллонит				■
Пирит			—	■
Арсенопирит				—
Сфалерит				—
Халькопирит				—
Галенит				—
Флюорит				—
Барит				—
Гематит	—			
Сульфосоли Pb, Cu, Sb	—			
Сульфосоли Ag				
Молибденит (иордизит)				
Настуран				
Хлорит		—	—	—
Кальцит				
Титанаты урана			—	
Коффинит			—	
Киноварь				

рации метана и водорода в газовой-жидких включениях в минералах, сформированных в различные стадии.

Несмотря на благоприятность обстановки отложения урана в течение всего процесса минералообразования, его минералы отлагались в заметных количествах только в одну стадию минералообразования, занимающую строго определенное место в процессе. Это строго определенное для всех месторождений положение урановорудной стадии в процессе минералообразования свидетельствует о каких-то постоянно действующих закономерностях развития гидротермального процесса, в одну из стадий которого уран мог переноситься. В чем же заключаются эти закономерности развития гидротермального процесса? Минералогические исследования показали, что минералообразующий процесс на месторождениях настуран-молибденитового типа многостадийный. Его развитие в общем и наиболее полном виде показано в таблице, отражающей последовательность отложения

дельные стадии иногда отсутствуют в процессе минералообразования.

Для каждой из стадий минералообразования есть свои характерные минералы и группа минералов, проходящих почти через все стадии. Например, молибденит выделяется только в течение грейзеновой стадии в непромышленных концентрациях и в скоплениях промышленной ценности в урановорудную стадию. Причем в грейзеновую стадию формируется крупночешуйчатый молибденит, а в урановорудную — железистый криптокристаллический, входящий в состав разобранной выше смеси минералов. Темный, железистый сфалерит выделяется только в кварц-сульфидно-карбонатную, а клейофан — во все последующие стадии. Золото самородное встречается только в грейзеновую и кварц-сульфидно-карбонатную стадии, касситерит — только в грейзеновую. Сульфосоли Pb, As, Sb и Ag появляются, только начиная с урановорудной стадии. Урановые минералы в промышленных концентрациях выделяются в настуран-«иордзитовую» стадию. Вместе с тем небольшие концентрации урана в виде титанатов урана и коффинита, развивающихся преимущественно при замещении темноцветных минералов, вместе с незначительным количеством апатита, отмечаются в стадию березитизации или ей соответствующие. Киноварь и самородный мышьяк встречаются только в образованиях самой поздней стадии процесса.

Эта приуроченность определенных минералов к определенным стадиям минералообразования еще раз подчеркивает закономерную направленность развития процесса минералообразования, зависящую от закономерностей развития гидротермального процесса. С геохимической точки зрения это развитие гидротермального процесса может быть охарактеризовано следующей схемой развития. Щелочная стадия, хлоридно-углекислая (кислотная) стадия, сероводородная (сульфидная) стадия, иногда фторидная и сульфатная, карбонатная (урановорудная стадия), щелочноземельно-карбонатная стадия. Как видно из названий стадий гидротермального процесса, для каждой из них характерны определенные особенности анионного состава растворов, а для некоторых стадий и катионного состава, что определило химическое «лицо» стадии. Анализ газово-жидких включений в минералах показал, что состав растворов в эти стадии значительно сложнее¹, но действует максимально одна какая-либо группа анионов или один из них. Так, для растворов грейзеновой стадии характерен ион хлора, концентрация которого в наиболее поздние стадии уменьшается ниже открываемого минимума. Растворы сульфидной стадии характеризуются повышенной концентрацией хлор-иона и продуктов диссоциации угольной кисло-

¹ Растворы всех стадий обогащены углекислотой, находящейся в различных формах диссоциации в зависимости от температуры раствора.

ты, во фторидную и сульфатную стадии характерно присутствие в растворах увеличенных количеств соответствующих анионов фтора и сульфат-иона, хотя концентрация HCO_3^- -иона была преобладающей. В урановорудную стадию впервые в процессе в растворах появляется значительная концентрация CO_3^{2-} иона, наконец, поздняя стадия существенно карбонатная. В раннюю щелочную стадию процесса в растворах присутствует и углекислота (недиссоциированная) и растворенные, но недиссоциированные, соли хлор-иона (возможно, недиссоциированная HCl) и высокая концентрация иона натрия, нейтрализуемого, очевидно, OH^- ионом.

Активные концентрации каждого из компонентов определяются, по всей вероятности, во многом температурой растворов и высаливающими эффектами, в результате взаимного влияния растворенных солей, оказывающими особенно сильное воздействие на углекислоту. Сказанное выше позволяет предположить, что положение каждой стадии минералообразования в гидротермальном процессе определяется температурным изменением констант диссоциации соответствующих щелочей, кислот, оснований и их солей, как это убедительно показали Наумов Г. Б. и Ходаковский И. А. (1973) и ранее для отдельных соединений А. Г. Бетехтин (1953) и Б. Л. Рыженко (1965). Вторым фактором, определяющим положение каждой стадии в процессе, является последовательное уменьшение концентрации сильных анионов (галогеноводородных кислот) от начала процесса к его концу и возрастание в том же направлении концентрации слабых анионов и щелочных земель, что, по-видимому, связано с особенностями источника, генерирующего основные компоненты раствора.

Все сказанное позволяет считать, что перенос полезных компонентов в растворе определяется появлением в результате эволюции гидротермального процесса условий для существования высоких концентраций тех или иных анионов, входящих в наиболее растворимые (и устойчивые) комплексные соединения. В этом случае уран сможет переноситься лишь в том случае, если появятся условия для существования в растворах повышенных концентраций карбонатных комплексных соединений уранила. Эти условия возникают в ту стадию гидротермального процесса, когда понижение температуры, увеличение щелочности и суммарной углекислоты приводит к увеличению концентрации карбонат-иона. Вместе с тем растворы в этот период не должны оказаться восстановительными по отношению к шестивалентному урану в ураниле, признаком чего служит низкая концентрация сульфидной серы и других восстановителей. Это сочетание указанных условий впервые в гидротермальном процессе, сформировавшем уран-молибденовые месторождения, появляется после сульфидной стадии, когда температура растворов становится близкой к 200°C , а растворы обедняются серой, становятся

щелочными и обогащаются карбонат-ионом. Отложение урановых минералов из рудоносных растворов происходило главным образом под влиянием сильных восстановителей органического происхождения. Дегазация и подкисление рудоносных растворов способствовали отложению урановых минералов.

Литература

- Барсуков Викт. Л., Гладышев Г. Д., Козырев В. Н., Лаверов Н. П., Малышев Б. И. Условия образования месторождений урана в вулканических депрессиях. М., Атомиздат, 1972.
- Барсуков Викт. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. Поведение урана в процессах образования гидротермальных жильных месторождений.— В кн.: Основные черты геохимии урана. М., «Наука», 1963.
- Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- Бродин Б. В., Сидоренко Г. А. Радиогенные псевдоморфозы по коффиниту.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1974, ч. 103, вып. 4.
- Галимов Э. М., Тугаринов А. И., Никитин А. А. О происхождении увеллита в гидротермальном урановом месторождении.— Геохимия, 1975, № 5.
- Дымов Ю. М. Природа урановой смоляной руды. М., Атомиздат, 1973.
- Киссин И. Г., Пахомов С. И. О миграции рассеянных органических веществ из осадочных пород в водные растворы при повышенных температурах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 9.
- Королев Д. Ф. Сульфиды железа в процессе накопления молибдена.— Геохимия, 1968, № 4.
- Малинин С. Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм.— В сб.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965.
- Мельников И. В. Некоторые минералого-геохимические особенности процесса формирования месторождений урановой смолки среднего структурного этажа.— В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., «Наука», 1966.
- Набоко С. И. Извержение Билукая побочного кратера Ключевского вулкана в 1938 г.— Труды Лабор. вулканол. Камчатской вулкан. станции АН СССР, 1947.
- Наумов Г. Б., Миронова О. Ф., Кузьмин М. Б. Углекислота гидротермальных растворов.— В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., «Наука», 1972.
- Наумов Г. Б., Ходаковский И. Д. Термодинамический анализ факторов образования минералов в гидротермальных месторождениях. 1-й Межд. геохим. конгресс. Доклады. Т. 2. Гидротермальные процессы. М., 1973.
- Рехарский В. И. О возможности перетложения сульфидов в гипогенных условиях.— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1957, № 9.
- Рыженко Б. Л. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса.— В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965.
- Скворцова К. В., Сидоренко Г. А., Дара А. Д., Силантьева Н. И., Медаева М. М. Фемолит — новый сульфид молибдена.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1964, ч. ХСIII, вып. 4.
- Тишкин А. И., Тананаева Г. А., Гладышев Г. Д., Мельников И. В., Поликарпова В. А., Цыбульская М. С. Парагенетические ассоциации гидротермальных урановых минералов в урановых месторождениях Советского Союза.— В кн.: Ядерное горючее и реакторные металлы. Атомиздат, 1959.
- Хуришудян Э. Х., Арутюнян Л. А., Меликсетян Б. М. О генезисе политипов молибденита.— Геохимия, 1969, № 10.
- Черных И. В., Пилоян Г. О. Увеллит на урановом гидротермальном месторождении.— Докл. АН СССР, 1971, 201, № 6.

К. М. Феодотьев, В. А. Хвостова

Формирование гидротермального раствора, обогащенного редкими щелочными элементами

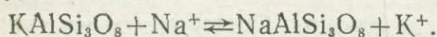
Изучение пегматитовых тел, формировавшихся в неспокойной тектонической обстановке, показало, что в таких телах в большинстве случаев минералы, содержавшие редкие щелочные элементы, остались в виде реликтов, а в некоторых участках полностью отсутствуют. Такие минералы, как микроклин, сподумен, поллуцит, замещены альбитом, в других случаях процесс пошел дальше и наблюдается развитие слюдок. Остановимся на характерных моментах становления пегматитов.

Становление пегматитов. Неспойная тектоническая обстановка доказывается отсутствием зональности в пегматитах, трещиноватостью минералов и пород, но возникавшая трещиноватость лишь незначительно снижала давление растворов, которое оставалось высоким, достигая 1000 бар и более. Из образовавшихся минералов сподумен — в этом отношении хороший индикатор. Согласно исследованиям Рой и Осборна (Roy et al., 1950), проведенным в интервале температур от 300 до 1000°С и давлений от 140 до 2460 кг/см², установлена устойчивость β-сподумена. Она оказалась в интервале 800—1400 кг/см² и 480—530°С. В результате проведенных опытов в указанных параметрах природный сподумен не изменился. При более низкой температуре и давлении происходило его разрушение. Приведенные экспериментальные данные хорошо сходятся с данными А. Е. Ферсмана (1960), который считал, что выделение сподумена происходит в геофазу F (~500°С) и в конце этого периода он разлагается (450°С).

Второй, более редкий минерал пегматитов — поллуцит, по А. Е. Ферсману, выделяется при более низкой температуре, в конце геофазы G (~450°С) и при незначительном понижении температуры, примерно при 400°С разлагается. Из этих данных следует: становление пегматита происходило на большой глубине, при температуре около 500°С. Из пегматитового расплава литий и цезий, в основном, фиксировались в собственных минералах. Рубидий не образовывал собственного рубидиевого полевого шпата, а входил в решетку микроклина, растворимость рубидия в которых может достигать значительных количеств: по данным Ж. Виара (1971), при температуре 600°С и давлении 1000 бар — 2,20%. В природных микроклинах и амазонитах от-

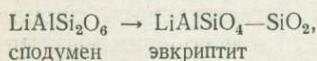
мечена изоморфная примесь рубидия в количестве до 3% (Ферман, 1959).

Формирование гидротермального раствора. Следующий этап в существовании пегматитовых жил был связан с наложением щелочных, существенно натриевых растворов. Щелочные, существенно натриевые хлоридные растворы, воздействующие при высоких температурах и давлениях на микроклин, производили в нем замену иона калия на натрий (Wyart, Sabatier, 1956, 1961). Этот процесс в литературе в последнее время получил название ионообменного (Челищев, 1973), хотя это далеко не точно. Следует учитывать, что воздействие раствора на минерал не ограничивается сменой щелочного иона, но происходит перестройка структуры минерала и обмен ионов не только щелочных, а также и кислорода, входящего в кремнекислородные тетраэдры. Замещение одного минерала другим происходит с поверхности: происходит постепенное замещение микроклина альбитом, идет оно по уравнению

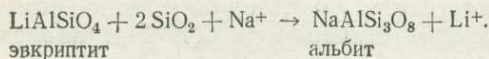


Реакция замещения микроклина альбитом в подвижном растворе, в котором существуют условия выноса калия из сферы взаимодействия раствора с минералом, будет направлена слева направо. В результате процесс замещения может пройти до конца, микроклин будет замещен полностью. Обычно же мы наблюдаем реликтовый микроклин среди альбита. Реакция взаимодействия щелочного раствора с микроклином возможна лишь при достаточно высокой концентрации хлористого натрия в растворе. Разбавление раствора приводит к повышению активности протонов, к явлениям гидролиза.

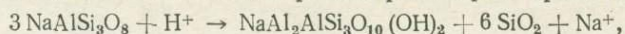
Рубидий при альбитизации микроклина лишь частично входит в плагиоклаз. Большая его часть переходит в гидротермальный раствор. Экспериментальные работы Лагашь и Сабатье (Lagache, Sabatier, 1973), а также опыты, описанные Ж. Виаром (1971), показали малую предельную растворимость рубидия в плагиоклазе, особенно в присутствии ощутимых количеств кальциевой составляющей. Таким образом, в результате альбитизации значительные количества рубидия переходят в подвижное состояние и вместе с калием мигрируют как внутри, так и вне пегматитового тела. Под влиянием уменьшающегося давления водяных паров и снижающейся температуры сподумен разлагается с образованием эвкрипитита по уравнению



и далее



При ослаблении концентрации растворов процесс идет дальше:



в результате чего почти весь литий оказывается в гидротермальном растворе, на месте же остается смесь альбита и слюды — циматолит и кварц. Образовавшийся гидротермальный раствор, содержащий калий, натрий, литий, рубидий и цезий, т. е. всю гамму щелочных элементов, а также анионы — хлор, кремний и некоторые другие, в основной массе выходит в экзоконтактные зоны жил, выходит за пределы жил во вмещающие породы, где при его посредстве были преобразованы породообразующие минералы. Их решетки оказались обогащены редкими щелочными металлами. Особенно хорошо это видно на примерах роговой обманки и биотита: первая, как правило, превращена в хосмквистит, второй — в цезиевый биотит, содержащий и цезий, и литий (Хвостова, 1958; Хвостова и др., 1973). Следовательно, в зависимости от первичного субстрата процесс альбитизации может не только воздействовать на кали-натровые полевые шпаты, преобразуя их в плагиоклазы, но за счет их и других минералов обогащаться редкими элементами, переводить их в состояние миграции, перемещать по породе или концентрировать в минералах, обогащая редкими элементами экзоконтакты жил, превращая последние в руду.

Литература

- Виар Ж. Диффузия и обмен химических элементов в полевых шпатах. М., «Наука», 1971.
- Ферман А. Е. Геохимия. Т. IV.—Изб. труды. Т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Ферман А. Е. Пегматиты.—Избр. труды. Т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Хвостова В. А. Новая находка гольмквистита.—Докл. АН СССР, 1958, 118, № 5.
- Хвостова В. А., Лапутина И. П., Петерсон М. Г. Находка цезиевого биотита в СССР.—Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 1.
- Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства минералов. М., «Наука», 1973.
- Lagache M., Sabatier G. Distribution des elements Na, K, Rb et Cs à l'état de trace entre feldspaths alcalins et solutions hydrothermales a 650° C, 1 kbar: donnees experimentales et interpretation thermodynamique.—Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, No 12.
- Roy R., Roy D. M., Osborn E. F. Compositional and stability relationships among the lithium aluminosilicates: rucryptite, spodumene and petalite.—J. Amer. Ceram. Soc., 1950, 33, No 5.
- Wyart J., Sabatier G. Transformations mutuelles des feldspaths alcalins. Reproduction du microcline et de l'albite.—Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1956, 79.
- Wyart J., Sabatier G. Echange des atomes dans les feldspaths. Action de l'eau.—Inst. «Lucas Mallada». Curs. y Conf., 1961, 8, 23.
- Wyart J., Sabatier G., Gurien H., Ducheylard G., Severin M. Echanges isotopiques des atomes d'oxygene dans les silicates.—Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1959, 82.
- Wyart J., Curien H., Sabatier G. Echanges isotopiques des atomes d'oxygene dans les silicates et mecanisme d'interaction eau — silicate.—Inst. «Lucas Mallada», Curs. y Conf., 1961, 8, 27.

А. И. Перельман, Е. Н. Борисенко

Интенсивность миграции и концентрации химических элементов в водах земной коры

В последние годы идеи В. И. Вернадского о единстве вод земной коры получают новое подтверждение. Развиваются представления об осадочно-гидротермальных и вадозно-гидротермальных месторождениях. Сводка по данному вопросу принадлежит Ф. В. Чухрову (1975), много новых данных содержится в трудах А. М. Лебедева (1975), А. Е. Баскова и С. Ю. Сурикова (1975), Д. Е. Уайта (1968) и др. Очень интересоваала проблема происхождения гидротермальных растворов А. А. Саукова. Ученый стоял на позициях немагматогенного генезиса части гидро-терм.

Представляется, что из этого следуют также и методологические выводы, в частности о необходимости использования достижений геохимии гидротермальных процессов при анализе гипергенеза и наоборот. Очевидно, необходимо ко всем водам земной коры — и термальным и холодным — подходить с единых методологических позиций. Опытом в данном направлении является и настоящая статья, в которой авторы поставили перед собой задачу оценки интенсивности миграции и концентрации химических элементов во всех типах вод земной коры — поверхностных и подземных, холодных и термальных.

Хорошо известно, что данные химического анализа вод, выраженные в обычной форме, не дают ответа на этот вопрос из-за различий в кларках элементов. Так, например, установлено, что многие рудные элементы в природных водах содержатся в количествах $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-7}$ г/л. Много это или мало, хорошие они мигранты или плохие, энергично накапливаются в воде или нет, слабее мигрируют, чем кальций, натрий, кремний, содержание которых в водах намного выше? Ответить на эти вопросы, используя обычные результаты анализов воды, невозможно. В связи с этим для оценки интенсивности водной миграции элементов в зоне гипергенеза используется коэффициент водной миграции — K_x , равный отношению содержания химического элемента x в минеральном остатке воды к его содержанию в во-

довмещающих породах или к кларку литосферы (Перельман, 1955, 1956):

$$K_x = m_x \cdot 100 / a \cdot n_x, \quad (1)$$

где m_x — содержание элемента x в воде, в граммах на литр, a — минерализация воды, в граммах на литр, n_x — процентное содержание элемента x в водовмещающих породах или в литосфере (кларк).

Таблица 1

Интенсивность миграции элементов в трещинных водах гранитоидов

Объект анализа и коэффициент водной миграции (K_x)	Si	Ca	Zn	Mo	Cu
Состав гранитоидов в % (n_x)	32,0	1,60	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Воды, дренирующие гранитоиды, в г/л (m_x)	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$	0,08	8,7	10	8	0,26

Использование K_x позволяет сравнивать интенсивность миграции и концентрации распространенных и редких элементов. Например, из данных табл. 1 следует, что в трещинных водах, дренирующих массив гранитоидов с минерализацией 0,5 г/л, содержится $1,3 \cdot 10^{-2}$ г/л SiO_2 , $7 \cdot 10^{-2}$ г/л Ca, $6 \cdot 10^{-3}$ г/л Zn, $4 \cdot 10^{-6}$ г/л Mo и $2,6 \cdot 10^{-6}$ г/л Cu. Однако из этих данных не следует, что цинк, молибден и медь мигрируют с меньшей интенсивностью, чем кремний и кальций, так как и в горных породах их намного меньше. Определяя коэффициент водной миграции, мы устанавливаем, что цинк мигрирует намного интенсивнее кремния и меди, интенсивность миграции кальция почти такая же, как у молибдена, оба элемента мигрируют несколько слабее цинка, т. е. ряды интенсивности миграции следующие: $\text{Zn} \geq \text{Ca} \geq \text{Mo} \geq \text{Cu} > \text{Si}$. Во многих случаях природные воды формируют свой состав в результате взаимодействия с различными горными породами. Это относится, например, к крупным рекам с бассейнами, характеризующимися сложным геологическим строением, а также ко многим подземным водам, длительно взаимодействующим с различными горными породами. В этих случаях методически наиболее правильно в качестве величины n_x в формуле (1) использовать не состав конкретной породы, а кларк литосферы или кларки крупных групп пород (кислых, основных и т. д.). Конечно, полученные величины K_x будут приближенными, однако они дадут правильное представление о различиях в интенсивности миграции и концентрации отдельных элементов.

Если для вод с активной циркуляцией K_x характеризует интенсивность миграции, то для застойных вод он характеризует

интенсивность накопления, так как представляет собой кларк концентрации элементов в минеральном остатке воды. Поэтому K_x можно использовать для определения интенсивности концентрации элементов в морских и озерных водах, подземных рассолах и т. д.

Среди факторов, определяющих интенсивность миграции большинства химических элементов, особенно рудных, мы главное значение придаем окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям вод (Перельман, 1975). Для зоны гипергенеза первые разделяются на кислородные, восстановительные глеевые и восстановительные сероводородные. Следует специально подчеркнуть, что с геохимических позиций нет «единой восстановительной среды» различающейся по степени восстановленности (резковосстановительное, слабовосстановительное и т. д.), а есть два резко различных типа восстановительной среды — бессероводородная (глеевая), благоприятная для миграции большинства халькофильных и сидерофильных элементов, и сероводородная — неблагоприятная. По щелочно-кислотным условиям выделяется 4 класса вод. В результате получаем 12 основных классов вод, характерных для зоны гипергенеза (табл. 2). Для гидротерм необходима особая систематика, в част-

Таблица 2

Основные геохимические классы вод зоны гипергенеза по особенностям окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий (Перельман, 1975)

Щелочно-кислотные условия вод	Окислительно-восстановительные условия вод		
	кислородные	глеевые	сероводородные
Сильнокислые (рН < 3)	1. Сильнокислые кислородные	5. Сильнокислые глеевые	9. Сильнокислые сероводородные
Кислые и слабокислые (рН = 3—6,5)	2. Кислые кислородные	6. Кислые глеевые	10. Кислые сероводородные
	3. Нейтральные и щелочные кислородные	7. Нейтральные и щелочные глеевые	11. Нейтральные и щелочные сероводородные
Сильнощелочные (содовые, рН > 8,5)	4. Содовые кислородные	8. Содовые глеевые	12. Содовые сероводородные

ности, градации рН там будут иными в связи с изменением нейтрального значения рН (не 7 как в зоне гипергенеза, а значительно ниже). Отметим, что и в гидротермах следует различать восстановительные обстановки с сероводородом и без него (аналоги глеевых вод зоны гипергенеза).

Имеется группа элементов, интенсивность миграции которой не контролируется окислительно-восстановительными и щелочно-кислотными условиями. Это Cl, Br, Na, K, Rb, Cs, N. Однако для

большинства элементов периодической системы указанные условия являются важнейшими параметрами миграции, причём для каждой обстановки можно установить парагенные и запрещённые ассоциации. Например, в кислородных сильнощелочных (содовых) водах IV класса хорошо мигрируют Li, F, B, Zn, Cu, Ag, Be, Al, Sc, Y, Si, Sn, Ti, Zr, Cr, Mo, W, U, V. Вместе с тем эти воды «запрещены» для Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, образующих в этих условиях нерастворимые карбонаты и гидроксиды.

Интенсивность миграции элементов в коре выветривания

Эту интенсивность рассмотрим на примере коры выветривания силикатных пород умеренного пояса, влажных тропиков и тайги¹. Интенсивность миграции (и концентрации) элементов в зоне гипергенеза условно подразделена на 6 рядов:

- I — очень сильная миграция (и концентрация), K_x от 1000,000 до 700;
- II — сильная миграция (и концентрация), K_x от 700 до 20;
- III — средняя миграция (и концентрация), K_x от 20 до 1,0;
- IV — слабая миграция (и концентрация), K_x от 1,0 до 0,05;
- V — очень слабая миграция (и концентрация), K_x от 0,05 до 0,001;
- VI — ничтожно малая миграция (и концентрация), K_x меньше 0,001.

Ряды интенсивности выноса химических элементов из коры умеренного пояса, взятые из работы А. И. Перельмана (1975), имеют следующий вид:

- I — очень сильная миграция — нет;
- II — сильная миграция: S, Cl, Br, J, B
- III — средняя миграция: Ca, Na, Mg, Sr, F, U, Se, Mo, Zn.
- IV — слабая миграция: Mn, P, As, K, Li, Ba, Rb, Ni, Co, Cu, Ti, Cs, Ba, Si.
- V — очень слабая миграция: Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, TR, Th, Be, Ta, Sn, Hf, Pd, Ru, Rh, Os, Pt.

Эти ряды являются дальнейшим развитием известных рядов миграции Б. Б. Полюнова (1956). Расчёты для рудных элементов показали, что Sr, Zn, U, Mo и Se выносятся из коры выветривания примерно с той же интенсивностью, что Ca, Na и Mg, а Ni, Cu, Co, Ba, Ti, Rb, Li, As — слабее, как K, Mn и Si.

Гумидная кора выветривания силикатных пород характеризуется кислыми и слабокислыми окислительными условиями

¹ Расчёт коэффициентов водной миграции и концентрации элементов здесь и в дальнейшем производился относительно кларков элементов в земной коре. Кларки взяты по А. П. Виноградову (1962).

(II класс, см. табл. 2). Большинство халькофильных и сидерофильных элементов (кроме Fe) в этих условиях характеризуются средней и слабой миграцией. Они мигрируют в бикарбонатной форме и в комплексах с фульвокислотами и другими органическими соединениями. Характерна низкая миграционная способность Fe, находящегося здесь преимущественно в трехвалентном состоянии, а также Al, Zr и других элементов, подвижных лишь в сильнокислой или сильнощелочной среде.

В табл. 3 показана интенсивность выноса химических элемен-

Таблица 3

Средний химический состав грунтовых вод Гвинеи (С. Л. Шварцев, 1971, 1972) и коэффициенты водной миграции элементов

Элемент	Кларк в земной коре	Содержание, мг/л	K_x	Элемент	Кларк в земной коре	Содержание, мг/л	K_x
Ca	2,96	0,90	0,5	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,2	60
Mg	1,87	0,30	0,3	Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	29,9	6 000
Na+K	5,00	17,90	~10	Ag	$7 \cdot 10^{-6}$	0,19	38 000
HCO ₃ ⁻		31,3		Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	1,4	400
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	19,7	1,970	Ba	$6,5 \cdot 10^{-3}$	6,8	1 670
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	SO ₄ ²⁻ =0,27	3	Mo	$1,1 \cdot 10^{-4}$	2,7	38 600
CO ₂	—	14,8		Ti	0,45	2,5	9
Fe	4,65	0,09	0,03	Mn	0,1	1,8	30
SiO ₂	Si=29,5	3,6	Si=0,03	pH	—	5,4	—
Al	8,05	0,26	0,05	T°,C	—	26,8	—
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	1,26	420	Общая минерализация	—	64,0	—

тов из коры выветривания силикатных пород влажных тропиков (на примере Гвинеи), где широко развиты латеритные коры выветривания. Данные о содержании компонентов в грунтовых водах взяты из работ С. Л. Шварцева (1972, 1971). Характерной чертой геохимии подземных вод влажных тропиков является их кислый и слабокислый состав (рН колеблется от 4,5 до 6,0) и повышенная температура, превышающая среднегодовую температуру воздуха на 3,4°. Ряды интенсивности выноса элементов из коры выветривания силикатных пород во влажных тропиках имеют следующий вид:

- I — очень сильная миграция: Cl, Ag, Mo, Ba, Zn.
- II — сильная миграция: Pb, Ni, Cu.
- III — средняя миграция: S, Na, K, Mn.
- IV — слабая миграция: Ca, Mg.
- V — очень слабая миграция: Fe, Al, Si.

Они показывают, что миграция серебра, молибдена, цинка и бария происходит здесь так же энергично, как хлора, а свинец, никель и медь мигрируют энергичнее натрия, калия, кальция и магния. Железо, силиций и алюминий обладают слабой миграцией. Высокая температура, обилие влаги и органического вещества обуславливают интенсивный вынос из коры выветривания влажных тропиков большинства химических элементов в форме сложных комплексных органоминеральных соединений. Низкая интенсивность выноса Са и Mg объясняется латеритным характером коры выветривания, из которой ранее уже была вынесена основная масса Са и Mg, т. е. в настоящее время практически нечему выноситься. Сравнительно большие величины K_x для натрия (и калия), возможно, связаны с поступлением этого элемента с атмосферными осадками с Атлантического океана. Хлор также частично поступает с океана («циклические соли»).

Интенсивность миграции элементов в грунтовых водах тайги рассмотрим на примере Кольвань-Томской складчатой зоны, которая детально изучена П. А. Удодовым и др. (1971). При своих построениях мы используем их данные. Для этой зоны характерны низкие среднегодовые температуры от $-0,9$ до $+0,2^\circ\text{C}$. Грунтовые воды характеризуются окислительной геохимической обстановкой и нейтральной и слабощелочной средой с рН от 6,8 до 7,8. Воды слабо минерализованы, содержание свинца в них достигает 24, меди — 12, цинка — 36, серебра — 0,8, никеля — 2,4, бария — 15, мышьяка — 12, сурьмы — 8, олова — 0,8, молибдена и титана — 50, хрома и циркония — 5, ванадия — 3,6, бериллия — 2,4, марганца — 240 мкг/л . Ряды интенсивности выноса элементов следующие:

- I — очень сильная миграция: Ag, As, Sn.
- II — сильная миграция: Cl, S, Pb, Cu, Zn, Ni, V, Cr, Mn.
- III — средняя миграция: Ca, Na, K, Mg, Ba, Ti.
- IV — слабая миграция: Fe.

Из них видно, что миграция многих рудных элементов, таких как Pb, Zn, Cu, Ni, V, Cr и особенно Ag, As, Sn происходит энергичнее миграции Ca, Na, K и Mg.

Концентрации элементов в водах мирового океана

Элементарный состав воды мирового океана изучен достаточно детально. В своих расчетах мы используем данные А. П. Виноградова (1967). Для вод Мирового океана K_x является коэффициентом концентрации (табл. 4).

Ряды интенсивности концентрации элементов в водах Мирового океана имеют следующий вид:

- I — очень сильная концентрация: Cl, Br.
- II — сильная концентрация: S.
- III — средняя концентрация: Na, Mg, J, B.

Таблица 4

Средний химический элементарный состав воды океанов (по А. П. Виноградову, 1967) и коэффициенты концентрации элементов (Общая минерализация воды океанов принята равной 3,5%)

Элемент	Кларк n_x	Содержание в воде $m_x, \%$	K_x	Элемент	Кларк n_x	Содержание в воде $m_x, \%$	K_x
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,13	Se	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,06
Be	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	898
B	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	11	Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,04
F	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,06	Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,7
Na	2,50	1,03534	12	Y	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	0,0003
Mg	1,87	0,1297	2	Zr	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-6}$
Al	8,05	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	Nb	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Si	29,5	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Mo	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,3
P	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0,002	Ag	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	0,1
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	0,089	54	Cd	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,02
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,93534	3244	In	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,001
K	2,50	0,03875	0,4	Sn	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,03
Ca	2,96	0,0408	0,4	Sb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,03
Sc	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	0,0001	J	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	3,6
Ti	0,45	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,003
V	$9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,0009	Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,0009
Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-6}$	La	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-5}$	Cl	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-7}$
Fe	4,65	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	W	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,002
Co	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,0008	Au	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	0,03
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,001	Hg	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,01
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,002	Tl	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,003	Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ga	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-5}$	Bi	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Ge	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-9}$	0,001	Th	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-5}$
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,02	U	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	0,03

IV — слабая концентрация: Ca, K, Sr, Li, Ag, Mo.

V — очень слабая концентрация: As, Se, Ni, Zn, Cd, Cu, Hg, Au, U, Rb, Cs, In, Sn, Ge, Sb, V, F, P, W, Bi.

VI — ничтожно малая концентрация: Ba, Tl, Mn, Fe, Sc, Cr, Ti, Co, Ga, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pb, Th, Al, Si, Be.

В морской воде наиболее энергично накапливаются Cl и Br, для них $K_x > 1000$. Сера относится к ряду сильного накопления, а Na, Mg, J и B — к ряду средней интенсивности накопления. Среди рудных элементов в океанических водах больше других концентрируются Ag и Mo, а также Li, они расположены в одном ряду с Ca, Sr и K. Остальные элементы накапливаются значительно слабее. Они подразделяются на два ряда: очень слабой кон-

центрации ($0,001 < K_x < 0,1$), куда попадают Ni, Cd, Cu, Hg, Au, Sb, U и другие и ничтожно малой концентрации ($K_x < 0,001$), куда относятся Al, Mn, Fe, Pb, Si, Cr, Ti, Zr и т. д.

Морская вода — это слабощелочная окислительная обстановка, малоблагоприятная для концентрации большинства катионных элементов и более благоприятная для накопления анионных элементов. Однако при оценке K_x многих элементов следует учитывать, что для них морская вода не является насыщенным раствором. Важную роль в извлечении элементов из морских вод играет живое вещество и сорбция. Таким образом, концентрация элементов в морской воде — явление очень сложное, которое нельзя объяснить, исходя только из физико-химических условий морской воды. Океан — это динамическая неравновесная система, на химический состав воды которого ведущее влияние оказывает биологический круговорот атомов, т. е. биогенная миграция.

Интенсивность миграции и концентрации элементов в холодных и термальных подземных водах

Для расчета K_x нами использовались данные по холодным подземным водам Кольвань-Томской складчатой зоны, горячим подземным водам Ангаро-Ленского артезианского бассейна, Гвинеи (Западная Африка), гидротермам полуострова Челекен, долины Империял (Калифорния, США), горячим рассолам, заполняющим впадины Атлантик—II и Дискавери в центральной части Красного моря, и гидротермам областей современного вулканизма (Камчатка, Курильские острова, Япония). Данные о химическом составе вод взяты из работ П. А. Удодова и др. (1971), С. Л. Шварцева (1971, 1972), Е. В. Пиннекера (1967), Г. М. Белозеровой (1967), Е. А. Баскова и С. Ю. Сурикова (1975), Л. М. Лебедева (1975), Брера и Спенсера (Brewer, Spencer, 1969), Уайта (White, 1963, 1968) и др. Рассмотренные термальные воды отличаются высокой минерализацией, в десятки раз превышающей общую минерализацию вод Мирового океана. Ряды интенсивности концентрации элементов в гидротермах также отличаются от рядов концентрации их в Мировом океане. Исключение составляет хлор, который во всех рассмотренных районах располагается в ряду очень сильной концентрации. Расположение остальных элементов в рядах концентрации изменяется в каждом отдельном районе.

Глеевые подземные воды Кольвань-Томской складчатой зоны

Эти воды подразделяются на холодные глеевые и глеевые с повышенной для данного района температурой ($8-21^\circ\text{C}$). Зона холодных глеевых вод характеризуется отсутствием кислорода,

близнейтральной или слабощелочной средой (рН колеблется от 6,6 до 7,8) и слабовосстановительной обстановкой. Содержание двухвалентного железа может достигать 10 мг/л. Эти воды отличаются повышенным содержанием многих рудных элементов: меди — до 10, серебра — до 1,7, титана бария и хрома — до 17, цинка, мышьяка и молибдена — до 7, олова — до 5, свинца — до 0,6, стронция — до 15, марганца — до 450 мг/л. По интенсивности концентрации элементы группируются в четыре ряда:

- I — очень сильной концентрации: Ag, Mo, As.
- II — сильной концентрации: Cl, S, Ca, Mn, Zn, Sn.
- III — средней концентрации: Na, Mg, Ba, Pb, Cu, Ni, Sr, Cr, V.
- IV — слабой концентрации: Fe, Ti.

Зона глеевых вод с повышенной температурой характеризуется отсутствием или очень низким содержанием кислорода, повышенным содержанием свободной углекислоты (до 155 мг/л), повышенной общей минерализацией (>1 г/л), близнейтральной или слабощелочной средой (рН колеблется в пределах 6,8—7,6) и слабовосстановительной обстановкой, содержанием двухвалентного железа около 2 мг/л. Комплекс микрокомпонентов этой зоны небольшой с малыми содержаниями элементов. Характерны марганец — до 66, стронций — до 18, барий — до 33, титан — до 6,6, медь — до 5,1 и серебро — до 0,5 мг/л. По интенсивности концентрации они также группируются в четыре ряда:

- I — очень сильной концентрации: Ag.
- II — сильной концентрации: Cl, Zn.
- III — средней концентрации: S, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Cu, Ni, V, Cr.
- IV — слабой концентрации: Fe, Ti.

Ряды интенсивности концентрации элементов показывают, что в глеевых подземных водах Колывань-Томской складчатой зоны серебро, молибден и мышьяк накапливаются интенсивнее хлора, натрия, кальция и магния, Zn, Sn — так же, как Cl, а большинство других рудных элементов (Cu, Ni, Pb, Cr, V, Sr) — с такой же интенсивностью, как Na, Ca, Mg. Железо и титан накапливаются слабо.

Ангаро-Ленский артезианский бассейн

Ангаро-Ленский артезианский бассейн расположен на юге Сибирской платформы. В недрах его широко развиты термальные воды с высокой концентрацией солей. Рассолы отличаются во всех трех гидродинамических зонах: свободного, замедленного и весьма затрудненного водообмена. Разгрузка вод происходит по глубинным разломам (Тайшет, Нижнеудинск), зонам тектонических нарушений (Усть-Кут, Марково), ослабленным участкам, зонам фациальных переходов и т. д. К очагам разгрузки

Таблица 5

Химический состав рассолов Ангаро-Ленского артезианского бассейна (по данным Н. М. Белозеровой, 1967) и коэффициенты концентрации элементов

Элемент	Кларк в земной коре	Слабые рассолы				Весьма крепкие рассолы			
		содержание, г/л		K _x		содержание, г/л		K _x	
		предел колебаний	среднее	предел колебаний	среднее	предел колебаний	среднее	предел колебаний	среднее
Cl	1,7 · 10 ⁻²	—	50,0	—	2,500	—	196,0	—	4,380
Ca	2,96	—	1,6	—	0,5	—	71,7	—	9,4
Na	2,5	—	32,3	—	11	—	20,2	—	5,0
Mg	1,87	—	0,61	—	0,3	—	11,7	—	1,0
S	4,7 · 10 ⁻²	—	2,0	—	100	—	0,16	—	2,3
K	2,5	0,017—0,33	0,15	0,01—0,21	0,06	2,49—9,8	5,7	0,2—1,0	0,5
Br	2,1 · 10 ⁻⁴	0,021—0,9	0,15	184—4500	700	3,11—7,18	5,1	4000—8080	5100
Al	8,05	0,001—0,075	0,03	2 · 10 ⁻⁴ —0,008	0,005	0,018—0,23	0,08	3 · 10 ⁻⁴ —0,007	0,003
Si	29,5	0,015—0,38	0,08	6 · 10 ⁻⁴ —0,02	0,003	0,018—0,51	0,21	2 · 10 ⁻⁴ —0,006	0,001
Sr	3,4 · 10 ⁻²	0,012—0,06	0,02	0,4—1,6	0,7	1,8—5,48	2,78	16—36	20
Ba	6,5 · 10 ⁻²	—	—	—	—	0,004—0,084	0,002	0,002—0,31	0,01
Mn	0,1	—	0,0004	—	0,004	0,0018—0,84	0,20	0,004—2,1	0,5
Fe	4,65	—	3,9	—	0,8	—	0,16	—	0,008
Pb	1,6 · 10 ⁻³	—	0,0017	—	1,1	0,008—0,08	0,031	1,2—12,4	5,0
Cu	4,7 · 10 ⁻³	—	—	—	—	—	0,002	—	0,1
Zn	8,3 · 10 ⁻³	—	—	—	—	—	0,021	—	0,7
Ti	0,45	0,0003—0,011	0,004	0,001—0,04	0,01	0,0021—0,022	0,01	0,001—0,011	0,005
Cr	8,3 · 10 ⁻³	0,0001—0,0007	0,0003	0,01—0,07	0,03	—	—	—	—
Ag	7 · 10 ⁻⁸	0,0051—0,0068	0,0052	711—760	740	—	0,0018	—	27
Zr	1,7 · 10 ⁻²	—	—	—	—	—	0,0016	—	0,02
J	5,9 · 10 ⁻⁶	0,0004—0,002	0,0011	102—455	200	0,0016—0,008	0,003	85—400	120
Общая минерализация, г/л		51,3—145,6	90,0	—	—	337—473	380	—	—

приурочены районы повышенных температур подземных вод. Здесь почти повсеместно на глубинах более 800 м распространены термальные воды. Если в центральной части бассейна — это теплые и слабогорячие воды с температурой 20—35° С, то в областях разгрузки — горячие воды с температурой 35—70° С. С глубиной термальность вод увеличивается. Так, на глубине 2500 м отмечаются температуры 55,7° (Усть-Кут), 57,5° (Нукут), 66,9° (Тайшет), а на глубинах свыше 3000 м температура превышает 75° (Лысак, 1967). По составу рассолы хлоридно-натриевые, хлоридные кальциево-натриевые, натриево-кальциевые и магниевые преимущественно азотные с рН от 4 до 7,2. По степени минерализации в Ангаро-Ленском артезианском бассейне выделяются слабые рассолы (минерализация 50—150 г/л), крепкие (минерализация 150—320 г/л), весьма крепкие (минерализация 320—500 г/л) и предельно насыщенные (минерализация более 500 г/л) (Пиннекер, 1967).

В табл. 5 приведены химический состав и содержания микроэлементов в слабых и весьма крепких рассолах по данным Г. М. Белозеровой (1967). Ряды интенсивности концентрации элементов выявляют активное накопление в этих рассолах серебра и свинца. Другие рудные элементы обладают слабой (Cu, Zn) и очень слабой концентрацией (Al, Si и Fe, Ti в весьма крепких рассолах). Ряды интенсивности концентрации элементов в слабых рассолах Ангаро-Ленского артезианского бассейна:

- I — очень сильная концентрация: Cl.
- II — сильная концентрация: S, Br, I, Ag.
- III — средняя концентрация: Na, Pb.
- IV — слабая концентрация: Ca, Mg, K, Sr, Ti, Fe, Cr.
- V — очень слабая концентрация: Al, Si, Mn.

Ряды интенсивности концентрации элементов в весьма крепких рассолах Ангаро-Ленского артезианского бассейна:

- I — очень сильная концентрация: Cl, Br.
- II — сильная концентрация: I, Ag.
- III — средняя концентрация: Ca, Na, Mg, S, Sr, Pb.
- IV — слабая концентрация: K, Mn, Zn, Cu.
- V — очень слабая концентрация: Ba, Al, Si, Ti, Fe, Zr.

Термальные воды Гвинеи

Источники этих вод, известные под названием Кофара, связаны с системой тектонических нарушений в ордовикских песчаниках, которые в этом месте перекрывают фундамент Африканской платформы. Это слабокислые маломинерализованные хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые воды. Газовый состав их на 90% представлен азотом с небольшой примесью углекислого газа. По мнению С. Л. Шварцева (1971), термальные воды Гви-

Таблица 6

Химический состав термальных вод Гвинеи (Шварцев, 1971) и коэффициенты концентрации элементов

Компонент	Кларк в земной коре	Источник № 1		Источник № 2	
		Содержание, мг/л	K_x	Содержание, мг/л	K_x
Ca	2,96	25,1	1,1	40,7	1,51
Mg	1,87	8,4	0,6	4,7	0,27
Fe ²⁺	—	Сл.	—	Сл.	—
Fe ³⁺	—	Нет	—	Нет	—
Na+K	—	204,9	~12	279,4	~12
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,0017	0,12	—	—
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,0013	0,03	0,0009	0,02
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,037	0,6	0,010	0,12
Ag	$7,10^{-6}$	—	—	0,0001	1,56
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	0,006	0,12	0,004	0,07
Ti	0,45	0,012	0,003	0,008	0,002
Mn	0,1	0,012	0,02	0,09	0,09
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	265,5	2,169	409,0	2,643
SO ₄ ²⁻	$S=4,7 \cdot 10^{-2}$	8,0	8,0	12,0	8,2
HCO ₃ ⁻	—	170,8	—	170,8	—
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	28,0	18,518	—	—
I	$4 \cdot 10^{-5}$	7,6	26,388	—	—
Si	29,5	H ₂ SiO ₃ =11,6	0,02	—	—
CO ₂	—	51,7	—	39,4	—
T°, C	—	57	—	64	—
pH	—	6,3	—	6,4	—
Общая минерализация	—	720,0	—	910,0	—

нен представляют собой типичные азотные термы песчаных отложений ордовика, промытых инфильтрационными водами. Химический состав их и коэффициенты концентрации элементов приведены в табл. 6. Ряды интенсивности концентрации элементов имеют следующий вид:

- I — очень сильная концентрация: Cl, Br, I.
- II — сильная концентрация: нет.
- III — средняя концентрация: Na, K, Ca, S, Ag.
- IV — слабая концентрация: Mg, Ba, Mn, Pb, Zn.
- V — очень слабая концентрация: Cu, Si, Ti.

Они показывают интенсивное накопление в водах только Cl, Br и I. Из рудных элементов больше других концентрируется серебро, интенсивность концентрации его такая же, как у натрия,

калия, кальция и серы. Свинец, цинк и марганец накапливаются аналогично магнию. Медь, титан и кремний характеризуются очень слабой степенью концентрации.

Термы Челекена

Челекенский полуостров изобилует высокоминерализованными термальными водами, приуроченными к трем водоносным комплексам: 1) комплекс пород апшеронских отложений, 2) комплекс пород верхнего отдела красноцветной толщи (металлоносные рассолы), 3) комплекс пород среднего и нижнего отделов красноцветной толщи. Химический состав вод апшеронских от-

Таблица 7

Химический состав вод апшеронских отложений Челекена (Лебедева, 1975) и коэффициенты концентрации

Элемент	Кларк n_x	Источник					
		Большой $T=25,0^\circ C$		Западный $T=24,0^\circ C$		Пульсирующий $T=25,0^\circ C$	
		мг/л	K_x	мг/л	K_x	мг/л	K_x
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,75	0,8	0,725	0,7	0,725	0,8
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,35	0,08	0,70	0,1	0,70	0,2
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,15	1,4	<0,12	1,0	<0,12	1,1
K	2,50	33,0	0,04	33,0	0,04	32,0	0,04
Na	2,50	8020,0	11,1	9400,0	12	8840,0	12
Ca	2,96	1378,0	1,6	1563,10	1,6	1472,9	1,7
Mg	1,87	1508,0	2,8	792,8	1,3	673,7	1,2
Fe ²⁺	} 4,65	2,31	0,003	0,22	} 0,02	5,34	} 0,007
Fe ³⁺		1,44	26,19	5,06			
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,05	1,0	0,025	0,45	0,075	1,5
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Нет	—	Нет	—	Сл.	—
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	Сл.	—	0,004	0,003	»	—
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	Нет	—	Нет	—	»	—
Cd	$1,3 \cdot 10^{-5}$	»	—	»	—	Нет	—
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	17600,0	3600	20200,0	3671	18450	3634
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	66,60	1103	69,40	1021	53,40	851
I	$4,0 \cdot 10^{-5}$	21,16	1840	21,16	1634	33,80	2830
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	1,37	0,1	1,6	0,12	1,64	0,1
HCO ₃	$C=2,3 \cdot 10^{-3}$	116,90	—	131,00	—	126,88	—
H ₂ BO ₃	$B=1,2 \cdot 10^{-3}$	67,10	—	82,40	—	101,00	—
CO ₂	$C=2,3 \cdot 10^{-3}$	35,93	—	42,30	—	64,60	—
H ₂ S	$S=4,7 \cdot 10^{-2}$	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.	—
pH	—	—	—	—	—	—	—
Еh, мг	—	7,50	—	7,30	—	7,35	—
Общая минерализация	—	+260	—	+340	—	+200	—
	—	28758,93	—	32369,53	—	29866,78	—

Таблица 8

Химический состав металлоносных рассолов Челекена (Лебедев, 1975) и коэффициенты концентрации элементов

Элемент	Кларк в земной коре	Содержание в водах, мг/л		Коэффициент концентрации	
		предел колебаний	среднее	предел колебаний	\bar{x} среднее
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	6,42—9,75	7,81	21,1—35,5	27,0
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,2—1,0	0,62	0,1—0,7	0,5
K	2,5	390—650	538,2	1,7—2,7	2,3
Na	2,5	67080—84670	76059	314—357	331,5
Mg	1,87	2621,7—3502,9	3099,6	15—22	18
Ca	2,96	17740—22942	20483	64—84	75
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	593—865	714	182—296	229
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	7,5—25	20	1,2—4,3	3,3
Fe	4,65	9,42—25,16	18,2	0,0235—0,057	0,038
Al	8,05	0,035—0,060	0,043	0,00005—0,00008	0,00006
Mn	0,1	10,8—50,5	39,4	1,1—5,4	4,3
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	<0,3—2,3	0,61	0,5—4,9	1,2
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	1,33—8,64	2,26	3—21,4	5,3
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	2,36—5,0	3,81	3,4—6,4	4,9
Cd	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,47—4,50	1,3	383—4125	1139
Tl	$1 \cdot 10^{-4}$	0,73—3,5	2,09	77—374	228
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,07—9,2	3,49	8—63	24
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,02—0,7	0,36	1,4—43,6	23
Mo	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,02—0,100	0,049	1,9—10,8	5,0
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	146000—165000	158091	99444—102786	101380
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	473,8—656,5	578,72	24988—35843	30093
I	$4,0 \cdot 10^{-5}$	20,9—31,7	26,28	5650—8709	7175
S	$4,7 \cdot 10^{-2}$	82,25—191,81	123,36	18,7—43,2	29
B	$1,2 \cdot 10^{-3}$	11,57—47,17	18,7		
Si	29,5	0,359—0,754	0,491	0,00013—0,00029	0,0002
Общая минерализация	—	—	9174	—	—

ложений приведен в табл. 7 (Лебедев, 1975). В их газовом составе преобладают углеводороды, сероводород отсутствует, реакция вод близка к нейтральной ($\text{pH} = 7,3-7,5$), температура не превышает $25-26^\circ\text{C}$, минерализация $35-40 \text{ г/л}$. Они характеризуются слабовосстановительной обстановкой, E_h равен $(+200-(+340) \text{ мВ}$. Подземные воды отложений верхнего отдела красноцветной толщи — металлоносные рассолы — характеризуются высокой температурой (от 40 до 98°C), слабоокислой реакцией (pH колеблется в пределах $5,5-6,6$) и восстановительной средой (E_h составляют обычно $(+125-(-)175 \text{ мВ}$).

Таблица 9

Химический состав сероводородных металлоносных рассолов Челекена; скв. К-5 (Лебедев, 1975) и коэффициенты концентрации элементов

Элемент	Кларк	Содержание, мг/л	K_x	Элемент	Кларк	Содержание, мг/л	K_x
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	8,25	1,166	Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	160000	4000
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	<0,4	<0,01	Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	696,0	1400
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	<0,12	<0,1	I	$4,10^{-5}$	38,0	380
K	2,50	410	0,06	SO ₄	$S=4,7 \cdot 10^{-2}$	617,3	1,5
Na	2,50	71410	11,0	HCO ₃	—	33,50	—
Mg	1,87	3450	0,7	H ₂ BO ₃	$B=1,2 \cdot 10^{-3}$	85,10	4,7
Ca	2,96	20196	2,6	H ₂ SiO ₃	$Si=29,5$	13,50	0,000007
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	660	7,4	CO ₂	—	112,70	—
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	8,0	0,05	H ₂ S	—	14,84	—
Fe ²⁺	4,65	0,90	0,00008	pH	—	5,3	—
Fe ³⁺		0,02		Eh, мв	—	-100мв	—
Al	8,05	0,022	0,000001	T, °C	—	61,0	—
Mn	0,1	10,40	0,04	Общая минерализация	—	258000	—
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,19				
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,008	0,0007				
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	Нет	—				
Cd	$1,3 \cdot 10^{-5}$	»	—				
Tl	$1 \cdot 10^{-4}$	2,00	8,0				
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Сл.	—				
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,50	1,2				
Mo	$1,1 \cdot 10^{-4}$	<0,02	0,007				

В газовом составе вод преобладают углеводороды, сероводород, как правило, отсутствует. Сероводородное заражение рассолов обычно носит локальный характер и контролируется тектоническими нарушениями. Бессероводородные термальные рассолы отличаются высоким содержанием рудных элементов (табл. 8). Ряды интенсивности концентрации:

- I — очень сильная концентрация: Cl, Br, I.
- II — сильная концентрация: Na, Ca, Sr, Li, As, Tl.
- III — средняя концентрация: S, Mg, K, Ba, Mn, Zn, Mo, Cu, Pb.
- IV — слабая концентрация: Ni, Rb.
- V — очень слабая концентрация: Fe.
- VI — ничтожно малая концентрация: Si, Al.

Они показывают, что в гидротермах Челекена наряду с хлором интенсивно концентрируются бром и иод. В ряду сильной концентрации расположены натрий, кальций, стронций, мышьяк и литий (см. табл. 7). Накопление этих элементов на один-два порядка выше, чем в водах океана. Натрий перемещается из

ряда средней концентрации в ряд сильной концентрации, кальций, стронций и литий — из ряда слабой, а мышьяк — из ряда очень слабой концентрации, также в ряд сильной концентрации. Сера, наоборот, в гидротермах расположена в III ряду (средней концентрации) вместе с калием, магнием, барием, марганцем, цинком, молибденом и свинцом. Интересно разделение натрия и магния по интенсивности накопления в гидротермах. Если в водах океана, так же как и в водах коры выветривания, они расположены в одном III ряду, то в гидротермах они разделяются: натрий перемещается во II ряд, а магний остается в III. По сравнению с водами океана в термах возрастает интенсивность накопления рудных элементов: цинк и медь из V ряда переходят в III, молибден из IV в III, а марганец и свинец из VI в III. Несколько увеличивается концентрация никеля и железа. Никель из V ряда перемещается в IV, а железо из VI в V. Изученные термы Челекена не содержат сероводорода, среда их слабокислая, т. е. это аналоги кислых глеевых вод зоны гипергенеза (VI класс, см. табл. 2). В этих условиях многие металлы имеют сравнительно высокую миграционную способность, особенно это относится к Fe и Mn. Возможно, с этим связан их более высокий, чем в морской воде, K_x .

Термальные рассолы Челекена, содержащие сероводород, также отличаются высоким содержанием рудных элементов (табл. 9). Но концентрация их здесь приблизительно на порядок ниже, чем в бессероводородных водах. Ряды интенсивности концентрации имеют следующий вид:

- I — очень сильная концентрация: Cl, Br.
- II — сильная концентрация: I.
- III — средняя концентрация: S, Na, Ca, Li, Sr, As, B, Tl.
- IV — слабая концентрация: Mg, Ni, Cs.
- V — очень слабая концентрация: K, Mn, Ba, Rb, Mo.
- VI — ничтожно малая концентрация: Fe, Al, Cu, Si.

В бессероводородных водах литий, таллий, мышьяк характеризуются сильной концентрацией наряду с натрием, кальцием и стронцием: в рассолах же с сероводородом все эти элементы расположены в ряду средней концентрации. Уменьшается концентрация рубидия, марганца, молибдена, расположенных здесь в ряду очень слабой концентрации. Резко снижается концентрация меди, которая из ряда средней концентрации для бессероводородных вод перемещается в ряд ничтожной концентрации с $K_x < 0,001$ вместе с железом, алюминием и кремнием. Рассмотренные рассолы характеризуются высокой минерализацией, равной 258 г/л, температурой 61°С и кислой (рН=5,3), резко восстановительной средой с Eh, равным (—)100 мв.

Термальные рассолы Калифорнии

Более кислой реакцией и более высокой температурой характеризуются металлоносные рассолы из Солтон-Си (Калифорния). Они вскрыты на глубине 1570 м в кайнозойских слабо метаморфизованных терригенных толщах Южно-Калифорнийского артезианского бассейна, близ Ниланда, в долине Империял, в районе озера Солтон-Си. Эти рассолы имеют высокую минерализацию (332 г/кг), хлоридный натриево-кальциевый состав, температура их на глубине 1520—1570 м превышает 270°С, иногда достигая 300°С. Значения рН колеблются от 4,64 до 5,20. Анализом со-

Таблица 10

Химический состав термальных рассолов Солтон-Си (White et al., 1963; White, 1968) и коэффициенты концентрации элементов

Компо- нент	Кларк зем- ной коры	Содержание, г/кг	K_x	Содержание, г/кг	K_x
		Скв.	1-ПД	Скв.	2-ПД
Na	2,5	50,4	6,1	53,0	8,4
K	2,5	17,5	2,1	16,5	2,0
Ca	2,96	28,0	2,8	28,8	3,0
Mg	1,87	0,054	0,009	0,10	0,002
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,32	30	—	—
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,4	3,5	0,44	3,9
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	155,0	2746,3	155,0	2746,3
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,12	172,1	—	—
Si	29,5	0,19	0,002	0,20	0,002
I	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,0018	135,5	—	—
F	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,0015	7,6	—	—
Fe	4,65	2,29	0,15	2,0	0,13
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,1	—	—
Mn	0,1	1,4	4,2	0,137	0,41
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,54	19,6	0,50	18,1
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,008	0,5	0,003	0,2
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,1	18,8	0,080	15,1
Ag	$7 \cdot 10^{-6}$	0,002	80,0	—	—
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	0,2	0,6	—	—
Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,0005	0,02	—	—
B	0,5	0,0012	80,0	—	—
SO ₄ ²⁻	S= $4,7 \cdot 10^{-2}$	0,0054	0,01	—	—
HCO ₃ ⁻	—	0,15	—	0,69	—
H ₂ S	—	0,0016	—	—	—
рН	—	5,2	—	4,64	—
T°, С	—	300	—	360	—
Общая мине- рализация	—	332	—	332	—

путствующих газов установлено преобладание (до 93%) углекислого газа, метана и других углеводородов. Сероводород либо отмечается в небольших количествах, либо вовсе отсутствует (табл. 10). Это слабокислые слабощелочные воды. В исключительно больших концентрациях по сравнению с водами океана в них присутствуют такие рудные элементы, как литий, серебро, свинец, марганец, цинк, медь, никель и др. Ряды интенсивности концентрации элементов в термальных рассолах Солтон-Си:

- I — очень сильная концентрация: Cl.
- II — сильная концентрация: Br, J, B, Li, Ag.
- III — средняя концентрация: Na, Ca, K, Sr, Mn, F, Pb, Zn.
- IV — слабая концентрация: Ba, Ni, Cu, Fe.
- V — очень слабая концентрация: S, Mg, Si, Cr.

Из этих рядов следует, что рассматриваемые рассолы отличаются пониженным содержанием серы и магния, которые расположены здесь в ряду очень слабой концентрации вместе с кремнием и хромом. Наиболее высокую степень концентрации среди рудных элементов имеют литий и серебро, они расположены в одном ряду с бромом, иодом и бором. Интенсивность накопления свинца, цинка и марганца такая же, как у кальция, натрия и стронция. На порядок меньше степень концентрации никеля, меди и железа.

Металлоносные рассолы Красного моря

В центральной части Красного моря расположены три впадины глубиной от 2066 до 2220 м: Атлантик-II, Дискавери и Чейк, заполненные горячими рассолами с температурой порядка 44—56° С. Эти рассолы характеризуются отсутствием кислорода, высокой минерализацией (до 257 г/л), в 7 раз превышающей минерализацию морской воды (~37 г/л), большой плотностью (1,96), кислой реакцией, (рН 5—6) и отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала. По составу они хлоридно-натриевые с более низкими содержаниями магния и сульфат-иона по сравнению с морской водой. Гидротермы Красного моря отличаются высоким содержанием рудных элементов, значительно превышающим содержание их в морской воде (табл. 11). Но по сравнению с гидротермами Челекена и Солтон-Си содержание металлов в них на порядок ниже. Ряды интенсивности концентрации элементов в термальных водах впадин Красного моря:

- I — очень сильная концентрация: Cl.
- II — сильная концентрация: Br.
- III — средняя концентрация: Na, S.
- IV — слабая концентрация: Ca, Mg, K, Sr, Mn, Zn, Co, Pb.
- V — очень слабая концентрация: Fe, Ni, Cu.
- VI — ничтожно малая концентрация: Si.

Таблица II

Химический состав термальных рассолов Красного моря (Brewer, Spencer, 1969) и коэффициенты концентрации

Элемент	Кларк	Атлантик-II		Дискавери	
		содержание, г/л	K_x	содержание, г/л	K_x
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	156,03	3572	155,3	3555
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,128	237	0,128	237
SO ₄	0,047	0,840	2,3	0,695	2,0
Si	29,5	0,0270	0,0004	0,0035	0,00004
Na	2,50	92,6	14,5	93,05	14,5
K	2,50	1,87	0,3	2,14	0,3
Ca	2,96	5,15	0,7	5,12	0,7
Mg	1,87	0,764	0,16	0,81	0,2
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,048	0,5	0,046	0,5
Fe	4,65	0,081	0,007	0,00027	0,00002
Mn	0,1	0,082	0,3	0,0546	0,2
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,0054	0,2	0,00077	0,04
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,00026	0,02	0,000075	0,006
Co	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,00016	0,03	0,000129	0,3
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	—	—	0,000342	0,02
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,00063	0,1	0,000165	0,04
T°, C	—	56,5	—	44,7	—
Общая минерализация г/л	—	257,0	—	257	—

Из этих рядов следует, что сильно и очень сильно здесь концентрируются только хлор и бром. Среднюю интенсивность концентрации имеют натрий и сера. Рудные элементы расположены в рядах слабой и очень слабой концентрации, причем интенсивность концентрации Mn, Zn, Co и Pb приблизительно такая же, как у Ca, Sr, K и Mg, а у железа, никеля и меди несколько ниже.

Гидротермы районов современного вулканизма

В районах современного вулканизма широко распространены термальные воды разнообразного состава. В кратерах и на склонах действующих вулканов развиты обычно сильноокислые ($\text{pH} < 2-3$) термы хлоридного и сульфатного состава, газифицируемые углекислотой и сероводородом. Вблизи действующих вулканов широко распространены щелочные хлоридные натриевые термы, часто выделяющие углекислый газ. В зонах новейших разломов, удаленных от действующих вулканов, формируются обычно слабо минерализованные (до $1-2$ г/л) термы разного химического состава, газифицируемые азотом (Басков, Суриков, 1975). Термальные

воды районов современного вулканизма по кислотно-щелочным свойствам подразделяются на две основные группы: кислые — $pH < 4,5$ и щелочные или слабокислые — $pH > 4,5$. Эти группы характеризуются существенно различной химической активностью. В газовом составе кислых гидротерм обычно преобладает углекислота часто со значительной примесью сероводорода.

Примером кислых бессероводородных гидротерм могут служить хлоридно-сульфатные воды Нижне-Менделеевских источников и фумарол вулкана Резруй на о-ве Кунашир, фумаролы вулкана Эбеко на о-ве Парамушир и др. Химический состав их показан в табл. 12, pH обычно колеблется от 2 до 4, температура

Таблица 12

Химический состав кислых хлоридно-сульфатных гидротерм Камчатки и Курильских островов (Басков, Суриков, 1975; Лебедев, 1975) и коэффициенты концентрации элементов

Компонент	Кларк в литосфере	Содержание, мг/л	K_x	Компонент	Кларк в земной коре	Содержание, мг/л	K_x
H	—	24,10	—	J	$4 \cdot 10^{-5}$	0,8	3,105
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,8	6,2	Sc	$1 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,8
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,31	0,5	Y	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,3
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,12	8,0	Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1467,6	2143,0
K	2,5	59,38	0,6	F	$6,6 \cdot 10^{-2}$	2,70	1,0
Na	2,5	514,0	5,1	HSO ₄	} $S=4,7 \cdot 10^{-2}$	669,30	116,6
Ca	2,96	137,9	1,2	SO ₄		807,36	142,0
Mg	1,87	57,07	0,8	H ₂ PO ₄	$P=9,3 \cdot 10^{-2}$	4,64	
Mn	0,1	11,62	2,9	H ₃ BO ₃	$B=1,2 \cdot 10^{-3}$	128,63	
Fe ²⁺	} 4,65	95,00	0,5	H ₄ SiO ₄	$Si=29,5$	385,31	0,01
Fe ³⁺		0,70		1,7 · 10 ⁻²	Zr		0,75
Al	8,05	29,63	0,09	Общая минерализация		4027,59	—
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	3,20	9,6				
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,36	5,6				
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,1	pH	—	1,7—4,4	—
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,00	438,0	Eh	—	+400+430	—
Sb	$5 \cdot 10^{-5}$	0,019	9,4	T ° C	—	98	—
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,08	0,2	H ₂ S	—	Не обн.	—
Mn	0,1	0,75	0,6				
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,6	1183				

70—100° C, окислительно-восстановительный потенциал от (+)150 до (+)430 мв. Общая минерализация, как правило, не превышает 3—5 г/л. Для этих вод характерно высокое содержание закисного железа и кремнезема. Эти гидротермы можно отнести к сильнокислым глеевым водам (V класс, см. табл. 2). Они отличаются повышенными концентрациями тяжелых металлов. K_x большинства металлов более 0,05 (Cu, V, Co, Ni, Fe, Al,

Si). Zn, Pb, Cs, Li относятся к ряду средней интенсивности концентрации с K_x от 1,0 до 2,0.

Ряды интенсивности концентрации элементов в кислых хлоридно-сульфатных гидротермах Камчатки и Курильских островов:

- I — очень сильная концентрация: Cl, Br, J.
 II — сильная концентрация: S, As.
 III — средняя концентрация: Na, Ca, Mn, Li, Cs, Zn, Pb, Sb, Cr.
 IV — слабая концентрация: K, Mg, Rb, Fe, Al, Cu, F, Si, Sr, Sc, Y, Zr, Ti, V, Co, Ni.

Примером щелочных (и слабокислых) бессероводородных гидротерм могут служить хлоридные, хлоридно-натриевые и гидрокарбонатно-углекислые термальные воды вулкана Узон, Кехкуйских и Налычевских источников на Камчатке, источников Горячего пляжа на острове Кунашир и др. Химический состав их показан в табл. 13. Общая минерализация вод обычно колеблется от 1,5 до 4,5 г/л. Эти воды могут быть отнесены к классу нейтральных и щелочных глеевых вод (VII класс, см. табл. 2).

Таблица 13

Химический состав щелочных и слабокислых хлоридных и хлоридно-углекислых гидротерм Камчатки и Курильских островов (Басков, Суриков, 1975; Лебедев, 1975) и коэффициенты концентрации элементов

Элемент	Кларк в земной коре	Содержание, мг/л	K_x	Элемент	Кларк в земной коре	Содержание, мг/л	K_x
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,507	0,9	J	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,5	330
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,43	30,7	SO ₄	$4,7 \cdot 10^{-2}$	124,3	23
K	2,5	98,0	1,0	HPO ₄	—	0,08	—
Na	2,5	1144,0	12,1	HCO ₃	—	17,7	—
Mg	1,87	2,2	0,03	CO ₂	—	17,6	—
Ca	2,96	47,5	0,2	H ₂ SiO ₃	29,5	211,6	0,07
Fe ²⁺	} 4,65	Не обн.	—	HBO ₂	—	265,0	—
Fe ³⁺		0,3	0,002	NH ₄	—	6,5	—
Al	8,05	0,2	$6,6 \cdot 10^{-4}$	Sn	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,015	2,6
Mn	0,1	0,2	0,05	Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	2,84	19,7
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,01	Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$	< 0,005	0,013
Co	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,0013	0,02	Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,05	0,13
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,0025	0,01	Y	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,015	1,0
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,003	0,07	pH	—	6,35	—
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,09	Общая минерализация	3779,0		
Ti	0,45	0,004	0,0001				
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	2,0	311,0				
F	$6,6 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,6				
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1853,5	2,885	T °C	—	90	—
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,5	441	H ₂ S	—	Не обн.	—

Температура их 60—100° С, рН 5,6—7,8. Они отличаются повышенным содержанием редких щелочей и мышьяка, которые расположены в ряду сильной (As) и средней (Li) концентрации. Ряды интенсивности концентрации элементов в щелочных и слабобокислых хлоридных и хлоридно-углекислых гидротермах Камчатки и Курильских островов:

I — очень сильная концентрация: Cl.

II — сильная концентрация: As, Br, J.

III — средняя концентрация: S, Na, Cs, Sn, Li.

IV — слабая концентрация: K, Mg, Ca, Rb, Mn, Pb, Cu, Zn, Co, F, Cr, Sr, Si, Y.

V — очень слабая концентрация: Fe, Al, Ni.

VI — ничтожно малая концентрация: Ti.

Большинство рудных элементов (Cu, Pb, Zn, Mn и др.), а также Si относятся к ряду слабой концентрации с K_x от 0,05 до 1,0, так же как и в кислых гидротермах. Железо, алюминий, никель и титан в щелочных гидротермах, в отличие от кислых, концентрируются с меньшей интенсивностью. Первые три элемента относятся к ряду очень слабой концентрации с K_x от 0,001 до 0,05, а титан — к ряду ничтожно малой концентрации с $K_x < 0,001$.

Сероводородсодержащие гидротермы областей современного вулканизма рассмотрим на примере Японии, где эти воды хорошо изучены. Химический состав кислых сульфатно-сероводородных вод источников Насу (рН=1,5) и щелочных хлоридных сероводородно-углекислых вод источников Арима (рН=5,8) показан в табл. 14 (Басков, Суриков, 1975). Термальные воды источников Насу отличаются высоким содержанием сероводорода (34,5 мг/л), воды источников Арима — низким (0,9 мг/кг). Температура вод 70—94° С. Общая минерализация гидротерм Насу ~ 2,6 г/кг, гидротерм Арима ~ 77 г/кг. И те и другие отличаются высоким содержанием металлов. Однако интенсивность концентрации элементов в кислых сероводородсодержащих гидротермах Насу выше, чем в щелочных гидротермах Арима.

Ряды интенсивности концентрации элементов в кислых сульфатносероводородных термальных водах Японии (источники Насу):

I — очень сильная концентрация: нет.

II — сильная концентрация: Cl, S, Ag, As.

III — средняя концентрация: Pb, V.

IV — слабая концентрация: K, Na, Mg, Ca, Fe, Al, Si, Au, Cu, Zn, Mo, Mn, Li, Cs, Sr, F.

V — очень слабая концентрация: Sn, Sb, Ti, Cr, Co, Rb, Be.

VI — ничтожно малая концентрация: Ni.

Ряды интенсивности концентрации элементов в щелочных хлоридно-сероводородно-углекислых термальных водах Японии (источники Арима):

Таблица 14

Химический состав кислых сульфатно-сероводородных и щелочных хлоридных сероводородно-углекислых термальных вод Японии и коэффициенты концентрации элементов

Компонент	Кларк в земной коре	Источники Насу		Источники Арима	
		содержание, мг/л	K_x	содержание, мг/л	K_x
H	—	15,0	—	—	—
K	2,50	7,1	0,1	4664,0	2,3
Na	2,50	22,2	0,3	20533,0	10,2
NH ₄	—	3,1	—	46,0	—
Mg	1,87	30,5	0,6	40,1	0,03
Ca	2,96	63,6	0,8	4069,0	0,02
Fe ²⁺	4,65	27,5	—	165,0	—
Fe ³⁺		не обн.	0,2	—	0,04
Al	8,05	85,2	0,4	74,2	0,01
Cl	$1,7 \cdot 10^{-2}$	168,8	340	43790,0	3053
HSO ₄	$4,7 \cdot 10^{-2}$	1441,6	450	—	—
SO ₄ ²⁻	—	602,4	—	0,1	0,0008
H ₂ SiO ₃	29,5	190,8	0,1	199,0	0,003
H ₃ BO ₃	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	1863,5	400
HCO ₃ ⁻	—	—	—	595,0	—
CO ₃ ²⁻	—	—	—	—	—
Br	$2,1 \cdot 10^{-4}$	сл.	—	54,8	300
J	$4 \cdot 10^{-5}$	сл.	—	—	—
Au	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1,0	—	—
Ag	$7 \cdot 10^{-6}$	0,001	50,0	0	—
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,028	0,2	—	—
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,138	0,7	0,192	0,03
Sn	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,0002	0,03	0,0005	0,003
Pb	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,072	1,8	0,392	0,3
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	1,85	462	—	—
Sb	$5 \cdot 10^{-5}$	0,0001	0,008	—	—
Ti	0,45	0,17	0,01	2,6	0,007
V	$9 \cdot 10^{-3}$	0,51	2,0	6,1	0,8
Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,004	0,02	0,09	0,01
Mn	0,1	0,32	0,1	44,3	0,6
Co	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,000n	0,00n	0,001	0,0007
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,000n	0,000n	0,001	0,0002
Mo	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,00082	0,3	0,061	0,8
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,1	55,8	24,0
Rb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,01	0,02	3,5	0,3
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,01	1,0	2,5	8,0
Be	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,0000n	0,00n	0,01	0,03
Sr	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,00n	0,0n	2,1	0,1
F	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,355	0,1	0,75	0,01
Общая минерализация	—	2657,8	—	77128,0	—
pH	—	1,5	—	5,8	—
T° C	—	69,9°	—	94°	—
Ba	$6,5 \cdot 10^{-2}$	—	—	62,4	1,2
H ₂ S	—	34,5	—	0,9	—

- I— очень сильная концентрация: Cl.
- II— сильная концентрация: Br, V.
- III— средняя концентрация: K, Na, Li, Cs.
- IV— слабая концентрация: Pb, Zn, Mo, Mn, V, Ba, Sr, Rb.
- V— очень слабая концентрация: Mg, Ca, Fe, Al, Si, Sn, Ti, Cr, Be, F.
- VI— ничтожно малая концентрация: S, Ni, Co.

Хорошо видно, что в кислых сероводородных гидротермах большинство металлов (включая Al) расположены в IV ряду с K_x от 0,05 до 1,0. Значительно меньшее количество элементов (Sn, Ti, Cr, Co и др.) — в V ряду с K_x от 0,001 до 0,05 и только Ni расположен в ряду ничтожно малой концентрации с $K_x < 0,001$. Энергично концентрируются свинец, ванадий, K_x их > 1 и очень энергично накапливается серебро, оно расположено в ряду сильной концентрации с $K_x > 20$. В щелочных гидротермах Арима интенсивность концентрации многих металлов на порядок ниже, чем в гидротермах Насу. Так, ванадий и свинец перемещаются здесь в ряд слабой концентрации, а железо, алюминий и кремний — в ряд очень слабой концентрации.

Сравнение щелочных и кислых бессероводородных гидротерм с соответствующими сероводородсодержащими гидротермами показывает сходство рядов интенсивности концентрации в них большинства элементов. Так, в щелочных гидротермах и содержащих H_2S и без него литий и цезий расположены в ряду средней концентрации, марганец, цинк, свинец, стронций и рубидий — в ряду слабой концентрации, а железо и алюминий — в ряду очень слабой концентрации. В кислых бессероводородных гидротермах элементы концентрируются несколько энергичнее, чем в сероводородсодержащих, но и здесь отмечается много общего. Так, мышьяк в обоих случаях относится к ряду сильной концентрации, свинец — к ряду средней, а железо, алюминий, кремний, медь и стронций — к ряду слабой концентрации.

Закключение

Материал предыдущих разделов показывает, что интенсивность миграции и концентрации элементов во всех типах вод земной коры может быть оценена с помощью единого показателя — коэффициента водной миграции и концентрации (K_x), вычисление которого позволяет сравнивать миграцию элементов с резко различными кларками. В табл. 15 приведены сводные данные по интенсивности миграции и концентрации элементов для различных вод земной коры. Характерно, что в этом отношении все воды коры выветривания, Мирового океана, термальные рассолы имеют ряд общих геохимических особенностей. Наиболее активным мигрантом в коре выветривания является хлор, который также сильно концентрируется в водах океана и

Таблица 15

Ряды интенсивности миграции и концентрации элементов в различных типах вод земного шара (зоны гипергенеза, Мирового океана, артезианских бассейнов и районов современного вулканизма)

Объект исследования		Интенсивность миграции и концентрации элементов (K_x)						
		очень сильная 1 000 000	сильная 700	средняя 20	слабая 1.0	очень слабая 0,05	ничтожно малая 0,001	
Зона гипергенеза	Кора выветривания силикатных пород	Умеренный пояс	—	S, Cl, Br, I, B	Ca, Na, Mg, Sr, F, U, Se, Mo, Zn	Mn, P, As, K, Li, Ba, Rb, Ni, Co, Cu, Tl, Cs, Ra, Si	Al, Fe, Ti, Zr, Y, Nb, Th, TR, Be, Ta, Sn, Hf, Pd, Ru, Rh, Os, Pt	—
	Влажные тропики	Cl, Ag, Mo, Ba, Zn	Pb, Ni, Cu	S, Na, K, Mn	Ca, Mg	Fe, Al, Si	—	
	Тайга	Ag, As, Sn	Cl, S, Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, V, Cr	Ca, Na, K, Mg, Ba, Ti	Fe	—	—	
Воды Мирового океана		Cl, Br	S	I, Na, Mg, B	Ca, K, Sr, Li, Ag, Mo	As, Se, Ni, Zn, Cd, Cu, Hg, Au, U, Rb, Cs, In, Sn, Ge, Sb, V, F, P, W, Bi	Ba, Tl, Mn, Fe, Sc, Cr, Ti, Co, Ga, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pb, Th, Al, Si, Be	
Подземные воды	Кольвань-Томская складчатая область	Холодные глеевые воды	Ag, Mo, As	Cl, S, Ca, Mn, Zn, Sn	Na, Mg, Ba, Pb, Cu, Ni, Sr, Cr, V	Fe, Ti	—	—
		Глеевые воды с повышенной для данного района температурой	Ag	Cl, Zn, Zr	S, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Cu Ni, V, Cr	Fe, Ti	—	—

Подземные воды	Ангаро-Тенский артезианский бассейн	Слабые рассолы	Cl	S, Br, J, Ag	Na, Pb	Ca, Mg, K, Sr, Ti, Fe, Cr	Al, Mn, Si	—
		Весьма крепкие рассолы	Cl, Br	I, Ag	Ca, Na, Mg, S, Sr, Pb	K, Mn, Zn, Cu	Ba, Al, Si, Ti, Fe, Zr	—
Термальные воды Гвинеи (Западная Африка)		Cl, Br, I	—	Na, K, Ca, S, Ag	Mg, Ba, Mn, Pb, Zn	Cu, Si, Ti	—	
П-в Челекен	Бессероводородные	Термальные воды апшеронских отложений	Cl, Br, I	—	Na, Ca, Mg, Cs	S, As, Li, Rb	K, Fe, Cu	—
		Термальные воды красноцветной толщи	Cl, Br, I	Na, Ca, Sr, Li, As, Tl	S, Mg, K, Ba, Mn, Zn, Mo, Cu, Pb	Ni, Rb	Fe	Si, Al
	Сероводородсодержащие воды красноцветной толщи	Cl, Br	I	S, Na, Ca, Li, Sr, As, B, Tl	Mg, Ni, Cs	K, Mn, Ba, Rb, Mo	Fe, Cu, Al, Si	
Термальные рассолы Калифорнии, Солтон-Си		Cl	Br, I, B, Li, Ag	Na, Ca, K, Sr, Mn, F, Pb, Zn	Ba, Ni, Cu, Fe	S, Mg, Si, Cr	—	
Гидротермы впадин Красного моря		Cl	Br	Na, S	Ca, Mg, K, Sr, Mn, Zn, Co, Pb	Fe, Ni, Cu	Si	

Таблица 15 (окончание)

Объект исследования		Интенсивность миграции и концентрации элементов (K_x)					
		очень сильная 1 000 000	сильная 700	средняя 20	слабая 1,0	очень слабая 0,05	ничтожно малая 0,001
Камчатка и Курильские острова (бессероводород- ные)	Кислые гидро- термы	Cl, Br, I	S, As	Na, Ca, Mn, Li, Cs, Zn, Pb, Sb, Cr	K, Mg, Rb, Fe, Ni, Al, Cu, F, Si Sr, Sc, Y, Zr, Ti, V, Co	—	—
	Щелочные гидротермы	Cl	As, Br, I	S, Na, Cs, Sn, Li	K, Mg, Ca, Rb, Mn, Pb, Cu, Zn Co, F, Cr, Sr, Si, V	Ni, Fe, Al	Si
Япония (сероводородсодержа- щие)	Кислые гидро- термы	—	Cl, S, As, Ag	Pb, V	K, Na, Mg, Ca, Fe, Al, Si, Au, Cu, Zn, Mn, Mo, Li, Cs, Sr, F	Sn, Sb, Ti, Cr, Co, Rb, Be	Ni
	Щелочные гидротермы	Cl	Br, B	K, Na, Li, Cs	Pb, Zn, Mo, Mn V, Ba, Sr, Rb	Mg, Ca, Fe, Al, Si Sn, Ti, Cr, Be, F	S, Ni, Co

термальных рассолах. Наоборот, кремний, алюминий и ряд других элементов характеризуются во всех системах низкой интенсивностью миграции и концентрации.

Особенно большие величины K_x отмечаются не только у хлора, но и у ряда анионогенных элементов — брома, иода, отчасти мышьяка. Для некоторых систем K_x достигает величин десятков и сотен тысяч. Представляется, что столь большие величины K_x являются еще одним подтверждением тезиса о большой роли вулканизма как источника анионов гидросферы (Виноградов, 1967). Таким образом, если источником многих катионогенных элементов для вод являются горные породы, в связи с чем величина K_x для этих элементов не превышает нескольких десятков, то первоисточником хлора, брома, иода, возможно, мышьяка и других анионогенных элементов, служил коровый и подкоровый вулканизм.

Сравнение рядов интенсивности концентрации элементов в термальных рассолах и водах Мирового океана показало, что в термальных рассолах интенсивность концентрации рудных элементов значительно выше, чем в океанической воде. Если в водах Мирового океана подавляющее большинство рудных элементов расположено в рядах очень слабой концентрации, то в гидротермах они размещаются преимущественно в рядах средней концентрации, а иногда даже перемещаются в ряд сильной концентрации (Li и Tl на Челекене, Li и Ag в Солтон-Си). Уже сейчас можно утверждать, что во многих (большинстве?) гидротермах и водах зоны гипергенеза рудные элементы имеют одинаковую или близкую интенсивность миграции и концентрации. Это обстоятельство нуждается в дальнейшем анализе с геохимических позиций.

Литература

- Басков Е. А., Суриков С. Ю. Гидротермы тихоокеанского сегмента Земли. М., «Недра», 1975.
- Белозерова Г. М. Микрокомпоненты и некоторые черты гидрохимической зональности рассолов Ангаро-Ленского артезианского бассейна. — В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1967.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
- Лебедев Л. М. Современные рудообразующие гидротермы. М., «Недра», 1975.
- Лысак С. В. Геотермическое районирование территории южной части Сибирской Сибири. — В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1967.
- Озерова Н. А., Набоко С. И., Виноградов В. И. Ртутно-сурьяно-мышьяковая минерализация современных гидротерм Камчатки и Курильских островов. — Геология и геофизика, 1971, № 1.
- Перельман А. И. Очерки геохимии ландшафта. М., Географгиз, 1955.
- Перельман А. И. Миграционная способность химических элементов в коре выветривания. — В кн.: Кора выветривания. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). 1-ое изд. «Высшая школа». М., 1961. 3-е Изд. «Недра», М., 1968.

- Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972
- Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., «Высшая школа», 1975.
- Перельман А. И. Геохимические барьеры.— Природа, 1975, № 10.
- Пиннекер Е. В. Палеогидрогеологические реконструкции и возраст рассолов Ангаро-Ленского артезианского бассейна.— В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1967.
- Полынов Б. Б. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Сауков А. А. Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях.— Труды Ин-та геол. рудн. м-ний, петрогр., минералогии и геохимии, 1961, вып. 40.
- Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1975.
- Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М., «Наука», 1972.
- Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. Изд. 2. М., «Недра», 1969.
- Смирнов С. И. Рудоносный ли флюид был вскрыт глубокой скважиной в долине Импернал, Южная Калифорния? — Бюлл. МОИП, Отд. геол., 1967, вып. 3, 12.
- Тугаринов А. И. Общая геохимия. М., Атомиздат, 1973.
- Уайт Д. Е. Термальные источники и эпитермальные рудные месторождения.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., 1959.
- Удодов П. А., Паршин П. Н., Левашов Б. М., Лукин А. А., Рассказов Н. М., Копылова Ю. Г., Коробейникова Е. С., Солодовникова Р. С., Фатеев А. Д., Шестаков Б. И. Гидрогеохимические исследования Кольвань-Томской складчатой зоны. Изд-во Томского университета, 1971.
- Чухров Ф. В. О рудообразовании из вадозных растворов.— Геология рудных месторождений, 1974, № 3.
- Чухров Ф. В. Вадозные термальные растворы и рудообразование.— В кн.: Проблемы минерального сырья. М., «Наука», 1975.
- Шварцев С. Л. Гидрогеологические особенности Гвинеи.— Изв. вузов. Геол. и разв., 1971, № 8.
- Шварцев С. Л. Химический состав грунтовых вод тропических стран (на примере Гвинеи).— Геохимия, 1972, № 1.
- Щербаков А. В. Геохимия термальных вод.— М., «Наука», 1968.
- Brewer P. G., Spencer D. W. A note of the chemical composition of the Red Sea brines.— In: Kot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the Red Sea. Berlin (Heidelberg), New York, 1969.
- White D. E. Metal Contents of Some Geothermal Fluids.— Problems of Postmagmatic Ore Deposition, Prague, 1965, v. 2.
- White D. E. Environments of Generation of Some Base Metal Ore Deposits.— Econ. Geol., 1968, 63, N 4.

В. И. Данчев, Н. П. Стрелянов

Некоторые особенности миграции
и концентрации урана и его элементов-спутников
(Mo, Be, Ge, Zn, Pb, As и др.) в экзогенном процессе

Процесс миграции и концентрации урана и элементов-спутников в экзогенных условиях определяет большое разнообразие месторождений этих элементов в породах осадочного чехла. Этой проблеме уделяли большое внимание В. И. Вернадский,

Гипергенез	Седиментогенез		Диагенез		Катагенез
	Транспортировка продуктов разрушения	Накопление составных частей осадка	Ранний	Поздний	
Разрушение материнских пород			Диагенетическое преобразование осадка в осадочную породу		Гипергенные процессы Катагенетическое преобразование осадочной породы ↓ Метаморфогенные процессы

Процессы миграции и концентрации урана

Механическое разрушение и химическое разложение пород с ведущим участием живого вещества и продуктов его разложения	Энергичная миграция урана в окислительной обстановке в форме уранил-карбонатных, ураноорганических и других комплексов, а также в форме гидроксилуранила, уранил-сульфата и др.	Взаимодействие составных частей осадка между собой и с окружающей средой. Биохимические процессы разложения органического вещества с образованием органических кислот, их солей с выделением CO ₂ , H ₂ S, NH ₃ , CH ₄ , H ₂ и др. I. Преимущественно в морских и озерных осадках: Обменные реакции между наддонной водой, иловым раствором и осадком Наддонная вода → Иловый раствор → Твердая фаза осадка $U \leq n \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$ → $U \approx n \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$ → $U = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2} \%$	Формирование геохимических восстановительных барьеров с соответствующими ассоциациями элементов: U+Mo, Se, V и др. в породах водоносных горизонтов, содержащих органическое вещество При погружении осадочных толщ в более глубокие зоны земной коры нарушение сорбционных связей урана и других элементов с органическим веществом и их отложение в виде диспергированных окислов и других соединений: частичная миграция их в наиболее деформированные трещиноватые участки пластов Метасоматическое замещение урановыми чернями и смолкой различных компонентов породы
	Сорбция урана и сопутствующих ему элементов (Mo, V, Cu, Pb, Zn, Se, TR, Ge, Be, Ni, Co и др.) органическими и минеральными коллоидами (фосфатами, минералами глины, гидроокислами Fe, Mn, Al и др.) Окислительно-восстановительные реакции с образованием стяжений и конкреций, замещение сульфидами железа и урановой чернью органических остатков II. Преимущественно в аллювиальных отложениях и торфяниках: Формирование экзодиагенетических концентраций урана при взаимодействии урансодержащих поверхностных и подземных вод с осадками, обогащенными органическим веществом, в результате процессов сорбции, образования ураноорганических комплексов и при окислительно-восстановительных реакциях		
Концентрация U, Th, Zr, Ta, Nb, TR и других в форме аксессуарных минералов в прибрежно-морских и континентальных обломочных отложениях			
Возможное поступление в бассейн осадконакопления вместе с эффузивным материалом и растворами глубокой циркуляции U, As, Sb, Hg, F и других элементов			

Месторождения урана в осадочном чехле

Гипергенные	Седиментогенные	Диагенетические	Катагенетические
Зоны окисления эндогенных месторождений Остаточные и инфильтрационные концентрации урана Инсоляционные накопления урана в районах с аридным климатом (в пустынях)	Прибрежно-морские и аллювиальные уран-ториевые, циркониевые и другие россыпи	Диагенетические месторождения преимущественно в морских и озерных отложениях: в углито-глинистых сланцах, фосфатных, карбонатных породах, мергелях и др. Месторождения экзодиагенеза преимущественно в аллювиальных и болотных отложениях: в песчанках и гравелитах, алевролитах и глинах с остатками углефицированного растительного вещества, в бурых углях, лигнитах, торфяниках и др.	Инфильтрационные месторождения с характерной ролловой формой рудных тел Метаморфогенные месторождения со стратифицированными рудными залежами, включающими рассеянные и жильные формы оруденения
Полистадийные			
Наложение на раннедиагенетические более поздних (катагенетических и других) концентраций урана вследствие длительного развития и унаследованности рудообразующих процессов			
Полигенные			
		В диагенезе, в морских и в континентальных отложениях при взаимодействии продуктов вулканической деятельности и растворов глубокой циркуляции, содержащих уран, с осадками, обогащенными органическим веществом	В катагенезе и на более поздних стадиях изменения рудовмещающих пород, при взаимодействии ранее сформировавшихся экзогенных рудных концентраций с растворами глубокой циркуляции

Таблица 2

Характеристика генетических типов урановых месторождений в породах осадочного чехла

Тип месторождений	Стадия литогенеза, соответствующая времени рудообразования	Источник рудного вещества (урана)	Условия формирования рудных концентраций
Экзогенные Гипергенные 1. Кластогенные 2. Хемогенные	Гипергенез	Эвкогенный	1. Элювиально-делювиальные россыпи урансодержащих минералов в образованиях кор выветривания и в делювиальных отложениях 2. Зоны окисления и инфильтрации на месторождениях урана различных генетических типов
Седиментогенные Кластогенные	Седиментогенез	»	Прибрежно-морские и аллювиальные россыпи урансодержащих минералов, формирующихся при механической дифференциации обломочного материала на путях переноса и в конечных водоемах стока
Диагенетические 1. Диагенетические — в морских отложениях 2. Экзодиагенетические — в континентальных отложениях	Диагенез	»	Рудные компоненты накапливаются и перераспределяются в морских и континентальных осадках в результате обменных химических и биохимических реакций между осадком, иловыми растворами и внешней водной средой (наддонные, грунтовые и другие воды)
Катагенетические 1. Инфильтрационные 2. Адагенные	Катагенез	»	Рудные компоненты, поступающие с нисходящими пластовыми (инфильтрационными) или с восходящими трещинно-жильными (аннагенными) водами в первоначально безрудные осадочные или вулканогенно-осадочные породы, концентрируются в них в результате изменения физико-химических параметров среды (на геохимических барьерах)
Полистадийные 1. Образованные из рассеянных выщелачиваемых концентраций 2. С переработанными диагенетическими рудами	Диагенез — катагенез	»	Рассеянные выщелачиваемые концентрации урана в осадочных породах, а также диагенетические и экзодиагенетические его руды подвергаются дополнительному обогащению на стадии катагенеза под воздействием пластовых или трещинно-жильных вод
Полигенные В: Вулканоогенно-осадочные Г: Гидротермально-осадочные	Седиментогенез — диагенез То же	Эндогенный	Рудные компоненты поступают в морские и континентальные осадки с продуктами наземного или подводного вулканизма (вулканогенно-осадочные) или с термальными растворами по зонам разломов (гидротермально-осадочные) и принимают участие в образовании и диагенезе осадков
Полигенные	Разные стадии литогенеза	»	Совмещение в пределах единого рудного поля разновозрастных экзогенных и эндогенных рудных концентраций

Фиг. 1. Максимальные и средние значения кларков концентрации некоторых рудных элементов (верхние и средние ряды цифр в кружках) в месторождениях разного генезиса (нижние ряды цифр)

- Железо:**
 1 — маргитовые руды КМА,
 2 — россыли магнетита (Япония),
 3 — 6 — железомарганцевые конкреции Тихого океана, Балтийского моря, Черного моря и оз. Пуннус-Ярви соответственно,
 7 — 11 — руды Керченского, Ангаро-Питского, Липецко-Тульских, Алапаевского и Гаринского месторождений соответственно,
 12 — современные осадки Красного моря, гетитовая фация,
 13 — 14 — руды эндогенных месторождений Марганец:
 1 — 2 — окисные марганцевые руды Никопольского месторождения и кор выветривания ЮАР,
 3 — 6 — конкреции Тихого океана, Балтийского и Черного морей, оз. Пуннус-Ярви,
 7 — 9, 11 — карбонатные марганцевые руды Никопольского, Читурского, Караджальского и Икат-Гаргинского месторождений,
 10 — современные осадки Красного моря, гетитовая фация;
Фосфор:
 1 — фосфатные руды карстового типа,
 2 — рыбные костные брекчии,
 3 — фосфориты в современных осадках шельфа Калифорнии и Юго-Западной Африки,
 4 — 5 — фосфориты формаций Фосфория и Бон Вэлли (США),
 6 — конкреции Балтийского моря, содержащие фосфора в рудах месторождений марганца (7, 10), железа (8), в алюмофосфатных корах выветривания (9) и в лабнских апатитах (11)
Ванадий:
 1 — латериты Объединенной республики Танзания и республики Уганды,
 2 — карнититовые месторождения США,
 3 — россыли титаномагнетита,
 4 — конкреции Тихого океана,
 5 — Керченское месторождение,
 6 — углисто-кремнистые сланцы,
 7 — желваки из пермо-триасовых отложений Англии,
 8 — формация фосфория (США),
 9 — ископаемые угли,
 10 — уран-ванадиевые руды в песчанках (США),
 11 — Караджальское месторождение марганца,
 12 — титаномагнетиты (США)
Цинк:
 1 — 3 — конкреции Тихого океана, Балтийского моря, оз. Пуннус-Ярви,
 4 — Керченское месторождение,
 5 — формация Фосфория (США),
 6 — углисто-кремнистые сланцы,
 7 — ископаемые угли,
 8 — пластовые свинцово-цинковые месторождения западных штатов США,
 9 — Караджальское месторождение марганца,
 10 — современные осадки Красного моря, сульфидная фация,
 11 — жильные месторождения полиметаллов (США)
Никель:
 1 — никеленосные коры выветривания,
 2 — 3 — конкреции Тихого океана и Балтийского моря,
 4 — осадочные руды железа,
 5 — Лабинское месторождение марганца,
 6 — фосфориты,
 7 — углисто-кремнистые сланцы,
 8 — ископаемые угли,
 9 — Караджальское месторождение марганца,
 10 — современные осадки Красного моря, сульфидная фация,
 11 — вкрапленные медно-никелевые руды Монча-Тундры,
 12 — жильные месторождения пятиметалловой формации

- Медь:**
 1 — окисленные медные руды республики Заир,
 2 — 3 — конкреции Тихого океана и Балтийского моря,
 4 — Керченское месторождение железа,
 5 — Никопольское месторождение марганца,
 6 — углисто-кремнистые сланцы,
 7 — ископаемые угли,
 8 — медистые песчаники и сланцы,
 9 — месторождения оз. Верхнего (США),
 10 — осадки Красного моря, сульфидная фация,
 11 — меднопорфиновые руды,
 12 — кварц-халькопиритовые руды
Кобальт:
 1 — асболоновые руды (Новая Каледония),
 2 — зоны окисления уран-медно-кобальтовых месторождений,
 3 — 5 — конкреции Тихого океана, Балтийского моря, оз. Пуннус-Ярви,
 6 — Керченское месторождение,
 7 — Никопольское месторождение,
 8 — углисто-кремнистые сланцы,
 9 — ископаемые угли,
 10 — медистые песчаники и сланцы,
 11 — Караджальское месторождение,
 12 — современные сульфидные осадки Красного моря,
 13 — медно-никелевые руды в основных породах,
 14 — жильные месторождения пятиметалловой формации,
 15 — кобальтовые месторождения оз. Онтарио (Канада)
Свинец:
 1 — 3 — конкреции Тихого океана, Балтийского моря, оз. Пуннус-Ярви,
 4 — фосфориты,
 5 — углисто-кремнистые сланцы,
 6 — ископаемые угли,
 7 — Караджальское месторождение,
 8 — современные сульфидные осадки Красного моря,
 9 — пластовые свинцово-цинковые месторождения западных штатов США,
 10 — жильные месторождения полиметаллов
Мышььяк:
 1 — Керченское месторождение,
 2 — формация Фосфория (США),
 3 — углисто-кремнистые сланцы,
 4 — ископаемые угли,
 5 — современные сульфидные осадки Красного моря,
 6 — колчеданные месторождения,
 7 — кварц-арсенопиритовые руды ряда гидротермальных месторождений
Молибден:
 1 — латериты Объединенной республики Танзания и республики Уганды,
 2 — 4 — конкреции Тихого океана, Балтийского моря, оз. Пуннус-Ярви,
 5 — формация Фосфория (США),
 6 — углисто-кремнистые сланцы,
 7 — ископаемые угли,
 8 — пластовые месторождения западных штатов США,
 9 — Караджальское месторождение,
 10 — меднопорфиновые руды месторождения Бинхем (США),
 11 — жильные молибденитовые месторождения
Уран:
 1 — 2 — карнититовые месторождения (США), углисто-кремнистые сланцы:
 3 — 4 — формации Чаттануга и Хартвилл (США),
 5 — 6 — кварцевые сланцы и «кольм» (Швеция),
 7 — сланцы Норвегии,
 8 — сланцы АРЕ,
 9 — конкреции из пермо-триасовых отложений Англии; фосфориты:
 10 — 11 — формации Фосфория и Бон Вэлли (США),
 12 — 13 — платформенных областей,
 14 — современных осадков шельфа,
 15 — костные рыбные брекчии;
 16 — ископаемые угли,
 17 — ураноносные песчаники (США),
 18 — пегматиты редкометалльные,
 19 — мигматиты,
 20 — месторождение Марнак (Франция)

Декады	Элементы	М е с т о р о ж д е н и я														
		Э к з о г е н н ы е										Полигенные		Эндогенные		
		Гипер- генные	Седи- ментогенные	Седиментационно-диагнетические и диагнетические						Экзо- диагнетические	Эпиге- нетические поли- стадийные	Магма- тические	Гидротер- мальные			
II	Fe	15	○	5,7	8,1	7,9	4,7	11	12	8,6	12,5	12	○	14	○	
		12	4	3,0	4,5	5,7	3,0	8,6	9,4	6,4	6,4	10	7,4	6,4	7,1	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
III	Mn	500	500	500	235	105	385	310	315			260	○		245	
		270	300	240	97	68	170	175	195			160	20		○	
		1	2	3	4	5	6	7	8			9	10		11	
IV	P	140	56	155	145	170	27	18	15		155	0,3		150		
		○	28	140	108	○	13	2	11		120	0,07		50		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
V	V	○	67	10	14	220	890	30		110	535	0,74		29		
		9,4	250	6	7,6	100	118	2		0,5	180	0,33		20		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
VI	Zn	○	○	10	2,2	1,2	2,4	12	120	120		1430	4,6	○	1800	
		○	○	5,7	1,4	1,0	1,2	3,6	12	0,7		575	0,56	1080	420	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
VII	Ni	170		345	13	100	7,2	52	40	28		1,5	○	85	1900	
		85		170	2,2	35	2,6	3,4	5,2	0,5		0,5	5,2	42	670	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
VIII	Cu	3190		340	1,02	21	0,8	21		435		2530	1065	○	370	425
		1260		110	0,53	2,1	0,28	6,4		0,4		130	640	980	150	215
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
IX	Co	○	16670	1280	8,9	0,67	17	1,7	10	560		○	0,7	○	55	2780
		1780	1110	195	2,9	0,26	1,3	0,4	2,8	0,7		90	0,35	17	5,5	90
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
X	Pb	○	○	225	2,4	0,63	190	44		190		12	○	3750		2500
		○	○	55	1,4	0,44	○	25		0,9		0,9	58	720		1800
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
XI	As	645	35	485						295		295			2940	
		○	○	○	10	44				○		○			717	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
XII	Mo	○	○	1360	201	14	180	910		9090		○	6	○	9090	
		25		470	79	8,2	27	90		2,7		145	СЛ	180	2730	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
XIII	U	○	○	34	76	160	2000	68	○	2000	4000	1600	○		1600	
		850	5950	25	20	63	○	40	100	1200	1,4	320	○		100	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
XIV	U	○	○	112	60	200	20	210	1870						2000	
		○	○	41	8	12	13	0,4	3,4						160	
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		21		

А. Е. Ферсман, А. П. Виноградов, А. А. Сауков и многие другие выдающиеся геохимики нашей страны. К вопросу классификации месторождений урана в породах осадочного чехла мы неоднократно возвращались по мере накопления новых фактических данных (Данчев и др., 1966; Данчев и др., 1969; Данчев, Стрелянов, 1973). Новый, как нам представляется, более совершенный вариант классификационной схемы (табл. 1 и 2) базируется на принципе сопряженности рудообразующих процессов со стадиями и этапами литогенеза рудовмещающих пород.

Наибольшее внимание в научных исследованиях последнего времени уделялось изучению месторождений урана, связанных с зонами пластового окисления и отличающихся ролловой формой рудных залежей. Для этих месторождений выявлены геологические и гидрогеохимические условия рудообразования, типы рудоконтролирующей эпигенетической зональности, особенности поведения урана, а также молибдена, селена и ряда других сопутствующих элементов на геохимических барьерах. Имеется опыт разработки классификационных схем специально для этой группы месторождений. Другие генетические классы экзогенных месторождений урана освещены в литературе со значительно меньшей детальностью.

Типизация месторождений урана в породах осадочного чехла, основанная на принципе сопряженности рудообразующего процесса со стадиями литогенеза рудовмещающих пород, позволяет выделить среди них ряд генетических классов, таких как гипергенные, седиментогенные (россыпи уран-ториевых минералов), диагенетические и экзодиагенетические, катагенетические (эпигенетические), полистадийные, а также группу полигенных месторождений. Месторождения перечисленных групп и классов формируются в различных геологических и геохимических условиях. Они различаются типами рудоконтролирующей зональности, формой рудных залежей, текстурами руд, их вещественным составом и другими признаками.

К числу важных вопросов геохимических исследований на месторождениях относится изучение кларков концентрации (КК) рудных элементов. Кларки концентрации служат количественным показателем миграции и распределения элементов в рудах и во вмещающих породах в процессе формирования месторождений (первичные ореолы) и дальнейшего их преобразования (вторичные ореолы). Это обстоятельство побудило Е. А. Головина (Батулин и др., 1965) использовать величину кларков концентрации элементов и, в частности, урана в качестве дополнительного критерия для разграничения сингенетических и эпигенетических его месторождений. При всей кажущейся простоте и убедительности рассуждений этого автора с такой точкой зрения трудно согласиться. В соответствии с принципом стадийности формирования экзогенных месторождений сингенетические и эпигенетические рудные концентрации долж-

ны различаться не по признаку наложенности оруденения на породу и на осадок, а по признаку близкой одновременности или неодновременности образования оруденения и вмещающей его породы. С этих позиций все седиментационные и диагенетические месторождения сингенетичны, так как они формируются в процессе осадконакопления и преобразования осадков в осадочные породы. Это не противоречит тому, что диагенетические концентрации урана и других редких и рассеянных элементов, как правило, наложены на осадок. В этом отношении не составляют исключения ураноносные фосфориты и черные сланцы — единственные рудные урановые образования, причисляемые к сингенетическим Е. А. Головиным и другими сторонниками «эпигенетической теории».

Экзодиагенетические месторождения урана, формирующиеся в период торфонакопления и преобразования торфов в бурые угли, т. е. на стадии диагенеза, также должны относиться к сингенетическим месторождениям, а не к эпигенетическим, как полагают С. Г. Батулин и др. (1965). Поскольку группа сингенетических месторождений урана не исчерпывается только ураноносными фосфоритами и черными сланцами, то представления Е. А. Головина о низких кларках концентрации урана в сингенетических его рудах неверны. Кроме того, в самих фосфоритах и черных сланцах наряду с обычными средними и низкими концентрациями урана весьма часто встречаются высокие и очень высокие концентрации (к высоким мы относим значения $КК \geq 100$). В этом легко убедиться при ознакомлении с фиг. 1, иллюстрирующей величины кларков концентрации урана и других металлов в месторождениях различных генетических типов. Работы, использованные при составлении этой фигуры, указаны в списке литературы.

Недостаток информации в имеющихся литературных источниках не позволил нам с одинаковой степенью детальности охарактеризовать месторождения всех генетических классов. Наибольшее количество месторождений включенных в выборку, относятся к диагенетическим. Именно в отношении месторождений данного класса сложилось необоснованное мнение о том, что кларки концентрации рудных элементов в них низкие и варьируют в сравнительно узких пределах. На фиг. 1 видно, что максимальные и средние кларки концентрации урана в углисто-кремнистых (черных) сланцах и в фосфоритах весьма различны. Они изменяются в сланцах от 34 до 2000 (максимально) и от 20 до 1200 (в среднем), а в фосфоритах соответственно от 20 до 1870 и от 0,4 до 41. В экзодиагенетических ураноугольных месторождениях максимальное значение $КК \geq \geq 4000$, тогда как для неураноносных углей оно составляет всего лишь 1,4 в среднем. Кларки концентрации урана в рудах месторождений других генетических классов также изменяются в широких пределах. Не составляют исключения и инфильтра-

ционные эпигенетические месторождения урана, локализованные на выклинивании зон пластового окисления. В пределах таких зон формируются наряду с богатыми и бедные, забалансовые руды и даже вышекларковые концентрации урана. Таким образом, по величине кларков концентрации нельзя различать сингенетические эпигенетические концентрации урана. Это заключение справедливо и для месторождений других металлов в осадочных породах, что также нашло свое отражение на фиг. 1.

Известно, что палеогеографические, фациальные и геохимические обстановки диагенетического железо- и марганцевородного процессов отличаются большим разнообразием (Формозова, 1959; Варенцов, Формозова, 1962; Литвиненко, 1964; Страхов и др., 1968). Еще более различны условия формирования месторождений разных генетических классов. Эти различия мало влияют на концентрацию главных или типоморфных (Перельман, 1972) элементов с высокими кларками в литосфере, к числу которых относятся железо, марганец, фосфор, и весьма существенно — на концентрацию второстепенных элементов с низкими кларками. Кларки концентрации железа, марганца и фосфора, как это видно на той же фиг. 1, в месторождениях разного генезиса изменяются незначительно, в пределах одного порядка. При этом все месторождения железа характеризуются низкими значениями кларка концентрации, не превышающими 12—14, а месторождения других элементов — высокими: 100—500 для марганца и 140—170 для фосфора. В противоположность этому кларки концентрации малых элементов могут отличаться на несколько порядков в рудах месторождений не только разных генетических классов, но и в месторождениях, относящихся к одному генетическому классу или даже к его разновидностям. Примером могут служить железомарганцевые конкреции, известные в современных бассейновых осадках, и являющиеся типичными седиментационно-диагенетическими образованиями (Страхов и др., 1968). Озерные конкреции содержат минимальные, а океанические конкреции — максимальные содержания ряда малых элементов, причем в океанических они значительно выше, чем в рудах гидротермальных и вулканогенно-осадочных марганцевых месторождений (фиг. 2). Так, в конкрециях оз. Пуннус-Ярви (Карелия) и Тихого океана кларки концентрации отдельных малых элементов различаются: кобальта — на четыре порядка, никеля, меди и свинца — на три, молибдена — на два порядка.

Таким образом, кларки концентрации урана и других сопутствующих ему элементов могут быть близкими по своему значению в рудах месторождений различных генетических классов и, наоборот, они могут изменяться в широких пределах в месторождениях, относящихся к одному генетическому классу и даже к одной его разновидности. В свете изложенных фактов

становится очевидным, что величина кларков концентрации урана и других элементов не может быть непосредственно использована в качестве критерия принадлежности экзогенных месторождений к тому или иному генетическому классу.

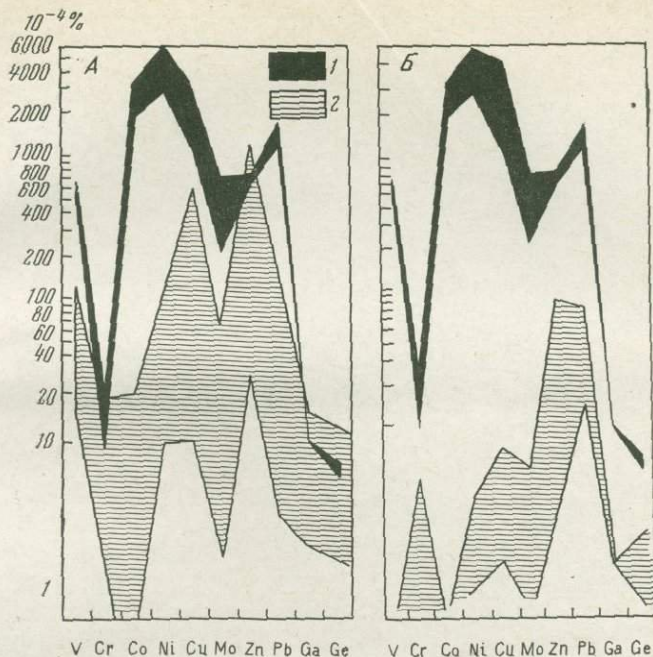
В качестве другого важного геохимического показателя типизации урановых месторождений нередко привлекаются парагенетические ассоциации элементов в рудах. Это нашло свое выражение в классификациях М. Н. Альтгаузена, Р. П. Фишера (1956), Д. Гриффита и др. (1959). В классификациях рудных месторождений И. Г. Магакьяна (1950) и Е. Е. Захарова (1953) парагенетические ассоциации элементов выступают в качестве главного классификационного признака, в соответствии с чем выделяются рудные ассоциации и рудные формации. Нам представляется, что если для эндогенных рудных месторождений роль этого показателя в их классификации весьма существенна, то для экзогенных месторождений парагенетические ассоциации элементов не могут рассматриваться в качестве одного из главных классификационных признаков. В экзогенном процессе парагенетические ассоциации рудных элементов определяются прежде всего источником рудного вещества и типом концентраторов в осадках и осадочных породах. Сочетание этих двух факторов в условиях морского и континентального осадкообразования неодинаково. В условиях морского рудообразования в качестве источника рудных элементов служат воды бассейна, состав которых отражает усредненный характер веществ, поступающих с континента, а концентраторами являются разнообразные соединения железа, марганца, фосфора, алюминия, а также органическое вещество преимущественно сапропелево-битумного ряда. Это определяет более или менее устойчивые парагенетические ассоциации элементов в осадочных рудах, зависящих прежде всего от типа концентратора. Различные исследователи (Геохимия..., 1966; Краускопф, 1958; Лукашов, 1964) приводят следующие характерные ассоциации элементов:

- 1) в бокситах — Ga (Nb, Ti, TR, Zr);
- 2) в железных рудах — V, P, As, (Cr, Ni, Co, Ge, Ga и др.);
- 3) в марганцевых рудах — Ba, Co, Tl (P, V и др.);
- 4) в фосфоритах — TR, Zr, U, Se, Sr (Be, Nb и др.);
- 5) в углисто-кремнистых сланцах — U, Mo, V, Zn, Ni, Pb,

Cr, Ag, Au и др.

(в скобках приведены второстепенные элементы).

Большинство из перечисленных выше ассоциаций редких и малых элементов (вместе с вмещающими их фосфоритами, железными и другими рудами) относится к диагенетическим образованиям. Иногда источником при формировании диагенетических рудных концентраций в осадках морских бассейнов являются высокоминерализованные растворы, проникающие в морской бассейн по зонам глубинных разломов, или связанные с подводной вулканической и фумарольной деятельностью.

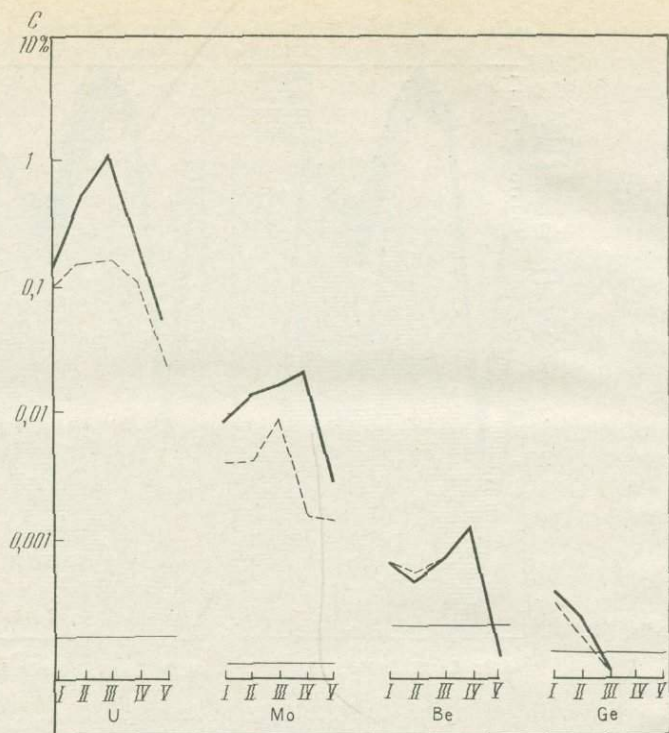


Фиг. 2. Сопоставление средних содержаний микроэлементов в железо-марганцевых конкрециях современных пелагических осадков океанов с их содержаниями в марганцевых вулканогенно-осадочных рудах (А) и в гидротермальных родохрозитовых рудах (Б)

1 — распределение микроэлементов в современных марганцевых конкрециях,
2 — распределение микроэлементов в осадочных (на А) и гидротермальных (на Б) рудах (по Н. М. Страхову и др., 1968)

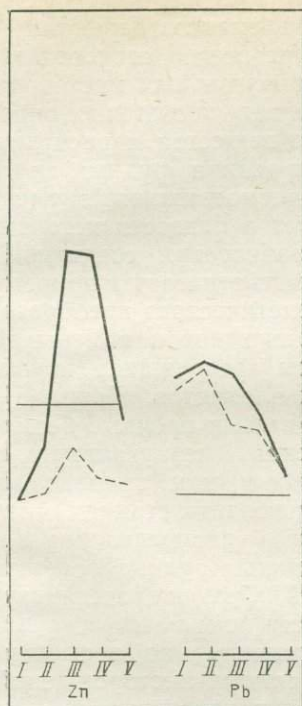
В таких полигенных рудных образованиях создаются специфические ассоциации элементов с высоким уровнем концентрации некоторых из них (Дегенс, Росс, 1974; Дзоценидзе, 1972; Шнюков, 1974).

В условиях континентального осадкообразования в качестве источников рудных элементов выступают разнообразные по своему петрохимическому составу разрушающиеся горные породы, а также рудные компоненты, заключенные в них. Коры выветривания с их разнообразными минеральными коллоидами представляют собой начальную стадию накопления многих рудных элементов в экзогенном процессе. Гумусовое органическое вещество, обогащающее осадки определенных фациальных комплексов континентальных отложений и характеризующееся высокими сорбционными и восстановительными свойствами и способностью образовать разнообразные металлоорганические комплексы, является универсальным концентратором для



многих элементов и их соединений. Этими его свойствами определяются высокий уровень концентраций и контрастность накопления урана и ряда других элементов в экзодиагенетических рудных образованиях. Свою геохимическую активность гумусовое органическое вещество сохраняет достаточно длительно как в условиях раннего и позднего диагенеза, так и на ранних этапах катагенеза. В связи с этим месторождением различных генетических классов (диагенетических и катагенетических) нередко присущи сходные ассоциации элементов, тогда как в месторождениях одного класса, не связанных с различными источниками минерального питания, они могут существенно варьировать. Таким образом, различия ассоциаций элементов в рудах тех или иных конкретных месторождений в условиях континентального рудогенеза определяются прежде всего разными источниками минерального питания.

Существенные колебания в значениях кларков концентрации и в составе ассоциаций элементов, сопутствующих урану в рудах экзогенных урановых месторождений, не позволяют использовать их в качестве основных классификационных признаков. Вместе с тем при изучении конкретных месторождений и рудных районов анализ данных об ассоциациях элементов поз-



Фиг. 3. Средние содержания (С) урана и сопутствующих элементов в углях и углистых породах с различной зольностью

- I — пробы с зольностью до 30% (60 проб);
- II — от 30 до 50% (65 проб);
- III — от 50 до 70% (47 проб);
- IV — от 70 до 90% (24 пробы);
- V — более 90% (98 проб).

Сплошные кривые построены с учетом всех проб, пунктирные — за вычетом проб с ураганными содержаниями урана (больше 1%). Горизонтальными линиями показаны кларковые содержания каждого элемента

воляет решать ряд важных генетических вопросов, в том числе проблему источника рудного вещества. В качестве примера рассмотрим кратко, что дают наиболее характерные парагенетические ассоциации элементов для изучения рудообразующего процесса в месторождениях урана, приуроченных к угленосным формациям. В месторождениях этой группы наиболее часто встречаются молибден, бериллий, германий, мышьяк, свинец, цинк, галлий и другие элементы. Уровень концентрации их и распределение в углях различной зольности в пределах одного месторождения обычно неодинаков (фиг. 3). Каждый из этих элементов, наряду с общим свойством концентрироваться гумусовым органическим веществом, имеет и достаточно четко выраженные индивидуальные геохимические особенности: в частности, степень подвижности тех или иных элементов и их соединений в экзогенных условиях, способность образовать различные формы концентрации: сорбционные, металлогенетические комплексы, собственные минералы.

Наиболее близки из отмеченных выше элементов по условиям миграции и концентрации уран и молибден. Сходством геохимических свойств этих элементов объясняется их совместное присутствие в рудах большинства экзогенных урановых месторождений.

Особый интерес представляет триада элементов бериллий — германий — уран. Бериллий и германий не всегда сопровождают уран, но их присутствие в рудах ураноугольных месторождений в повышенных количествах позволяет достаточно определенно устанавливать источник рудного вещества и раскрыть некоторые детали стадийности в формировании рудных залежей. Присутствие в рудах бериллия — малоподвижного элемента в экзогенных условиях, свидетельствует о близости источника, а наличие комплексных металлоорганических соединений элементов этой триады указывает на диагенетическую природу рудных концентраций. В процессе катагенетического преобразования рудовмещающих пород ураноорганические и в меньшей степени германийорганические комплексы, разрушаясь, преобразуются в собственные минералы этих элементов. Бериллий, имея постоянную валентность и образуя весьма прочные бериллийорганические комплексные соединения, не участвует в окислительно-восстановительных реакциях и, как правило, не образует собственных минералов на более поздних стадиях литогенеза. Этим объясняется разный характер распределения бериллия, германия и урана в пределах единых рудных залежей ураноугольных месторождений. Германий, будучи рассеянным элементом, не имеет в экзогенном процессе локальных источников питания. Этим объясняются его сравнительно невысокие кларки концентрации в рудах урано-угольных месторождений. Поэтому высокие содержания германия в некоторых из них, чаще всего указывают на поступление германия в область осадконакопления с продуктами вулканической, фумарольной деятельности. Тот же вулканический источник характерен, по-видимому, и для мышьяка, в случаях его высоких содержаний в рудах экзогенных урановых месторождений.

Цинк, как правило, образует высокие концентрации в рудах экзогенных урановых месторождений, претерпевших интенсивные катагенетические преобразования. Этим объясняется существенная разница в содержаниях цинка в рядовых рудах (нижняя пунктирная линия) и в рудах с высоким содержанием урана (верхняя линия) на фиг. 3. Таким образом, в отличие от триады бериллий, германий, уран, характеризующей главным образом ранние стадии рудного процесса, цинк относится к элементам, высокие концентрации которых возникают в рудах на поздних стадиях рудообразования.

Заключение

Из некоторых особенностей миграции и концентрации урана и сопутствующих ему элементов (Mo, Be, Ge, Zr, Pb, As) в экзогенном процессе особое внимание обращено на парагенетические ассоциации элементов и их кларки концентрации.

В различных генетических классах месторождений они могут быть близкими и могут быть существенно разными в пределах одного из классов. В связи с этим попытки подойти к классификации урановых месторождений, исходя из парагенетических ассоциаций элементов и их кларков концентраций, как это имело место в опубликованных работах ряда авторов, лишены оснований. Вместе с тем эти геохимические показатели дают ценную дополнительную информацию о возможной природе источника рудного вещества, о геохимических особенностях рудообразующего процесса.

Литература

- Алабужин Б. В.* Уран.— В кн.: Минеральные ресурсы промышленно развитых капиталистических стран, 1974.
- Альтгаузен М. Н.* Уран.— В кн.: Металлы в осадочных породах. «Наука», 1956.
- Батулин С. Г.* и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. М., Атомиздат, 1965.
- Батурин Г. Н.* Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат, 1975.
- Бушинский Г. И.* Формация фосфория. М., «Наука», 1975.
- Быховер Н. А.* Экономика минерального сырья. М., «Недра», 1969.
- Варенцов И. М., Формозова Л. Н.* Осадочные руды железа и марганца. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Вопросы геохимии.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1—3. М., «Наука», 1966.
- Гриффит Д.* и др. Типы месторождений радиоактивных минералов и запасы руды в Канаде.— В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Избранные труды иностранных ученых, т. 8. Атомиздат, 1959.
- Данчев В. И.* и др. Образование экзогенных месторождений урана и методы их изучения. М., Атомиздат, 1966.
- Данчев В. И.* и др. Бериллий в угленосных отложениях и сидеритовых конкрециях третичного возраста.— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 5.
- Данчев В. И., Стрелянов Н. П.* Ураноугольные месторождения и их главные генетические типы.— Геология рудных месторождений, 1973, № 3.
- Данцев В. И.* О стадийности формирования уранового и редкометального оруденения в осадочных породах.— Атомная энергия, 1974, 36.
- Дзоценидзе Г. С.* Горячие рассолы Красного моря и вопросы вулканогенно-осадочного рудогенеза.— Геология рудных месторождений, 1972, № 5.
- Евсеева Л. С.* и др. К вопросу об условиях образования и классификации экзогенных эпигенетических месторождений урана.— В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967.
- Евсеева Л. С.* и др. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Атомиздат, 1974.
- Захаров Е. Е.* К вопросу о классификации месторождений полезных ископаемых.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5.
- Зеленова О. И.* и др. Два класса восстановительных геохимических барьеров в экзогенных урановых месторождениях.— Атомная энергия, 1970, 28, вып. II.
- Каширцева М. Ф.* Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. М., «Недра», 1970.
- Козлов А. А.* Некоторые особенности связи урана с фосфатом фосфоритов Русской платформы.— Геохимия, 1975, № 3.

- Котляр В. Н. и др. Месторождения радиоактивных и редких металлов. М., Атомиздат, 1973.
- Красулин В. С. Справочник техника-геолога. М., «Недра», 1967.
- Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., ИЛ, 1958.
- Лисицын А. К. Гидрогеохимия рудообразования. М., «Недра», 1975.
- Литвиненко А. У. К геохимии Керченского железорудного бассейна.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 4.
- Магакьян И. Г. Главные промышленные свойства и типы руд.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1950, № 4.
- Минеральные ресурсы капиталистических стран. Вып. 1959. М., Госгеолтехиздат, вып. 1963.
- Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972.
- Перельман А. И. Кларки концентрации и их роль в геохимии.— В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М., «Наука», 1973.
- Попов В. И. Использование кларков для оценки баланса химических элементов и вероятности нахождения осадочных месторождений. В кн.: Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Сауков А. А. Радиоактивные элементы Земли. М., Госгеолиздат, 1961.
- Сауков А. А. Историзм в геохимии.— В кн.: Взаимодействие наук при изучении Земли. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1966.
- Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. Изд. 2-е. М., «Недра», 1969.
- Современное гидротермальное рудообразование. М., «Мир», 1974.
- Страхов Н. М. и др. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М., «Недра», 1968.
- Формозова Л. Н. Железные руды северного Приаралья. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Хейнрих Э. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. М., ИЛ, 1962.
- Холодов В. Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М., «Наука», 1973.
- Шнюков Е. Ф. и др. Полезные ископаемые Мирового океана. Киев, «Наукова думка», 1974.

Е. Н. Борисенко

Процессы глеевого катагенеза в породах красноцветной формации

С породами красноцветной формации пространственно и генетически связаны месторождения меди, урана, хрома, свинца, серебра и других металлов. Многие исследователи считают, что источником металла при формировании этих месторождений служила сама красноцветная толща. Первоначальное накопление металлов в ней могло быть рассеянным и незначительным, но последующие процессы, обуславливавшие перераспреде-



Фиг. 1. Приконтактное оглеение прослоев песчаников (1) и глинистых алевролитов (2) в отложениях нижнего мела в Средней Азии

ние вещества, могли создать промышленные концентрации рудных компонентов. Особенно большая роль в перераспределении вещества отводится деятельности подземных вод — катагенезу. Понятие о катагенезе, как процессе, обуславливающим изменения в породах под воздействием подземных вод, было введено в науку А. Е. Ферсманом (1934) и в дальнейшем развито и широко использовано А. И. Перельманом (1959). Под катагенезом понимается вся совокупность изменений, вызываемых в горных породах подземными водами зоны гипергенеза.

Породы красноцветной формации повсеместно несут на себе следы деятельности подземных вод — катагенеза. Одним из характерных признаков красноцветной формации, выделяющих ее среди других геологических образований, является ее преимущественно песчано-алевролитово-глинистый состав с преобладающей красно-бурой и коричневато-красной окраской пород при резко подчиненном распространении серых, голубоватых и зеленоватых тонов окраски (фиг. 1). Исследованиями А. Е. Ферсмана, И. В. Попова, В. И. Данчева, А. Н. Гейслера, А. И. Перельмана доказано вторичное происхождение части зеленовато-серой окраски во многих красноцветных толщах в результате восстановления и частичного выноса железа под воздействием бескислородных и бессероводородных подземных вод.

А. И. Перельман (1959) назвал этот процесс глеевым катагенезом (или оглеением). Он первый обратил внимание на то, что процесс изменения окраски пород в красноцветной формации, связанный с восстановлением и частичным выносом железа по своему характеру аналогичен оглеению, протекающему в

современных четвертичных отложениях и почвах, где этот процесс хорошо изучен, и предложил распространить этот термин на подзону катагенеза.

Современное оглеение широко развито в заболоченных районах, где при недостатке кислорода под влиянием жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов в грунте начинают проявляться восстановительные процессы и ряд элементов из окисной формы переходит в закисную. Опытными работами доказано, что оглеение — преимущественно микробиологический процесс. Стерилизация породы приводит к прекращению процесса оглеения (Зайдельман, 1974). Одним из наиболее характерных показателей оглеения является восстановление окисных соединений железа и марганца до закисных форм, в результате чего заболоченные почвы и грунты приобретают сизую, зеленоватую, серую и охристо-серую окраску.

В красноцветной формации обычно наблюдается четкая текстурная приуроченность окраски. Сероватые, сизоватые, зеленоватые и другие светлоокрашенные породы имеют более грубый механический состав или более трещиноваты по сравнению с красными. Это прежние водоносные горизонты, в которых и развивалось оглеение. Оно характеризуется теми же внешними признаками, что и в современных почвах и грунтах, но в отличие от последнего было обусловлено не поверхностными, а подземными, межпластовыми водами. Оно развивалось под влиянием продуктов жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов в тех водоносных горизонтах или частях водоносных горизонтов и примыкающих к ним водоупоров, где создавались условия, благоприятные для жизнедеятельности этих микроорганизмов.

Глеевой катагенез изучался нами в палеозойских отложениях Киргизского хребта, в пермо-карбоновых отложениях Центрального Казахстана, в отложениях верхней перми и триаса Приуралья, Поволжья и Северного Казахстана, мела и палеогена хребтов Дарваз, Каратегин, Петра Первого в Памиро-Алае, в меловых отложениях Ферганы и хребта Кугитанг в Восточной Туркмении, в отложениях мела и палеогена Таджикской депрессии, палеозойских и неогенчетвертичных отложениях Центрального Тянь-Шаня. Изучение этих красноцветных толщ показало, что глеевой катагенез является характерной особенностью красноцветной формации. Он повсеместно распространен в областях развития красноцветных отложений разного возраста, генезиса и различной принадлежности к геотектоническим структурам. Глеевой катагенез не развивался или развивался слабо в свитах, сложенных однородными мощными толщами песчаников, конгломератов, глин, т. е. там, где не было чередования водоносных и водоупорных горизонтов.

В результате многолетних наблюдений автором была отработана методика опробования, изучения морфологии, изменения физико-механических свойств и геохимии глеевого ката-

гене́за в красноцветной формации с применением специализированной статистической обработки данных по распределению микроэлементов в процессе оглеения (Борисенко, 1969, 1971).

Основным объектом исследования при изучении глеевого катагенеза является геохимический профиль, включающий эпигенетические изменения в былых водоносных горизонтах и в прилегающих к ним частях водоупоров. В него входят неизменные красно-бурые глинистые породы, оглеенные глинистые породы, оглеенные песчаники или другие водопроницаемые породы и неизменные красно-бурые водопроницаемые породы. Изучение глеевого катагенеза проводится путем отбора и сравнения сопряженных (красно-бурые и зеленовато-серые) проб из литологически однородных пород, например: красновато- и розовато-бурые песчаники — продукты их оглеения (зеленовато- и голубовато-серые песчаники); красные и розово-бурые глины и глинистые алевролиты — продукты их оглеения (голубовато- и зеленовато-серые глины и глинистые алевролиты). Сопряженные пробы отбираются в непосредственной близости друг от друга, расстояние между ними не должно превышать 10 см. При ширине оглеенного горизонта более 10 см рационально отбирать пробы из центральной части оглеенного горизонта и непосредственно на контакте его с породами другого литологического состава. Неизменные красно-бурые породы можно опробовать через 0,5 м.

Сопряженные пробы подвергаются минералого-петрографическому и геохимическому изучению, основанному на следующих видах анализов: химический (в том числе полярографический), спектральный, рентгено-химический, инфракрасной спектроскопии, термический, гранулометрический, определение пористости и емкости поглощения.

Некоторые геохимические особенности красноцветной формации

Красноцветная формация образуется в период превращения геосинклинальных зон в складчатые области, располагается в краевых частях платформ, в непосредственной близости от области сноса поднимающихся и интенсивно разрушающихся горных сооружений. Область осадконакопления красноцветов характеризуется слабой дифференциацией тектонических движений и равнинным или холмистым рельефом (Страхов, 1946; Рухин, 1969). Наиболее мощные красноцветные толщи образуются в периоды, непосредственно следующие за эпохой интенсивного орогенеза и территориально всегда связаны с вновь возникающими горными сооружениями. Накопление красноцветных толщ происходило на аллювиальных равнинах, граничащих с зоной лагун и мелким морем и у подножья горных хребтов, в мелководных заливах, лагунах, озерах, речных долинах и дельтах в условиях семиаридного или аридного климата при гос-

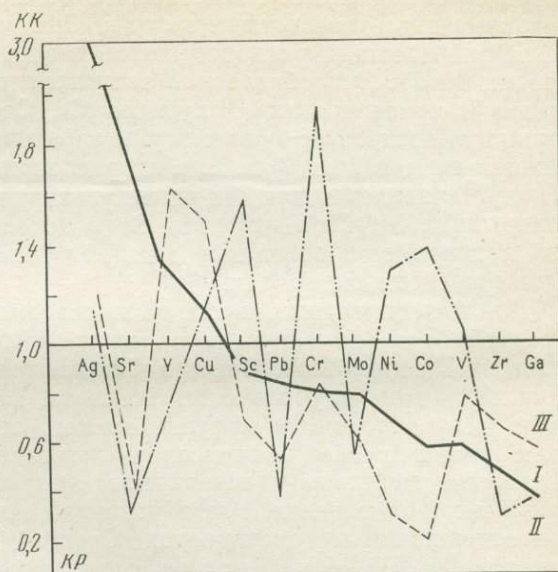
подстве в области сноса гумидного климата (Страхов, 1954; Перельман, Борисенко, 1965).

При изменении условий осадконакопления от семиаридных до экстрааридных в красноцветных отложениях последовательно увеличивалось количество подвижных компонентов. По составу подвижных компонентов отложения красноцветной формации подразделяются на бескарбонатные, карбонатные, загипсованные и засоленные. Наиболее распространены карбонатные красноцветные отложения, содержавшие в былые времена гидрокарбонатно-натриевые (или содовые) воды. В них широко проявлен карбонатный глеевый катагенез. Поскольку красноцветы представляют собой непосредственные аккумуляции продуктов разрушения пород области сноса, претерпевших лишь незначительную дифференциацию и переработку в процессе переноса и осадконакопления, то они должны отражать все основные металлогенические особенности этих пород.

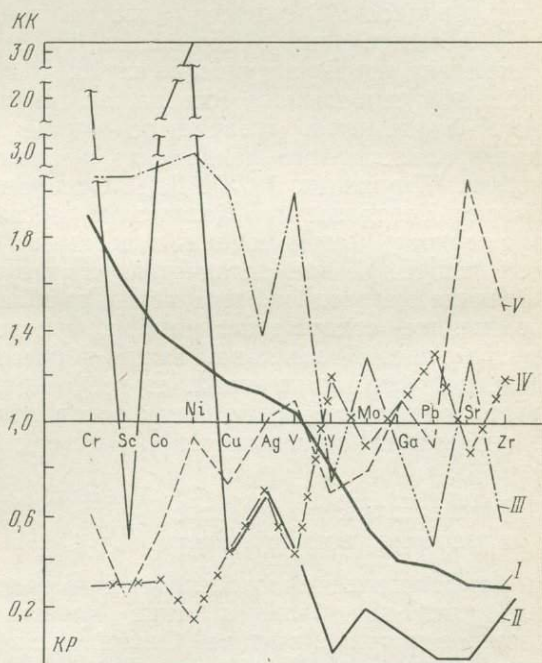
Мы сопоставили содержания микроэлементов в красноцветных породах верхней перми Приуралья, мела и палеогена Средней Азии, пермо-карбона Центрального Казахстана и породах кислого, среднего, основного и ультраосновного состава, распространенных в областях сноса, и получили подтверждение этой закономерности (фиг. 2, 3). Содержания элементов выражены в кларках концентрации (КК), когда отношение содержания элемента в породе к кларку его в земной коре >1 , и кларках рассеяния (КР), когда это отношение <1 . Микроэлементы в породах красноцветной формации находятся, как правило, в рассеянном состоянии. Их средние содержания либо значительно ниже кларка, либо приближаются к кларку и редко превышают его. Однако красноцветные породы отдельных районов различаются по содержанию микроэлементов. На фоне общих низких концентраций микроэлементов в каждой красноцветной толще выделяется свой комплекс элементов с относительно повышенным содержанием. Это хорошо видно на графиках геохимических спектров содержаний микроэлементов в красноцветных породах. На фиг. 2 за фон принят спектр содержаний элементов в красноцветах мела и палеогена Средней Азии. Элементы расположены здесь в порядке убывания их КК. Спектр их распределений имеет вид нисходящей линии. Спектры распределения микроэлементов в верхнепермских красноцветах Приуралья и пермо-карбонатов красноцветах Центрального Казахстана имеют вид ломаных линий, резко отличающихся от фоновой. На фиг. 2 хорошо видно, что в красноцветных отложениях Средней Азии повышено по сравнению с другими районами содержание Sr, Ag, Pb, Mo в Приуралье — Cr, Ni, Co, V, Sc, в Центральном Казахстане — Y, Cu, т. е. каждый район имеет свою геохимическую специфику.

Различия в распределении микроэлементов в красноцветных толщах отдельных районов объясняются разным составом

Фиг. 2. Геохимические спектры содержаний микроэлементов в красноцветных алевролитах мела и палеогена Средней Азии (I), верхней перми Приуралья (II), пермокарбона Центрального Казахстана (III)



Фиг. 3. Геохимические спектры содержаний микроэлементов в красноцветных породах верхней перми Приуралья (I), породах ультраосновного (II), основного (III), кислого (IV) и среднего (V) состава



пород областей сноса. Известно, что на Урале широко развиты основные и ультраосновные породы. Они занимают здесь 62,1% от общей площади распространения магматических пород (Соловьев, 1952). Это обусловило значительно повышенные содержания в красноцветах Приуралья Cr, Co, Ni, Sc, V — характерных элементов основных и ультраосновных пород, что и отражает кривая I на фиг. 3. Она расположена между кривыми III и II и является как бы их результирующей. Максимальные содержания Sc, Cu, Ag, V, Mo, Sr в основных породах на кривой красноцветов погашены минимальными содержаниями их в ультраосновных породах.

Для красноцветных пород, распространенных в южной части Средней Азии, областью сноса служили горные хребты Тянь-Шаня и Памиро-Алая. Здесь наблюдаются выходы магматических пород мезо-кайнозойского возраста. Главная масса их приходится на интрузии и эффузии кислого состава. Основные породы имеют резко подчиненное значение (Соловьев, 1952). С кислыми эффузивами генетически связано полиметаллическое сульфидное оруденение. Это обусловило относительно повышенное содержание в красноцветах Средней Азии таких элементов, как Ag, Pb, Mo. Высокое содержание Sr в красноцветах Средней Азии объясняется, по-видимому, широким развитием в них процессов засоления и частым присутствием целестина.

В формировании палеозойских красноцветов Центрального Казахстана принимал участие сложный комплекс пород: интрузии и эффузии кислого состава, слагающие выступы палеозойского фундамента, древние осадочные толщи, выполняющие впадины складчатого фундамента и частично породы основного состава (Дружинин, 1973). Д. Г. Сапожниковым (1948) на территории Центрального Казахстана установлена региональная зараженность медью средне- и верхнепалеозойских толщ, перекрывающих древние складчатые структуры. Широкое распространение медьсодержащих пород в области сноса обусловило повышенное содержание меди в красноцветных отложениях Центрального Казахстана. Таким образом, состав пород красноцветной формации отражает все основные геохимические и металлогенетические особенности пород областей сноса. Каждая красноцветная толща имеет свою геохимическую специфику.

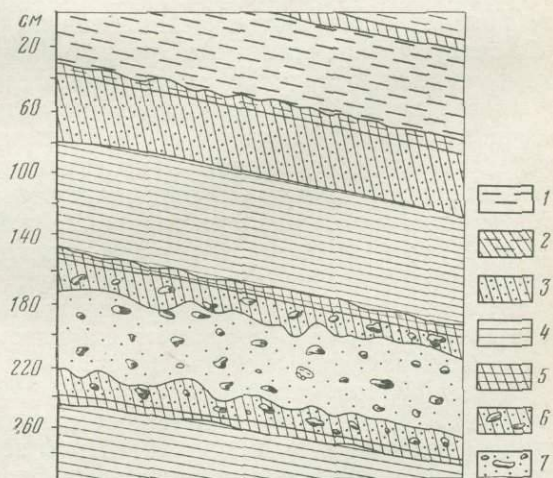
Катагенетическое оглеение в красноцветной формации

По морфологическим особенностям в красноцветной формации выделяется два больших типа катагенетического оглеения: сплошное и приконтактное. Сплошное оглеение развивается по всему водоносному горизонту. Оно характерно для маломощных прослоев и линз песчаников и конгломератов (от нескольких сантиметров до 1 м), заключенных в толще глинистых

красноцветных пород. Приконтактное оглеение развивается на границе водоносных и водоупорных пород. Зоны оглеения выделяются в виде хорошо прослеживающихся светлоокрашенных полос. Это наиболее распространенный тип оглеения в красноцветной формации. Он описан во всех изученных красноцветных толщах (фиг. 4). Установлено, что характер и величина зон приконтактного оглеения зависит от механического состава пород, их трещиноватости, количества рассеянной органики и от мощности водоносного горизонта. При прочих равных условиях вдоль более мощных водоносных горизонтов зоны приконтактного оглеения шире, чем вдоль маломощных горизонтов. В водоупорах, сложенных однородными породами тонкого механического состава (глины, например), зоны приконтактного оглеения обычно уже, чем в водоупорах, сложенных породами более грубого механического состава (песчано-глинистые алевролиты, например). В первом случае границы зон обычно четкие линейно вытянутые, во втором — неровные, извилистые. Но во всех случаях зоны оглеения в толще красноцветных пород строго следуют контурам контакта водоносных и водоупорных горизонтов. Такой характер оглеения сохраняется и в том случае, когда прослойки песчаников ложатся на размытую поверхность глинисто-алевролитистой толщи. Это свидетельствует об эпигенетическом характере оглеения. Оглеение произошло после формирования данной толщи пород, погружения ее на глубину и перекрытия песчаных прослоев глинистыми. Об эпигенетическом характере оглеения свидетельствует и изменение окраски красно-бурых, глинистых катунов, заключенных в прослоях песчаников. В зоне оглеения песчаников эти катуны оглеены по внешнему контуру и имеют с поверхности зеленовато-серую окраску, в центре катунов сохраняется красно-бурая

Фиг. 4. Оглеение в палеогеновых красноцветах хребта Петра Первого (бассейн р. Сурхоб)

- 1 — красно-бурые алевролиты;
- 2 — зеленовато-серые (оглеенные) алевролиты;
- 3 — голубовато-серые (оглеенные) песчаники,
- 4 — бурые глины;
- 5 — зеленовато-серые (оглеенные) глины;
- 6 — серые (оглеенные) конгломераты;
- 7 — желтовато-бурые конгломераты



окраска. В неоглеенной части прослоев песчаников катуны имеют красно-бурый цвет.

Катагенетическое оглеение произошло раньше дислокаций, нарушивших горизонтальное залегание слоев в красноцветных толщах. Об этом свидетельствует частое отсутствие связи в залегании зеленоватых слоев с современным рельефом. Оглеенные прослои часто имеют почти вертикальное падение. Если дислокации не изменяли или мало изменяли гидродинамический и геохимический режим былых водоносных горизонтов, то оглеение могло развиваться и после дислокаций, о чем свидетельствует оглеение пород вокруг трещин, по которым произошло смещение слоев. Таким образом, изучение особенностей проявления глеевого катагенеза во многих красноцветных толщах свидетельствует о том, что этот процесс может развиваться в насыщенных водой породах в любое время, когда там создаются восстановительные условия. Возможное начало оглеения в породах красноцветной формации — период превращения осадка в породу, конец — иссушение водоносного горизонта. Однако наиболее интенсивно приконтактное оглеение проявляется после отложения красноцветных толщ и погружения их на некоторую глубину, в период позднего диагенеза и раннего эпигенеза.

Сравнение физико-механических свойств оглеенных и неизмененных красно-бурых пород показало заметное изменение их под влиянием глеевого катагенеза (Борисенко, Никитина, 1973). При оглеении увеличивается дисперсность пород и уменьшается их пористость. В оглеенных алевролитах и песчаниках увеличивается содержание фракции $<0,001$ мм. Увеличение дисперсности пород сопровождается повышением гидратации минералов.

По данным рентгеноструктурного анализа в высокодисперсной фракции оглеенных и неизмененных красноцветных пород присутствуют магнезиальные хлориты, мусковит, кварц, каолинит, смешаннослойные слюдино-монтмориллонитовые образования. Исследование этой фракции методами инфракрасной спектроскопии показало, что в неоглеенных красноцветных породах хлориты и мусковиты мало изменены, не гидратированы или слабо гидратированы. В оглеенных породах хлориты и мусковиты изменены сильнее, мусковит часто имеет неустойчивую решетку, четко намечается тенденция перехода гидромусковита в монтмориллонит. Из литологии известно, что даже небольшое увеличение содержания монтмориллонита или смешаннослойных минералов с высоким процентом набухающих компонентов повышает изолирующие свойства пород.

Таким образом, изменение физико-механических свойств пород под влиянием глеевого катагенеза приводит к уменьшению водопроницаемости их в приконтактной зоне, т. е. приконтактный глеевый катагенез, по-видимому, способствовал сохране-

нию раствора в данном водоносном горизонте, препятствуя фильтрации и растеканию его за пределы оглеенных контактов. Кроме того, монтмориллонит среди других глинистых минералов выделяется наиболее высокими сорбционными свойствами. Освобождение глинистых частиц от защитных пленок гидроксидов железа в оглеенном горизонте также повышало их сорбционную способность. Все это приводило к заметному повышению емкости поглощения оглеенных пород по сравнению с неоглеенными, красно-бурыми.

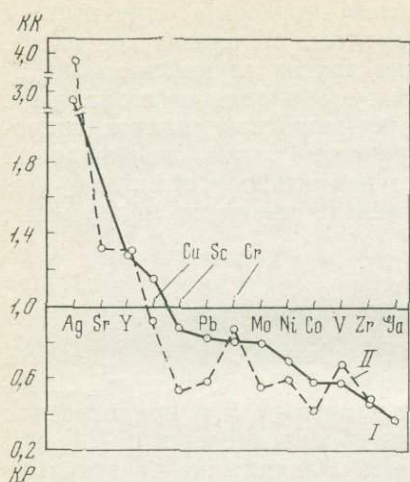
Геохимические особенности глеевого катагенеза

Предыдущими исследованиями (Перельман, 1959, 1961, 1968, 1972; Батулин, 1963; Борисенко, 1969, 1971, Борисенко, Никитина, 1973; Зеленова, 1963) было выяснено, что при оглеении красноцветных пород происходит перераспределение Fe, Mn, Ca, P, Si и других макроэлементов. Влияние же оглеения на распределение рудных микроэлементов оставалось неясным.

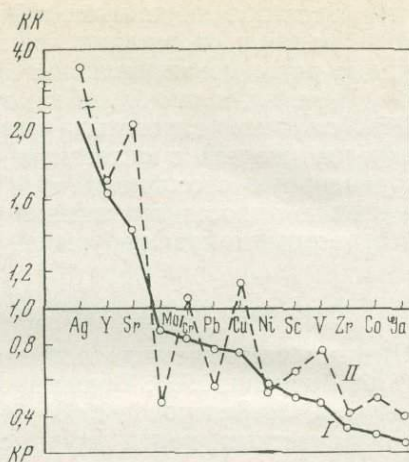
Нашими исследованиями было установлено, что глеевой катагенез приводит к изменению содержаний микроэлементов в породах красноцветной формации. Для детального изучения геохимических особенностей глеевого катагенеза были выбраны три района распространения красноцветных пород: район Южной Ферганы с практически безрудными нижнемеловыми отложениями, район Приуралья и Поволжья с непромышленным медным оруденением в верхнепермских континентальных отложениях и район медного месторождения Джезказган в Центральном Казахстане, приуроченного к отложениям карбона.

В районах Южной Ферганы и Приуралья наиболее распространено приконтактное оглеение. В Центральном Казахстане в красноцветных отложениях пермо-карбона в пределах месторождения Джезказган наряду с сингенетически-диагенетической окраской сероцветных пород широко развита и эпигенетическая, обусловленная приконтактным оглеением. Красноцветные породы (аргиллиты, глинистые и песчанистые алевролиты) на границе с прослоями безрудных красноцветных и рудосодержащих сероцветных песчаников часто оглеены на глубину от нескольких сантиметров до 1 м и имеют светло-серую и голубовато-зеленовато-серую окраску. Оглеение здесь происходило до складчатости, так как полосы приконтактного оглеения в алевролитах и песчаниках точно повторяют все изгибы пластов и пересекаются разрывными нарушениями.

Сравнение химического состава оглеенных и неизмененных пород во всех районах показало заметное перераспределение элементов при оглеении: одни элементы выносились за пределы оглеенных зон, другие, наоборот, накапливались в них. Так, Fe, Mn, Pb, Mo, Ni обычно выносятся из оглеенных песчаников, глин и глинистых алевролитов. Вынос железа достигает 30—



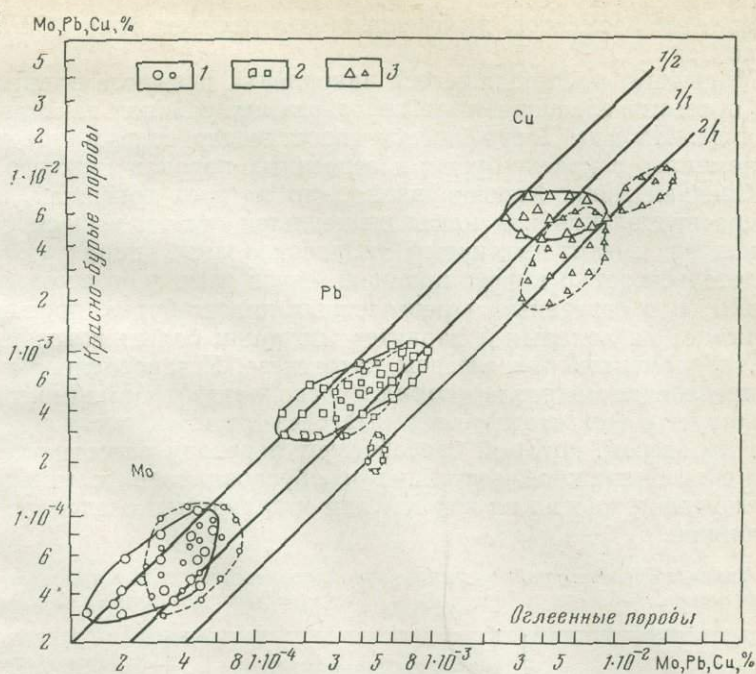
Фиг. 5. Геохимические спектры содержаний микроэлементов в красно-бурых (I) и оглеенных (II) алевролитах нижнего мела Средней Азии



Фиг. 6. Геохимические спектры содержаний микроэлементов в красно-бурых (I) и оглеенных (II) песчаниках нижнего мела Средней Азии

60%, марганца, свинца, никеля, молибдена 10—50%. Ванадий и серебро, наоборот, накапливаются в оглеенных породах как глинистых, так и песчаных, в количестве от 20 до 200%. Медь, как правило, выносится из оглеенных зон глинистых пород и накапливается в оглеенных песчаниках. Вынос и накопление ее колеблется в широких пределах.

Характер распределения элементов во всех изученных отложениях одинаков. Исключение составляет распределение меди в оглеенных зонах на месторождении Джекказган. Она распределена здесь по-разному в зонах оглеения, развивающихся на границе с безрудными и рудоносными прослоями песчаников. В первом случае наблюдается уменьшение содержания меди в оглеенных алевролитах (аргиллитах) и увеличение в оглеенных песчаниках, т.е. такое же, как и во всех других красноцветных толщах. В зонах оглеения, развивающихся на границе с рудоносными песчаниками, наблюдаются обратные взаимоотношения: резкое увеличение содержания меди в оглеенных алевролитах по сравнению с неоглеенными красно-бурыми и уменьшение содержания меди в приконтактных зонах оглеения песчаников по сравнению с центральной неоглеенной частью прослоя песчаников. Это объясняется вторичным привнесом меди в породы, измененные глеевым катагенезом. В оглеенных породах на контакте с рудоносными песчаниками наблюдаются иногда мелкие включения эпигенетических сульфидов меди. Морфологические и геохимические особенности приконтактного



Фиг. 7. Перераспределение элементов в глинистых алевролитах (сплошная линия) и песчаниках (штриховая линия) нижнего мела Средней Азии в процессе глеевого катагенеза

1 — Mo, 2 — Pb, 3 — Cu

оглеения в безрудных и рудоносных песчаниках и контактирующих с ними алевролитах (аргиллитах) позволяют считать, что оглеение и рудообразование на месторождении Джеккаган — это два одновременных процесса. Оглеение произошло раньше рудообразования.

На фиг. 5, 6 в качестве примера показаны геохимические спектры содержаний микроэлементов в красно-бурых (линия I) и оглеенных (линия II) породах нижнего мела Средней Азии. За фон принято содержание элементов в красно-бурых породах (I). Элементы кривой II, расположенные выше фона, накапливаются при оглеении, ниже — выносятся. Хорошо видно, что в красноцветных толщах, подвергшихся карбонатному глеевому выщелачиванию, искажается спектр первоначальных содержаний элементов в породах. Перераспределение микроэлементов при оглеении глинистых пород и песчаников неодинаково. Глинистые породы в результате оглеения обедняются микроэлементами (исключение составляют V и Ag, частично Cr). В песчаниках наряду с выносом Pb, Mo, Ni) происходит и

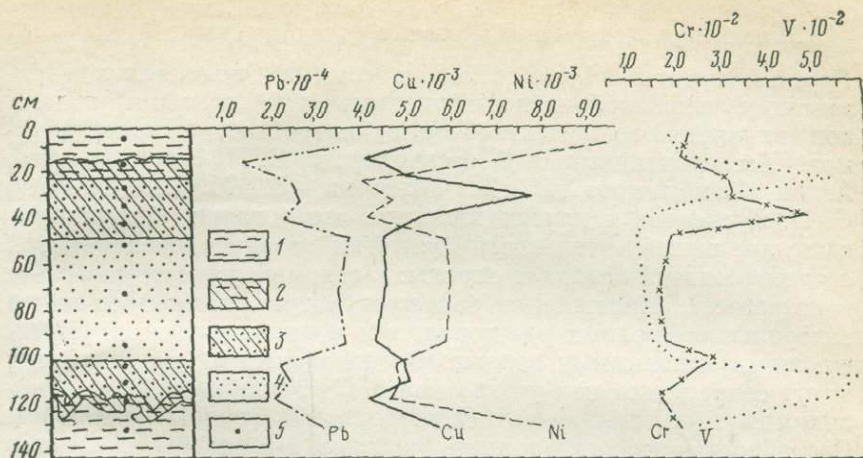
накопление элементов, вынесенных из оглеенных глин (Cu, частично Co).

Масштабы наблюдавшегося накопления и выноса элементов при оглеении красноцветных пород разных районов показаны в таблице. На фиг. 7 графически сопоставлено содержание микроэлементов в красно-бурых и оглеенных породах нижнего мела Средней Азии. Хорошо видно, что на всех графиках поля перераспределения как накапливающихся, так и выносящихся элементов имеют вытянутый эллипсоидальный характер. Это свидетельствует о корреляционной связи между содержанием элементов в оглеенных и неоглеенных красно-бурых породах и указывает на локальный характер миграции большинства химических элементов при глеевом катагенезе. Установленное перераспределение микроэлементов в красноцветной формации свидетельствует о том, что глеевый катагенез является таким природным процессом, который способствует переводу рассеянных металлов в подвижное состояние и обуславливает возможность перемещения многих из них из глин и глинистых алевролитов в песчаники.

Изменение содержания элементов при глеевом катагенезе в красноцветной формации (в % от содержания в красноцветных неоглеенных породах)

Район, число проб	Увеличение содержания			Уменьшение содержания	
	до 50	до 100	>100	до 50	>50
Оглеенные глины и глинистые алевролиты					
Приуралье, верхняя пермь (200)	Cr	V	—	Cu, Pb, Ni, Mo, Ga, Co	—
Средняя Азия, мел (190)	V; Ag	—	—	Cu, Pb, Ni, Co, Mo	—
Центральный Казахстан, район месторождения Джекказган, пермо-карбон (90)	Co, V, Ag	—	—	Mo	Cu, Pb
Оглеенные песчаники					
Приуралье, верхняя пермь (250)	Cu, Cr, Zr	—	V	Pb, Mo, Co	—
Средняя Азия, мел (200)	Cr, Zr Ga	Cu, Co, V, Ag	—	Pb, Mo	—
Центральный Казахстан, район месторождения Джекказган, пермо-карбон (100)	Co, Zr, Sc	Cr, Ag	Cu	Pb, Ni	Mo

Распределение элементов внутри оглеенного горизонта неравномерное. Максимальные содержания накапливающихся элементов (и минимальные — выносящихся) независимо от



Фиг. 8. Катагенетическое оглеение и распределение микроэлементов в верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья

- 1 — красно-бурые глинистые алевролиты, 3 — голубовато-серые песчаники,
 2 — зеленовато-серые глинистые алевролиты, 4 — розовато-бурые песчаники,
 5 — места отбора проб

ширины оглеенной зоны, приурочены к границе зоны оглеения в песчаниках и к контакту оглеенных песчаников и глинистых алевролитов. Иногда максимальные содержания элементов отмечаются в середине оглеенного горизонта. Такое распределение может быть объяснено диффузионными перемещениями. Глины (или глинистые алевролиты) и песчаники представляют собой две соприкасающиеся геохимические системы. При оглеении глин и глинистых алевролитов образуется больше подвижных форм металлов, чем при оглеении песчаников. По законам диффузии они будут перемещаться из алевролитов в песчаники вплоть до выравнивания концентраций в соприкасающихся системах. При переходе из алевролитов в песчаники одни элементы (V, Cu) осаждаются и накапливаются на границе двух систем, другие (Pb, Mo) — более энергично мигрируют. Чем более контрастны геохимические обстановки (песчаники — глинистые алевролиты), тем больше накопление (или вынос) элементов на их границе, тем резче выражены максимумы (или минимумы) на кривых распределения элементов по эпигенетическому профилю. В случае, если оглеение протекает на контакте двух геохимически менее различающихся систем (глинистые алевролиты — мелкозернистые песчаники со значительной примесью глинистого материала) непосредственно на контакте алевролитов и песчаников элементы не осаждаются. На кривой распределения элементов по эпигенетическому профилю четко проявляется один максимум, сдвинутый к границе зоны оглеения в песчаниках (фиг. 8).

Зоны выщелачивания и геохимические барьеры

Глеевый катагенез развивался в «былых» водоносных горизонтах с гидрокарбонатно-натриевыми (или содовыми) водами под влиянием жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов. Исследованиями В. И. Вернадского, С. Н. Виноградского, А. М. Овчинникова, М. В. Федорова, Е. М. Альтовского, С. И. Кузнецова и других доказано, что условия, благоприятные для жизнедеятельности бактерий, возникают на любой стадии развития осадка и породы: в седиментогенезе, диагенезе и катагенезе. Анаэробные бактерии могут развиваться как в захороненных водных растворах, так и привноситься циркулирующими подземными водами. В благоприятных условиях они могут сохраняться как угодно долго. Оглеение развивалось, по-видимому, под влиянием специфической группы анаэробов. Способностью восстанавливать окисные соединения железа в закисные обладают молочно-кислые бактерии (*B. Lactic Acidi*), маслянокислые (*Cl. Pastenianum*, *Cl. butiricum*) и ацетонобутиловые бактерии (*Cl. Acetonobutilicum*), ведущая роль принадлежит маслянокислым бактериям (Непомилуев, Козырев, 1970).

В то же время в красноцветных породах в период оглеения, видимо, не было условий, благоприятных для активного развития сульфатредуцирующих бактерий, поскольку сульфатредукция, сопровождаясь выделением сероводорода, обуславливает связывание растворенного железа и исключает оглеение. Несмотря на то, что то или иное количество сульфатов почти постоянно присутствует в карбонатизированных красноцветах, сульфатредукция либо не проявлялась, либо проявлялась очень слабо и выделявшегося количества сероводорода было недостаточно для связывания растворенного железа. По данным А. В. Щербакова (1968), при небольшом количестве сероводорода (95—105 мг/л) железо еще может мигрировать в водах. При больших содержаниях H_2S все железо связывается в виде сульфидов. Очевидно, для проявления сульфатредукции требуется большое количество органики, чем для оглеения. Об этом свидетельствует тот факт, что вблизи места внедрения нефтяных углеводородов в красноцветной формации формируется сульфидная зона, которая по периферии, где концентрация углеводородов уменьшается, сменяется зоной бессульфидного обеления пород (Супронюк, 1964; Сущук, Сахатский, 1972), т. е. зоной оглеения. Об этом же свидетельствует и классический пример развития окислительно-восстановительной зональности в зоне гипергенеза, детально изученный А. И. Перельманом (1968) на шаровых солончаках пустыни.

Механизм процесса оглеения в красноцветных породах можно представить следующим образом. Известно, что окраска красноцветных пород обусловлена гидроокислами железа, об-

волакивающими или цементирующими терригенные частицы и вуализующими их первоначальную окраску. В. В. Добровольский (1976) считает, что характерная окраска красноцветов часто обусловлена некристаллической окисью железа, которая находится в сорбированном состоянии на поверхности глинистых частиц. В постседиментационный период при погружении пород насыщавшие их воды теряли свой кислород на окисление органики. И если кислородный обмен был затруднен, в породах создавались благоприятные условия для развития анаэробных микроорганизмов, способных окисные соединения переводить в закисные $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$. Особенно активно эти организмы развивались на границе водоносных и водоупорных горизонтов. Анаэробы питались остатками рассеянной органики, отнимали необходимый им кислород у минеральных соединений и продуцировали большое количество свободной углекислоты. Последняя способствовала растворению карбонатов и появлению в водах подвижного кальция и карбонат-иона $[HCO_3]^-$ по реакции $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$. Под влиянием таких вод двухвалентное железо и марганец образуют растворимые (бикарбонатные, органоминеральные) соединения, которые могут либо оставаться в оглеенном горизонте, либо удаляться из него путем диффузии или движущимися водами. «Железистая рубашка» снималась с терригенных частиц пород и они осветлялись, приобретали свой первоначальный цвет. Соединения двухвалентного марганца имеют светлую окраску, а соединения двухвалентного железа — зеленоватую. Все это создавало характерную для оглеенных горизонтов светло-серую окраску с зеленовато-голубоватым оттенком.

В приконтактных частях водоупорных горизонтов (глины, глинистые алевролиты и др.), насыщенных водой, создавались те же условия, что и в приконтактных частях водоносного горизонта и здесь также развивалось оглеение. Железо восстанавливалось и могло мигрировать диффузным путем из водоупорного горизонта в водоносный и далее за его пределы (Перельман, 1961; Батулин, 1963). В центральной части водоносного горизонта сохранялся первоначальный красно-бурый цвет. Окисная форма железа, обволакивающего терригенные частицы, свидетельствует о том, что этим водам в период оглеения приконтактных зон была присуща, по-видимому, либо слабоокислительная среда с небольшим количеством свободного кислорода, либо, согласно градации А. В. Щербакова, переходная от окислительной к восстановительной с неустойчивым геохимическим режимом, когда окислительно-восстановительные реакции затруднены, так как нет достаточного количества ни окислителей, ни восстановителей. Слабоокислительная среда в подземных водах с рН, равных 5,5—8,5, имеет Eh порядка (+)250—(+100 мв и усредненное содержание свободного кислорода от 3,5 до 0,1 мг/л (Щербаков, 1968).

Под влиянием жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия в водоносном горизонте становились неоднородными. В приконтактной области, где шло оглеение, Eh и pH вод понижались, среда становилась слабощелочной, иногда нейтральной или слабокислой в зависимости от первоначального pH, так как при оглеении в карбонатных породах pH среды может повыситься на 2,5 единицы по сравнению с первоначальным (Зайдельман, 1974), и слабовосстановительной. Здесь в водах полностью отсутствовал свободный кислород, железо переходило в закисную форму. По данным А. В. Щербакова (1968), для бескислородных вод с pH равным 5,5—8,5 характерны Eh от 0 до —10 мв. В результате в пределах одного водоносного горизонта создавались две различные геохимические среды: 1) щелочная окислительная или переходная с содовыми водами в центральной части водоносного горизонта и 2) слабощелочная (или слабокислая) слабовосстановительная среда с глеевыми водами в приконтактных частях водоносного горизонта. Каждая среда характеризовалась своим комплексом подвижных и неподвижных химических элементов.

В окислительной обстановке содовых (гидрокарбонатно-натриевых) вод Cu, V, Cr, Ag, Mo, Sc, Y, Zr ведут себя как аниогенные элементы и мигрируют либо в виде анионов типа $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, либо в составе растворимых щелочнокарбонатных комплексных соединений типа $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{NaN}[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{Na}_2[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{CO}_3)_3]$, $\text{Na}_3[\text{Y}(\text{CO}_3)_3]$, в которых они занимают место аниона (Щербина, 1956; Перельман, 1959). Слабоминерализованные содовые воды, фильтровавшиеся через толщу красноцветных пород в стадию катагенеза, могли выщелачивать из пород эти элементы. Содержание растворенных форм их в пластовых водах повышалось. Красноцветная толща служила зоной содового выщелачивания (Перельман, Брисенко, 1962).

Для слабощелочной слабовосстановительной обстановки зон оглеения щелочно-карбонатные комплексы и анионные формы металлов нехарактерны. Типоморфными ионами для этой зоны, определяющими ее геохимические особенности, являются Ca^{2+} и HCO_3^- . Присутствие ионов HCO_3^- обуславливает возможность миграции металлов в глеевых водах в форме бикарбонатов, а Ca^{2+} — осаждение их с карбонатами кальция. Участки, где развивалось оглеение, служили зоной глеевого выщелачивания.

При смене щелочных окислительных условий в водоносном горизонте на слабощелочные (или слабокислые) слабовосстановительные на участках развития оглеения происходит изменение миграционной способности элементов, возникает геохимический барьер. Увеличение сорбционной емкости оглеенных пород также способствует изменению миграционной способ-

ности элементов. Зона оглеения по отношению к содовым водам с окислительной (или переходной) средой играла роль комплексного слабокислого, слабовосстановительного и сорбционного барьера. Это сорбционно-глеевый барьер.

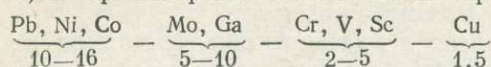
Элементы, находившиеся в растворенном состоянии в бескислородной обстановке зоны оглеения, мигрируя в центральную часть водоносного горизонта, попадали в щелочную окислительную среду. Миграционная способность многих из них изменялась. Если в водах содержался кислород, то на границе зеленовато-серых (оглеенных) и красно-бурых пород расположен окислительный (или кислородный) барьер. Если же в центральной части водоносного горизонта среда была не окислительной, а переходной, кислородный барьер не проявлялся и элементы, выщелоченные из зоны оглеения, равномерно рассеивались в водоносном горизонте. Таким образом, при оглеении в толще красноцветных пород формировалась зона карбонатного глеевого выщелачивания с сорбционно-глеевым, а иногда и окислительным барьерами.

Понижение Eh в зоне оглеения способствовало восстановлению элементов с переменной валентностью. Это, с одной стороны, приводило к выносу из оглеенного горизонта элементов, образующих в результате восстановления растворимые формы (Fe, Mn), а с другой — к осаждению элементов, образующих в этих условиях нерастворимые соединения. Это касается прежде всего V, Cr, Ag, отчасти Mo, мигрировавших в окислительной среде в содовых водах в составе сложных анионов, которые разрушаются при незначительном понижении Eh. Для миграции Sc, Zr, Y, элементов с постоянной валентностью, понижение Eh не имело значения, а для восстановления Cu оно было недостаточным. Разрушение комплексных соединений Cu, Sc, Zr, Y происходило при некотором понижении pH, на «кислом» барьере, часто полностью расположенном в пределах «щелочного плеча» pH. Металлы при этом могут осаждаться в виде гидроокислов и карбонатов. Повышение сорбционной емкости оглеенных пород усиливает эффект накопления осаждающихся элементов. Таким образом, на сорбционно-глеевом барьере возможно накопление меди, ванадия, хрома, серебра, скандия, иттрия, циркония.

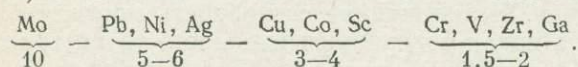
В случае проявления окислительного барьера на нем осаждаются прежде всего железо и марганец. Свинец, никель и кобальт, мигрирующие из зоны оглеения, проскакивают окислительный барьер, не окисляясь. Однако, свежесаждающиеся гидроокислы железа являются сильными сорбентами. В условиях щелочной среды они заряжены отрицательно и потому легко поглощают из раствора положительно заряженные ионы металлов. Концентрация металлов на окислительном барьере благодаря сорбции их гидроокислами железа может увеличиться в 1,5—16 раз. Мы наблюдали следующие ряды относитель-

но обогащения пород элементами на окислительном барьере по сравнению с оглеенными породами:

а) в верхнепермских отложениях Приуралья



б) в меловых и палеогеновых отложениях Средней Азии



Глеевый катагенез и эпигенетическое рудообразование

Для рудоносных красноцветных толщ обычно характерно чередование пластов разной водопроницаемости. Общим для всех месторождений типа медистых песчаников является приуроченность медного оруденения к породам, которые были водопроницаемы в прошлом. Для большинства месторождений медистых песчаников характерна многоярусность, выражающаяся в том, что в разрезе разновозрастной меденосной красноцветной толщи обычно имеется несколько рудоносных горизонтов. Количество меденосных слоев возрастает там, где породы зеленовато-серой и красной окраски образуют сравнительно частое переслаивание. При значительном возрастании мощности однородно окрашенных горизонтов как красноцветных, так и сероцветных, число медьсодержащих слоев уменьшается. Сероцветная окраска пород в красноцветных толщах, в том числе и на месторождениях медистых песчаников, часто обусловлена глеевым катагенезом. В породах красноцветной формации глеевый катагенез имеет региональный характер. Он развивается повсеместно в породах разного состава. Наиболее интенсивно он проявляется в тех свитах, где наблюдается чередование маломощных (не более нескольких метров) слоев глин или алевролитов с песчаниками и конгломератами. Такие свиты подвергались особенно сильной переработке подземными водами. Оглеение не развивается или развивается слабо в свитах, сложенных однородными мощными толщами (десятки и сотни метров) песчаников, конгломератов, глин и т. д. Участие глеевого катагенеза в эпигенетическом рудообразовании и положительная роль его в формировании месторождений медистых песчаников несомненны. Но может ли он быть рудообразующим без привноса рудного вещества извне для этих месторождений, пока сказать трудно.

Приконтактное оглеение, развивающееся в красноцветной формации в стадию позднего диагенеза и раннего эпигенеза, подготавливает почву, благоприятствующую формированию стратиформных месторождений меди и других металлов. Изменение физико-механических свойств пород при оглеении (повы-

шение дисперсности, уменьшение пористости) обуславливает уменьшение водопроницаемости пород в приконтактной зоне и тем самым способствует сохранению раствора (в том числе и рудоносного) в пределах данного водоносного горизонта, препятствуя фильтрации за пределы оглеенных контактов.

Глеевый катагенез способствует переводу рассеянных металлов в подвижное состояние и обуславливает возможность их диффузионного перемещения в пределах толщи. Ориентировочные расчеты количества металлов, выносящихся из зон карбонатного глеевого выщелачивания при формировании одного эпигенетического профиля с 1 м^2 площади красноцветных пород, дают следующие цифры. Для верхнепермских красноцветных отложений Приуралья: 1,65 т свинца, 19,1 т никеля, 5,78 т кобальта, 0,22 т молибдена. Для меловых и палеогеновых пород Средней Азии: 5,12 т свинца, 3,6 т никеля и 0,56 т молибдена. Эти металлы при активизации гидродинамики могут мигрировать с пластовыми водами и осаждаться в областях их разгрузки или на соответствующих барьерах. Карбонатный глеевый катагенез обуславливает перемещение меди из глин и глинистых алевролитов в песчаники. Произведенные расчеты свидетельствуют, что медь, выщелоченная из оглеенных глинистых алевролитов верхней перми Приуралья (3,4 т) и нижнего мела Средней Азии (3,0 т) вся осаждается в приконтактной зоне оглеения песчаников. Кроме того, в оглеенных песчаниках на сорбционно-глеевом барьере могла осаждаться медь, растворенная в содовых водах самого водоносного горизонта. В результате в зоне оглеения песчаников создается резерв переотложенной меди, которая при изменении геохимических условий может перейти в подвижное состояние и принять участие в формировании эпигенетических концентраций. Таким образом, в карбонатсодержащих красноцветных толщах, претерпевших глеевый катагенез, создаются предпосылки, благоприятствующие формированию месторождений типа медистых песчаников.

Чтобы оценить значимость для рудообразования масштабов выноса элементов при карбонатном оглеении красноцветных пород с кларковыми содержаниями металлов, были рассчитаны ориентировочные площади зон карбонатного глеевого выщелачивания, которые могут обеспечить количество металла, необходимое для образования месторождений, представляющих промышленную ценность, и рудопроявлений, не представляющих промышленной ценности (по В. И. Красникову, 1965). Получено, что для меди количество металла, выносящееся из зон карбонатного глеевого выщелачивания, достаточно для образования непромышленных рудопроявлений, а также мелких и средних месторождений представляющих промышленный интерес. Для формирования уникальных по запасам меди месторождений количества металла, извлекаемого из зон приконтактного оглеения, **недостаточно.**

Основные выводы

1. Геохимические особенности красноцветной формации отражают металлогению области сноса: спектры распределения микроэлементов в красноцветных отложениях находятся в соответствии со спектрами распределения микроэлементов в преобладающих породах области сноса.

2. Глеевый катагенез — характерная особенность пород красноцветной формации. Он имеет региональное распространение в областях развития красноцветных формаций различного возраста, генезиса и принадлежности к геотектоническим структурам. Этот процесс сопровождается увеличением дисперсности пород, уменьшением их пористости и водопроницаемости. Для всех изученных красноцветных отложений, как безрудных, так и включающих месторождения медистых песчаников, характерно единство морфологических, физико-механических и геохимических проявлений глеевого катагенеза.

3. В процессе глеевого катагенеза изменялись окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия в былых водоносных горизонтах красноцветных толщ, формировались зоны карбонатного глеевого выщелачивания и два комплексных геохимических барьера. Один образован совмещением слабовосстановительного, слабокислого и сорбционного барьеров. Он назван сорбционно-глеевым. Второй — кислородный — образован совмещением окислительного и сорбционного барьеров.

4. Глеевый катагенез способствует переводу рассеянных металлов в подвижное состояние и обуславливает возможность перемещения их из глинистых пород в песчаные. В оглеенных песчаниках происходит накопление меди, которая при благоприятных условиях может вступать в миграцию и принимать участие в формировании эпигенетических концентраций. Красноцветные толщи, претерпевшие карбонатный глеевый катагенез, благоприятны для формирования месторождений типа медистых песчаников.

5. Миграция элементов, перешедших в подвижное состояние под влиянием карбонатного глеевого катагенеза, носила локальный характер. Установлена корреляционная связь между содержанием элементов в оглеенных и неоглеенных красно-бурых породах.

6. Геохимические особенности приконтактного оглеения в безрудных и рудоносных разрезах красноцветных отложений джезказганской свиты месторождения Джезказган свидетельствуют, что оглеение и рудообразование на этом месторождении — два одновременных процесса. Оглеение предшествовало рудообразованию.

Литература

- Батулин С. Г. Миграция железа при оглеении в породах нижнего мела юго-восточной Ферганы.— В кн.: Вопросы геохимии. Вып. 99, М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Борисенко Е. Н. О перераспределении химических элементов при глеевом катагенезе.— Труды ИГЕМ, 1969.
- Борисенко Е. Н. О поведении химических элементов при катагенезе в верхнепермских красноцветах Приуралья.— Геохимия, 1971, № 6.
- Борисенко Е. Н., Никитина И. Б. Миграция и концентрация меди при глеевом катагенезе в породах красноцветной формации.— В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М., «Наука», 1973.
- Дружинин И. П. Литология карбоновых отложений Джезказганской впадины и генезис пластовых сульфидных руд. М., «Наука», 1973.
- Добровольский В. В. Генезис и спектрометрический эффект сорбированной окиси железа.— В кн.: Геохимия, минералогия, петрология. М., «Наука», 1976.
- Зайдельман Ф. Р. Подзоло- и глееобразование. М., «Наука», 1974.
- Зеленова О. И. Эпигенетическое перераспределение железа в красноцветных породах гор Кульджуктау.— Труды ИГЕМ, 1963, вып. 99.
- Красников В. И. Рациональные поиски рудных месторождений. М., «Недра», 1965.
- Непомилуев В. Ф., Козырев М. А. Глеевый процесс почвообразования и участие в нем микроорганизмов.— Почвоведение, 1970, № 10.
- Перельман А. И. Катагенез.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1959, № 8.
- Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., «Высшая школа», 1961.
- Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра», 1968.
- Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972.
- Перельман А. И., Борисенко Е. Н. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза.— В кн.: Вопросы геохимии. Вып. 70. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Перельман А. И., Борисенко Е. Н. Пермские равнины Приуралья как особая геохимическая и возможно палеобиогеохимическая провинция.— В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965.
- Рухин Л. Б. Основы литологии. Учение об осадочных породах. Л., «Недра», 1969.
- Соловьев С. П. Распределение магматических пород в СССР и некоторые вопросы петрологии. М., Госгеолгиздат, 1952.
- Страхов Н. М. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Сапожников Д. Г. Медистые песчаники западной части Центрального Казахстана.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР. Вып. 93, сер. геол., 1948, № 28.
- Супронюк К. С. Изменение окраски и степени пиритизации пермских пород как нефтепоисковый признак в Днепровско-Донецкой впадине.— Научно-технич. сб., 1964, № 2(18).
- Суцук Е. Г., Сахатский И. И. Минералого-геохимические особенности эпигенетически измененных пестроцветов северо-западного Донбасса.— Геол. журн., 1972, 32, вып. 4.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. II. М., Госиздат, 1934.
- Щербаков А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968.
- Щербина В. В. Химия процессов минералообразования в осадочных породах.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Изд-во Львовск. ун-та, 1956.

С. Г. Батулин

Условия образования
и поисковое значение
литохимических аномалий молибдена
в зоне аэрации

Одна из важнейших задач геохимии — выяснение условий образования вторичных ореолов металлов в аллохтонном покрове над глубоко погребенными рудными телами. Наличие ореолов полиметаллов в перекрывающих отложениях мощностью до 30—40 м установлено на ряде месторождений. Например, Г. Н. Засухин (1968) на основании работ, проведенных на Южном Урале, приходит к выводу, что миграция химических элементов над рудными телами в вертикальном направлении обеспечивает возможность выявления медноколчеданных месторождений по аномалиям в гумусовом горизонте почв при мощности перекрывающих юрских отложений до 50—100 м. По данным Н. Ф. Майорова (1972), мощность перекрывающих моренных отложений 10—12 м в условиях Кольского полуострова не является препятствием для проявления аномалий никеля, меди и элементов-спутников на глубине около 1 м от поверхности. Исследования на медно-молибденовых месторождениях Алмалыка в Узбекистане (Албул и др., 1968) показали, что мощность лёссов порядка 15—20 м еще обеспечивает проявление металлометрических аномалий вблизи поверхности и что в засушливых районах типа Алмалыка диффузионная миграция элементов-индикаторов может происходить при влажности четвертичных отложений менее 10%. В Атасуйском рудном районе Центрального Казахстана солевые ореолы, фиксируемые в кровле неогеновых глин, отчетливо отражают положение рудных тел полиметаллических и железо-марганцевых месторождений, находящихся на глубинах до 50 м (Ларионов, Самохвалова, 1973). Солевые ореолы Zn, Ba, Pb, Cu по площади соответствуют проекции рудных тел на поверхность глин. Аналогичны над этими месторождениями гипергенные ореолы иода (Виноградов, 1974). Контрастность этих ореолов слабая, но концентрация элементов в глинах (в соответствии с диффузионной природой ореолов) с глубиной возрастает в отличие от испарительных безрудных аномалий. Понятно, что возможность проведения поисков в районах со сплошным покровом глинистых отложений мощностью до нескольких десятков метров способствовала бы увеличению резерва благоприятных площадей.

Внедрение опыта изучения подобных аномалий в практику работ в малоизученных районах сдерживается в силу ряда обстоятельств, характеризующих современное состояние учения о геохимических поисках. Это учение развивается в двух мало связанных друг с другом направлениях. Основу первого направления составляет внедрение методов математического моделирования. Понятие о геохимическом ореоле родилось из представления о модели концентрационного поля, в котором содержания рудных элементов убывают по направлению от рудных тел. Это представление, введенное в тридцатых годах Н. И. Сафроновым, развил А. П. Соловов (1959), который определил ореол рассеяния как локальную зону повышенных концентраций элемента, непосредственно примыкающую к залежи полезного ископаемого. На основе математического моделирования и использования законов математической физики в работах данного направления рассматривается структура концентрационного поля и устанавливается возможная форма, размеры ореолов, время, необходимое для их формирования и т. д. (работы Р. И. Дубова, А. П. Соловова, В. С. Голубева, В. В. Поликарпочкина, А. В. Канцеля, С. П. Албула, Б. Г. Самсонова, В. А. Грабовникова и ряда других исследователей).

Второе направление — геолого-геохимическое — нацелено на изучение вещественного состава и геологических особенностей ореолов, их ландшафтно-геохимической специфики. Внедрение геохимических методов поисков в нашей стране происходило одновременно с развитием идей геохимии ландшафта. Учение о геохимии ландшафта, благодаря работам А. И. Перельмана, М. А. Глазовской и их последователей, превратилось в теоретическую базу геохимических методов поисков. С развитием этого направления связано выяснение двух особенностей реальных концентрационных полей: 1) наличия в некоторых ландшафтах большого количества металлотрических аномалий неореольного происхождения (безрудных); 2) приуроченности большинства вторичных аномалий, в том числе и ореольного происхождения (рудных), к участкам резкой смены условий миграции — геохимическим барьерам.

Несомненно, что дальнейшие успехи в развитии учения о геохимических поисках следует связывать со взаимным сближением обоих направлений, в частности, с более глубоким ознакомлением геологов с физико-математическими основами массопереноса применительно к различным природным условиям. Недостаточное знакомство с этим вопросом лежит в основе неоправданного увлечения части исследователей построением палеогеографических реконструкций, с помощью которых пытаются связать образование приповерхностных литохимических аномалий с гипотетическими периодами высокого уровня грунтовых вод в геологическом прошлом ныне хорошо дренированных территорий. Действительно, массоперенос в грунтовых

водах наиболее нагляден. Он, как известно, описывается математическим выражением, основанным на законе Дарси:

$$q = kI,$$

т. е. перенос раствора в единицу времени через единицу поперечного сечения в потоке (q) пропорционален градиенту гидравлического давления (I).

Особенности массопереноса в капиллярно-пористых телах зоны аэрации, т. е. при неполном водонасыщении, при наличии поверхности раздела вода — воздух, связаны с тем, что поверхность раздела вода — воздух в капиллярной системе искривлена за счет смачивания стенок капилляров (образование вогнутого мениска). Появляется отрицательная разность поверхностного давления по сравнению с давлением под плоской поверхностью. Это ведет к появлению так называемого всасывающего давления или капиллярного напора или недостаточного давления («лапласовское» давление).

Массоперенос при этом с формальных позиций может быть описан выражением, аналогичным приведенному выше, если принять, что I будет выражать градиент капиллярного давления, а k — так называемую влагопроводность или диффузивность (Бэр и др., 1971). К сожалению, практическое использование этого выражения затрудняется тем обстоятельством, что I и k в неводонасыщенных системах не являются независимыми величинами, они зависят от влагосодержания. Поэтому закономерности передвижения раствора по капиллярам в неводонасыщенной среде установлены в основном по эмпирическим данным. Существует ряд выражений (например, известная формула Жюрена), связывающих высоту капиллярного поднятия со средним диаметром частиц пористой породы, т. е. с размером пор. Очевидно, что действие механизма массопереноса, основанного на лапласовском давлении, ограничено определенными размерами капилляров — не слишком крупными, где поверхность менисков приблизится к плоской и не слишком мелкими, так как в порах субмолекулярного размера образование менисков и развитие капиллярного давления невозможно, поскольку давление есть свойство больших совокупностей молекул. А. А. Роде (1952) считает, что практически передвижение растворов под воздействием всасывающего давления ограничивается минимальным размером капилляра равным $n \cdot 10^{-3}$ мм. В более мелких капиллярах давление не передается по длине капилляра. Воду в таких и более мелких капиллярах можно считать «связанной»; — такое выражение употребляет и Роде. Однако он подчеркивает, что пленочный перенос воды и растворимых веществ при этом не прекращается. Доказательством того, что эта вода способна к растворению солей и передвижению в породах, служат многочисленные экспериментальные данные и данные отпрессовывания растворов из глинистых пород при незначительных давлениях (до 500—1000 кг/см²).

В порах такого размера получает развитие третий механизм массопереноса — диффузия молекул растворителя, молекул и ионов растворенного вещества, осложненная сорбционными и осмотическими явлениями. В настоящее время общепризнанно, что в породах с малой гидравлической проводимостью миграция солей осуществляется диффузионным путем. Массоперенос при этом описывается известными законами Фика. Значение процессов диффузии для образования ореолов рассеяния ранее рассматривалось только в связи с миграцией газообразных элементов-индикаторов (радон, гелий и другие газы). Диффузионная миграция газов в природе проявлена достаточно ярко в связи с относительно высокими коэффициентами диффузии газов в рыхлых слабо влажных породах. Так, значения коэффициента диффузии для радона в рыхлых отложениях заключаются в пределах $0,0n—0,00n \text{ см}^2\text{сек}^{-1}$.

Для углеводородных газов во влажных породах В. А. Соколов (1971) приводит существенно более низкие значения коэффициента диффузии: $10^{-5}—10^{-8} \text{ см}^2\text{сек}^{-1}$ — аналогичные коэффициентам диффузии растворенных солей. Того же порядка коэффициенты диффузии для метана приводят Ю. С. Шилов и Ф. А. Макаренко (1975) при рассмотрении схемы диффузионного истощения газоносности недр. Диффузия рудных элементов в поровых растворах применительно к условиям образования литохимических ореолов практически не изучена. В теории металлометрических поисков в последнее время разрабатывается подход к этому вопросу на основе уравнений математической физики (Дубов, 1974; Голубев, 1968; Голубев, Гарибянц, 1968). Эти работы позволяют изучить распределение вещества при процессах диффузии в различных заданных условиях путем построения математических моделей и проверить соответствие моделей фактическим данным.

Особенностью диффузии в геохимических системах является зависимость массопереноса от пористой структуры среды и ее влажности. Влияние пористой структуры учитывается введением поправки к коэффициентам диффузии, снижающей последние в $0, n$ раз. Уменьшение влажности может отразиться на самом механизме диффузии. При высокой влажности, например в суспензиях, массоперенос определяется в основном диффузией в свободном растворе, осложненной влиянием извилистости порового пространства. При малой влажности существенное значение приобретает так называемая пленочно-поверхностная диффузия, протекающая в условиях влияния энергетического поля поверхности твердой фазы. Влияние твердой фазы сдерживает диффузию ионов, это называется адсорбцией. Сдерживание сказывается прежде всего на самом растворителе, в результате чего свойства и подвижность воды в слое, примыкающем к поверхности частиц горной породы, изменяются. Кинетическая теория адсорбции исходит из того, что отношение

между временем, в течение которого ион адсорбирован активной поверхностью твердой фазы, и временем, в течение которого он является свободным, равно отношению адсорбированных и свободных ионов. Это положение обычно применяется и к воде. Поверхностные силы, проявляющиеся на границе раздела фаз и влияющие на кинетику процессов на этой границе, имеют комплексную природу (Дерягин, 1961) и их воздействие на жидкость в некоторых случаях сказывается при толщине пленок до нескольких микрон. В этом слое изменяется структура воды, а следовательно, и такое структурочувствительное свойство воды, как вязкость. Поскольку скорость движения ионов в воде обратно пропорциональна вязкости, ясно, что коэффициент пленочно-поверхностной диффузии зависит от того, в какую сторону изменяется структура воды вблизи поверхности твердой фазы. Структура воды может изменяться в зависимости от ряда факторов, в том числе, как известно, и от влияния самих мигрирующих ионов. Поскольку, однако, вязкость пристенных слоев воды практически всегда выше, чем у воды в объеме, это означает, что влияние некоторых растворенных ионов на структуру воды в сторону повышения подвижности ее молекул (повышение «структурной температуры») менее значительно по сравнению с влиянием поверхности капиллярной системы. В этом отношении влияние растворенных ионов на структуру воды не может быть полностью аналогизировано с влиянием поверхностных сил. По заключению Лоу (Dutt, Low, 1962) движение ионов в системе глина—вода определяется в большей степени структурой адсорбированной воды, чем электростатическим взаимодействием иона и глины. Это означает, что адсорбционное сдерживание ионов в такой системе имеет в значительной мере неэлектростатическую природу.

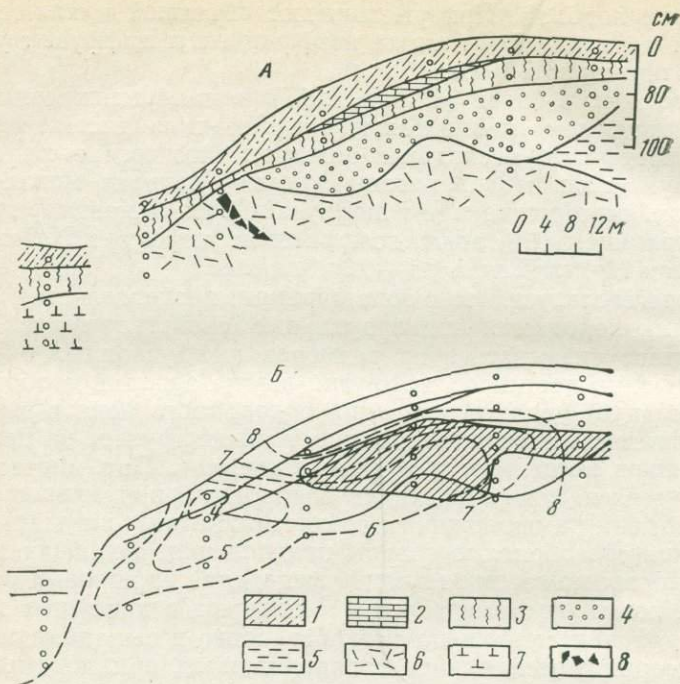
Сведения о величине коэффициента диффузии в природных средах и в условиях, близких к природным, систематизированные в монографиях С. П. Албула (1969) и С. И. Смирнова (1971), показывают, что в поровых растворах в условиях полного водонасыщения при низких температурах коэффициенты диффузии с учетом геометрии порового пространства измеряются величинами порядка 10^{-5} — 10^{-6} $\text{см}^2/\text{сек}$. Работа С. П. Албула посвящена в основном рассмотрению закономерностей формирования геохимических ореолов при наличии диффузии в потоке подземных вод (конвективной или фильтрационной диффузии). Значения коэффициента конвективной диффузии в потоке подземных вод в сотни и тысячи раз превышает указанные выше величины. Напротив, в малоувлажненных, не полностью водонасыщенных капиллярных системах, каковыми являются породы в зоне аэрации, вследствие протекания диффузии в пленке раствора, имеющей повышенную вязкость, коэффициенты диффузии на 2—3 порядка ниже, чем в полностью водона-

сыщенных породах. При уменьшении объемной влажности до величин порядка 10% и ниже коэффициенты диффузии уменьшаются примерно в 10 раз.

По мнению Кальве (Calvet, 1967) в малоувлажненных системах, когда расстояние между чешуйками глинистых минералов не превышает нескольких ангстрем (что соответствует одному-двум слоям молекул воды), размер катиона может быть фактором, ограничивающим диффузию. Так, в монтмориллоните, содержащем 16% воды, коэффициент диффузии Na оказался равным 10^{-8} см²/сек, а Cs — 10^{-11} см²/сек.

Из этого следует, что в зоне аэрации, представленной малоувлажненными породами, индивидуальные свойства ионов будут более резко сказываться на размерах диффузионных ореолов. При изучении процессов диффузии в зоне аэрации особое внимание следует уделить миграции водородного иона с высоким коэффициентом пленочно-поверхностной диффузии: на несколько порядков выше, чем у рудных элементов. При миграции от окисляющихся сульфидных руд водородный ион замещает позиции обмена на поверхности алюмосиликатов, благодаря чему создаются своеобразные ореолы подкисления, на внешнем контуре которых может происходить выпадение из поровых растворов тех ионов, которые хорошо мигрируют в присущей засушливым районам слабощелочной обстановке и выпадают из раствора: сорбируются или восстанавливаются при подкислении. Таково, в частности, происхождение большинства аномалий молибдена в Центральном Казахстане. На рисунке представлен разрез одной из таких аномалий в аллохтонных четвертичных отложениях, перекрывающих кору выветривания эффузивов. В коре выветривания существует локальный центр подкисления, представленный окисляющимися пиритизированными породами вблизи кварцевой жилы. Замеры pH суспензий пород показали, что кислая обстановка распространяется только на приповерхностную часть разреза, но при этом захватывает и аллохтонные суглинисто-галечные отложения. Контур аномальных концентраций молибдена свидетельствует о вторичном, наложенном характере аномалии, об отсутствии первичной связи с центром подкисления.

Стабильность подобных аномалий зависит от устойчивости водного режима зоны аэрации. «Расползание» кислой обстановки в данном случае обеспечивается испарительным водным режимом, который противодействует влиянию биоклиматических факторов современного аридного гипергенеза, направленного, как известно, на создание щелочной обстановки. Характерен показанный на разрезе карбонатный почвенный горизонт, «плавающий» на кислом субстрате. В условиях нестабильного (инфильтрационно-испарительного) водного режима подобные аномалии могут возникать эфемерно, в определенные сезоны. В этой связи становится понятной давно отмеченная в практи-



Взаимоотношение аномальных концентраций молибдена с кислотностью кор и покровных отложений в разрезе на участке аномалии

- | | |
|---|--|
| А — литология, | 4 — галечниковые глины бурые древнечетвертичные, |
| Б — изолинии рН водных суспензий и контур с содержанием молибдена более 1·10 ⁻³ % (штриховка); | 5 — плотные зеленые глины, неогеновые, |
| 1 — почва бурая щебенисто-суглинистая, | 6 — кора выветривания кварцевых порфиров, |
| 2 — карбонатный горизонт, | 7 — кора выветривания туфов, |
| 3 — гипсовый горизонт, | 8 — кварцевая жила |

ке поисков неустойчивость во времени молибденовых аномалий в Центральном Казахстане (Михайлов, 1959).

Диффузионный массоперенос в зоне аэрации имеет особое значение для процессов гипергенеза в районах многолетней мерзлоты. Из свойств воды в маловлажных породах здесь особенно важным является низкая температура ее замерзания, что способствует непрерывному протеканию пленочно-поверхностной диффузии. Значение этого фактора для процессов гипергенеза в зоне многолетней мерзлоты подчеркнуто в трудах Северо-Восточного комплексного института Дальневосточного центра АН СССР (Шило, Луговой, 1971). Установлено, в частности, что максимальное проявление эффектов диффузионного массопереноса приурочено к двум группам ландшафтов: 1) к низкорьям вдоль южной окраины мерзлоты, с островами немерз-

лых пород, 2) к субарктическим равнинам с развитием таликов под термокарстовыми озерами.

Один из путей сближения работ по физико-математическому моделированию с исследованиями вещественного состава аномалий — сопоставление наблюдаемых и рассчитанных параметров вторичных ореолов при известном или заданном времени их формирования. К сожалению, примеры подобного анализа пока немногочисленны. Р. И. Дубовым (1974) проведено сопоставление наблюдаемого и рассчитанного распределения цинка в ореоле вертикальной жилы. Расчет проводится на основе диффузионно-сорбционной модели с учетом введения коэффициента сорбционного поглощения. Фактические данные хорошо совпали с расчетными кривыми, что свидетельствует о правильном выборе параметров процесса и прежде всего поправки на поглощение, воздействие которого резко сокращает размер диффузионной зоны. Выбор поправки на поглощение представляет значительную трудность. С. П. Албул (1969) предлагает учитывать сорбционное сдерживание введением аналогичной поправки-константы скорости поглощения, которая определяется экспериментально и колеблется от 10^{-5} до 10 сут $^{-1}$.

В. С. Голубев (1968) приводит пример расчета дальности диффузионного проникновения вещества в поровом растворе при условии постоянства поступления насыщенного раствора из рудной залежи в перекрывающие породы. Расчет ведется по формуле

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \sqrt{\frac{\pi^2 D t}{l^2 (1+k)}}$$

где \bar{C} — средняя концентрация вещества в поровом растворе на расстоянии l , которое принято равным 10^4 см; C_0 — концентрация насыщения на границе рудного тела; D — коэффициент диффузии, принятый равным 10^{-6} см 2 /сек; t — время, принятое равным 10^4 лет; k — поправка на сорбцию, принятая пренебрежимо малой ($\ll 1$).

Формула допустима для $\bar{C}/C_0 < 0,5$. В указанных условиях $\bar{C}/C_0 \approx 0,2$. Это означает, что концентрация, равная $0,2C_0$, будет наблюдаться на расстоянии 100 м по вертикали от рудного тела. Аналитическая возможность обнаружения подобной концентрации применительно к ряду рудных элементов, содержания которых в рудничных водах иногда измеряется сотнями миллиграммов в литре, не вызывает сомнения. Конечно, использованные при этом расчете параметры, и в первую очередь значение коэффициента диффузии, варьируют в широких пределах. Однако, даже если мы примем $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ г/л и уменьшим подкоренное выражение, приняв D равным 10^{-10} , мы получим на удалении в 100 м концентрацию элемента в поровом растворе порядка $1 \cdot 10^{-5}$ г/л. В таблице приведены для сравне-

Химический состав, рН, содержание молибдена в поровых растворах зоны аэрации на участках с различным содержанием молибдена в породах и различной влажностью (Центральный Казахстан)

№ п/п	Влаж- ность W_e , %	Мо, 10^{-4} %	Ступени давления $P_{\text{макс}}$ кг/см ²			рН раство- ра			Формула Курлова			Молибден в растворе, 10^{-4} г/л		
			P_1	P_2	P_3	P_1	P_2	P_3	P_1	P_2	P_3	P_1	P_2	P_3
1	20,7	5	100	200	400	8,5	8,8	8,6	$M_{109} \frac{\text{Cl} - 60, \text{SO}_4 - 39}{\text{Na} - 90}$	$M_{128} \frac{\text{Cl} - 65, \text{SO}_4 - 33}{\text{Na} - 86}$	$M_{110} \frac{\text{Cl} - 66, \text{SO}_4 - 32}{\text{Na} - 87}$	400	200	260
2	36,7	6	85	250	—	7,0	7,7	—	$M_{95} \frac{\text{Cl} - 83, \text{SO}_4 - 16}{\text{Na} - 87}$	$M_{92} \frac{\text{Cl} - 86, \text{SO}_4 - 13}{\text{Na} - 88}$	—	20	19	—
3	16,0	15	85	250	425	7,4	7,5	7,3	Н. о.	$M_{90} \frac{\text{Cl} - 49, \text{SO}_4 - 48}{\text{Na} - 92}$	$M_{92} \frac{\text{Cl} - 51, \text{SO}_4 - 47}{\text{Na} - 99}$	520	640	Н.о.
4	14,0	60	100	200	400	7,4	7,6	7,9	Н. о.	Н. о.	Н. о.	850	700	900
5	10,2	8	425	—	—	5,4	—	—	$M_{178} \frac{\text{SO}_4 - 66, \text{Cl} - 33}{\text{Na} - 87}$	—	—	<1	—	—
6	15,0	30	170	460	—	8,1	7,9	—	Н. о.	Н. о.	—	90	350	—
7	17,0	2	85	250	425	7,3	7,8	8,1	Н. о.	$M_{55} \frac{\text{Cl} - 73, \text{SO}_4 - 26}{\text{Na} - 60, \text{Mg} - 33}$	Н. о.	60	39	12

Примечание. Н. о. — не определялось из-за малого объема раствора.

ния содержания молибдена в поровых растворах как на участках с аномальным содержанием этого элемента в породах, так и в условиях фона. Поровые растворы получены ступенчатым отпрессовыванием по общепринятой методике при давлениях не более 500 кг/см^2 . В таблице приведена также естественная влажность пород (W_e) и общее содержание молибдена ($10^{-4}\%$).

Рассматривая полученные результаты с учетом оценки параметров формирования диффузионных ореолов, следует иметь в виду, что фоновые содержания молибдена в поровых растворах, ограничивающие внешнюю зону направленной диффузии, в аридном климате (в условиях испарительного режима зоны аэрации) составляют 10^{-3} — 10^{-4} г/л , что ограничивает как время формирования, так и размеры диффузионных ореолов чисто рудного происхождения и уменьшает их контрастность. С другой стороны, это обстоятельство способствует образованию диффузионно-сорбционных и диффузионно-сорбционно-испарительных аномалий, смешанного рудно-безрудного происхождения, образующихся в значительном отдалении от рудных тел. В настоящее время металлотрические аномалии в аллохтонном покрове при мощности последнего до 30—50 м, как правило, не изучаются и не используются в комплексе поисково-оценочных работ, хотя имеется положительный опыт их расшифровки.

Для разработки методики опознания закрытых площадей необходимо детальное изучение взаимоотношений между составом вмещающих пород и химическим составом поровых растворов, а также взаимоотношений между металлотрическими аномалиями, поровыми растворами в зоне аэрации и грунтовыми водами. Последнее особенно важно в районах равнинного рельефа, где водные ореолы ограничены по площади.

Литература

- Албул С. П. Рудопонсковая гидрогеохимия. Изд. УДН им. П. Лумумбы. М., 1969.
- Албул С. П., Спилов Г. Г., Баденков Ю. П., Казаков Ю. П., Мартынов В. Ф., Парахони Ю. П., Перевалов Г. Л., Постоногов А. Е., Семенов В. В., Фролов Л. Ф. Сорбционно-солевой метод поисков перекрытых рудных месторождений на примере Алмалыка.— В кн.: Литохимические поиски рудных месторождений (Тезисы докладов). Алма-Ата, 1968.
- Бэр Я., Заславски Д., Ирмей С. Физико-математические основы фильтрации воды. М., «Мир», 1971.
- Виноградов Б. П. Гипергенные ореолы иода в водах и рыхлых отложениях полиметаллических месторождений атасуйского типа.— В кн.: Вопросы геохимии подземных вод в связи с поисками рудных полезных ископаемых. Изд. Томского ун-та, 1974.
- Голубев В. С. Диффузионная теория образования вторичных ореолов рассеяния рудных месторождений.— Сов. геология, 1968, № 1.
- Голубев В. С., Гарибянц А. А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М., «Недра», 1968.

- Дерягин Б. В.* Поверхностные силы и их влияние на свойства гетерогенных систем.— В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Дубов Р. И.* Количественные исследования геохимических полей для поисков рудных месторождений. Новосибирск, «Наука», 1974.
- Засухин Г. Н.* К методике геохимических поисков перекрытых колчеданных месторождений на Южном Урале по вторичным ореолам рассеяния.— В кн.: Литохимические поиски рудных месторождений (Тезисы докладов). Алма-Ата, 1968.
- Ларионов Г. Ф., Самохвалова Т. М.* Роль солевых ореолов рассеяния при геохимических поисках глубокозалегающего оруденения в условиях Центрального Казахстана.— В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений в Сибири и на Дальнем Востоке. Иркутск, 1973.
- Майоров Н. Ф.* Методика поисков медно-никелевых месторождений по наложенным солевым ореолам рассеяния в моренных отложениях на Кольском полуострове.— В кн.: Литохимические поиски рудных месторождений (Тезисы докладов). Алма-Ата, 1968.
- Михайлов А. С.* Некоторые особенности геохимии молибдена в почвах Центрального Казахстана.— Геохимия, 1959, № 5.
- Роде А. А.* Почвенная влага. М., Изд-во АН СССР, 1952.
- Смирнов С. И.* Происхождение солёности подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1971.
- Соколов В. А.* Геохимия природных газов. М., «Недра», 1971.
- Соловов А. П.* Основы теории и практики металлотрических съёмок. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1959.
- Шило Н. А., Луговой П. Н.* Некоторые особенности гиперкриогенеза в геохимическом цикле.— В кн.: Перигляциальные процессы. (Тр. Северо-Восточного комплек. ин-та ДВЦ АН СССР), вып. 38, 1971.
- Шилов Ю. С., Макаренко Ф. А.* Роль диффузионных процессов в формировании и разрушении залежей углеводородных газов.— Докл. АН СССР, 1975, 221, № 6.
- Calvet R.* La diffusion dans les systemes argile-eau.— Ann. Agronomie, 1967, 18 (4).
- Dutt G. R., Low Ph. F.* Diffusion of alkali chlorides in clay-water systems.— Soil. Sci., 1962, No 4.

Содержание

Предисловие	3
-----------------------	---

Геохимия магматического процесса

Л. В. Таусон.

Факторы миграции редких элементов в магматическом процессе	5
--	---

Н. А. Озерова.

О дегазации ртути из глубин Земли	15
---	----

Н. Т. Воскресенская, В. И. Герасимовский.

Щелочные элементы и таллий в породах Илнмауссакского щелочного массива (юго-западная Гренландия) и их петрогенетическое значение	36
--	----

Л. А. Борисенко, Р. Н. Соболев, М. Л. Кулешова.

Геохимия молибдена (на примере гранитондов западной части Центрального Казахстана)	43
--	----

В. В. Дистлер, Т. Л. Гроховская, И. П. Лапутина, Г. Н. Муравицкая.

Поведение никеля при кристаллизации сульфидсодержащих базальтовых магм	53
--	----

Геохимия гидротермального процесса

Н. А. Озерова, В. И. Виноградов, П. В. Бабкин, И. С. Розенблюм.

Об источнике серы ртутных месторождений в гипербазитовых поясах	68
---	----

И. Л. Ходаковский, М. Я. Попова, Н. А. Озерова.

О формах переноса ртути в гидротермальных растворах	86
---	----

А. С. Борисенко, А. А. Оболенский.

О соотношении аргиллизации вмещающих пород и рудоотложения на ртутных месторождениях	119
--	-----

З. Я. Церцвадзе, Д. В. Аревадзе, М. И. Кучер.

Физико-химические параметры образования мышьяковых руд (на примере Лухумского и Кодис-Дзирского месторождений)	139
--	-----

<i>В. П. Федорчук.</i> Геохимические особенности телетермальных месторождений . . .	156
<i>В. И. Рехарский, А. А. Розбианская, Ю. Н. Пашков.</i> Некоторые особенности геохимии молибдена и меди в процессе рудообразования	166
<i>И. В. Мельников.</i> Минералого-геохимические особенности процесса формирования гидротермальных уран-молибденовых месторождений . . .	180
<i>К. М. Феодотьев, В. А. Хвостова.</i> Формирование гидротермального раствора, обогащенного редкими щелочными элементами	197

Геохимия экзогенных процессов

<i>А. И. Перельман, Е. Н. Борисенко.</i> Интенсивность миграции и концентрации химических элементов в водах земной коры	200
<i>В. И. Данчев, Н. П. Стрелянов.</i> Некоторые особенности миграции и концентрации урана и его элементов-спутников (Mo, Be, Ge, Zn, Pb, As и др.) в экзогенном процессе	228
<i>Е. Н. Борисенко.</i> Процессы глеевого катагенеза в породах красноцветной формации	238
<i>С. Г. Батулин.</i> Условия образования и поисковое значение литохимических аномалий молибдена в зоне аэрации	260

Факторы миграции редких элементов в магматическом процессе. Л. В. Таусон.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». М., «Наука», 1977 г.

Рассмотрены факторы миграции редких элементов на примере гранитоидных магм. Показано, что они определяются в основном масштабом, направленностью и интенсивностью процессов эманационной дифференциации магматических расплавов. Процессы кристаллизационного рассеяния, ведущие к захоронению редких элементов в кристаллизующихся горных породах, должны рассматриваться как явления, затрудняющие миграцию редких элементов в магматических камерах. При анализе факторов миграции редких элементов в магматических процессах следует учитывать состав исходных магм, особенно уровень содержания в них летучих, и морфологический тип интрузий. Для верхних частей гипабиссальных интрузий необходимо учитывать специфические условия формирования очагов низкотемпературных расплавов в купольных частях таких интрузий, а также изучать закономерности образования зон предрудного привноса вещества в над-интрузивных толщах на магматическом этапе формирования интрузивов.

Библ. 6 назв.

УДК 500.42 551.14; 546.49

О дегазации ртути из глубин Земли. Н. А. Озерова.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». М., «Наука», 1977 г.

В настоящее время появилось достаточное количество геологических, минералогических и геохимических данных, позволяющих считать, что крупные скопления ртути на Земле, сконцентрированные в пределах планетарных ртутных поясов, имеют глубинное происхождение. При рассмотрении генетических взаимоотношений этой ртути с различными типами магматических пород чаще всего предполагается генетическая или парагенетическая связь ртутного орудения с различными типами базальтоидов или их дериватами. В связи с этим приведены данные о ртутоносности различных глубинных пород, и особенно базальтоидных, из различных геотектонических провинций. Эти данные вкупе с геологическими материалами позволяют считать, что ртуть не имеет генетической связи с этими породами, эти связи чисто структурные. Она выделяется по зонам глубинных разломов в период их активизации как продукт дегазации глубоких частей Земли. Предполагается, что дегазация ртути происходит с более глубоких уровней, чем уровни генерации всех известных магматических пород. Дегазация ртути может быть как синхронна с вулканизмом, так и вне связи с ним. Приведены примеры.

Табл. 2. Илл. 6. Библ. 53 назв.

УДК 550.423

Щелочные элементы и таллий в породах Илимауссакского щелочного массива (юго-западная Гренландия) и их петрогенетическое значение. Н. Т. Воскресенская, В. И. Герасимовский.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». М., «Наука», 1977 г.

В результате изучения распределения K, Na, Li, Rb и Tl и их соотношений в дифференциатах Илимауссакского щелочного интрузива показано, что эти элементы и их соотношения могут быть использованы для суждения о последовательности формирования пород интрузива и о характере расплава, из которого кристаллизовались авгитовые сyenиты и агпайтовые породы. Постоянство отношений Rb/Tl для тех и других (140) свидетельствует об их комагматичности. Исключение составляют гетерогенные сyenиты и пуласкиты, гибридный характер которых подтверждается колебаниями отношения Rb/Tl и его более высоким значением (Rb/Tl=200—300). По отношению K/Rb, являющемуся показателем степени дифференциации в ряду комагматов, можно представить следующую последовательность образования пород: I — авгитовые сyenиты, II — науяиты и их эндоактавовая фация — фойяиты, III — какорткиты, IV — эгриновые и амфиболовые луариты, V — пегматиты и гидротермалиты. Щелочные граниты, для которых отсутствуют геологические наблюдения о взаимоотношении их с другими породами массива, по содержанию и соотношению щелочных элементов и Tl можно отнести к производным наиболее дифференцированной магмы (K/Rb=65), из которой образовались какорткиты или науяиты. А высокое отношение Rb/Tl=630 указывает на потерю Tl при кристаллизации этих пород, что могло иметь место, так как щелочные граниты расположены в кровле интрузива.

Табл. 2.

Геохимия молибдена (на примере гранитоидов западной части Центрального Казахстана). Л. А. Борисенок, Р. Н. Соболев, М. Л. Кулешова.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». М., «Наука», 1977 г.

Изучено распределение молибдена в породах и породообразующих минералах трех интрузивных гранитоидных комплексов: позднеордовикского (O_3), среднедевонского (D_2) и позднедевонского (D_3). Формирование пород первого комплекса связано с раннеорогенной стадией каледонского этапа развития, а двух последних — со становлением ранневарисийского вулканического пояса, наложенного на каледонское основание. В строении массивов O_3 и D_3 принимают участие породы краевой фации, фации ядра, второй и жильной фазы; в интрузивах D_2 породы 2-й фазы отсутствуют. В позднедевонском комплексе выявлены рудопроявления, а в районах, расположенных южнее, с ним же связаны Mo месторождения. Для рудоносных комплексов характерно повышение содержания Mo в гранитах фации ядра; высокая интенсивность процесса дифференциации исходной магмы, приводящая к образованию пород второй фазы, резко обогащенных Mo ; низкое содержание Mo в роговой обманке, полево шпате, магнетите и сфене, и высокое в кварце и биотите из гранитов фации ядра; увеличение содержания Mo при дифференциации в магнетите и понижение в роговой обманке, полево шпате, кварце, сфене и биотите.

Табл. 3.

Поведение никеля при кристаллизации сульфидсодержащих базальтовых магм. В. В. Дистлер, Т. Л. Гроховская, И. П. Лапутина, Г. Н. Муравичка я.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». М., «Наука», 1977 г.

Изучено распределение никеля в сосуществующих оливинах, клиноортопироксенах и сульфидах расслоенных трапповых интрузий. Установлено, что дифференцированные массивы наряду с отчетливой стратификацией характеризуются скрытой расслоенностью, выраженной в изменении состава минералов силикатных и сульфидных ассоциаций. Показано, что поведение никеля при кристаллизации сульфидсодержащих базальтовых магм определяется процессами его фракционирования между силикатной и сульфидной фракциями магм. В силикатной фракции происходит ограниченное растворение никеля. В базальтовых расплавах преобладают суботаксические группировки $Ni-S$ по сравнению с группировками $Ni-O$. Сделан вывод о вполне подвижном поведении серы в сульфидных расплавах. Изменение активности серы является одним из основных факторов распределения никеля между сосуществующими сульфидами.

Табл. 3. Илл. 5. Библ. 25 назв.

Об источнике серы ртутных месторождений в гипербазитовых поясах. Н. А. Озерова, В. И. Виноградов, П. В. Бабкин, И. С. Розенблюм.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

В статье приведены данные об изотопном составе серы ртутных месторождений, приуроченных к гипербазитовым поясам. Поскольку для этих месторождений достаточно аргументировано обосновано мантийное происхождение ртути, предполагалось, что сера сульфидов — в случае совместной миграции ртути и серы — будет иметь изотопный состав, наиболее близкий метеоритному. Показано, что изотопный состав сульфидной серы этих месторождений чрезвычайно неоднороден, не имеет специфических черт и сходен с таковым для гидротермальных месторождений, в формировании которых участвовала сера земной коры. Это сходство еще более усиливается данными по изотопному составу баритов из ртутных месторождений, которые отвечают сере осадочных сульфатов. Наиболее благоприятными структурами для образования ртутного оруденения представляются участки земной коры, где провинции или районы нефтегазоносности, генерирующие сероводород, пересечены региональными разломами (часто с гипербазитами), поставляющими ртуть из глубин Земли. Поэтому, очевидно, не случайно, многие ртутные месторождения в гипербазитовых поясах располагаются вблизи нефтегазоносных структур. Приведены примеры.

Табл. 2. Илл. 5. Библ. 43 назв.

О формах переноса ртути в гидротермальных растворах. И. Л. Ходаковский, М. Я. Попова, Н. А. Озерова.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». М., «Наука», 1977 г.

На основании анализа литературных данных сделан выбор наиболее надежных значений термодинамических свойств киновари, метациннабарита и ряда комплексных соединений ртути в водных растворах в интервале температур 25—200° С. Рассмотрены пределы основных физико-химических параметров гидротермальных растворов, формировавшихся месторождения ртути: температуры, давления, химического состава растворов, их кислотности и концентраций отдельных элементов. Установлено, что наибольшее значение в переносе ртути реальными рудообразующими растворами имеют молекулы растворенной элементарной ртути — при низких концентрациях H₂S и гидросульфидные комплексы при высоких концентрациях H₂S.

Табл. 8. Илл. 7. Библ. 99 назв.

УДК 553.499+550.41

О соотношении аргиллизации вмещающих пород и рудоотложения на ртутных месторождениях. А. С. Борисенко, А. А. Оболенский.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». М., «Наука», 1977 г.

Аргиллизированные породы на эпитермальных месторождениях ртутной рудной формации развиваются по породам алюмосиликатного состава и относятся к каолинитовой, галлуазитовой и гидрослюдистой фациям. Метасоматиты каолинитовой и галлуазитовой фаций характерны для раннего прерудного метасоматоза стадии кислотного выщелачивания, метасоматиты гидрослюдистой фации сопровождают основную стадию рудоотложения, причем киноварь может отлагаться и при формировании самой метасоматической колонки гидрослюдистых метасоматитов. Для метасоматитов каолинитовой фации характерно развитие наложенного оруденения и рудосопровождающего метасоматоза, связанного с формированием рудных зон и жил последующих продуктивных стадий минерализации. Развитие рудосопровождающего метасоматоза обнаруживает зависимость как от состава вмещающих пород, так и от состава минералообразующих растворов (сернисто-хлоридных, сернисто-хлоридно-углекислых, сернисто-углекислых), их концентрации и кислотно-щелочной эволюции во времени. Различия минерального состава метасоматических фаций прерудного и рудосопровождающего метасоматоза аргиллизированных пород имеют важное значение для решения вопросов генезиса и выявления условий локализации концентрированного ртутного оруденения в зонах аргиллизации, широко развитых в пределах рудных поясов и рудных полей.

Илл. 7. Библ. 24 назв.

УДК 550.43—546.19

Физико-химические параметры формирования мышьяковых руд (на примере Лухумского и Кодис-Дзирского месторождений). З. Я. Церцвадзе, Д. В. Арвадзе, М. И. Кучер.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

Проведены экспериментальные работы по изучению температуры, давления и химизма рудообразующих растворов Лухумского и Кодис-Дзирского месторождений. Минералогические исследования и изучение газово-жидких включений позволили выделить следующие парагенетические ассоциации с соответствующими температурными параметрами: 1) дорудная кварц-кальцит-пиритовая (на Лухумском месторождении с арсенопиритом) 310—230° С; 2) рудная: а) кварц-кальцит-антимонитовая (на Кодис-Дзирском месторождении с киноварью 250—155° С, б) кварц-кальцит-реальгар-аурипигментовая 170—100° С (на Кодис-Дзирском месторождении с киноварью); 3) пострудная кварц-кальцитовая 120—70° С. Давление рудообразующих растворов определено во включениях жидкой углекислоты по РТ данным для СО₂. Давление флюидов кварц-кальцит-реальгар-аурипигментовой ассоциации колеблется в пределах 500—1100 бар. Определение газового состава составляющего включений минералов (Na₂S, CO₂, CH₄, NH₃, O₂, H₂S, Ag, He, H₂, H₂O и Cl) на масс-спектрометре МВ-2302 показало резко повышенное содержание СО₂ в реальгаре 78,83 и аурипигменте 58,73 объема.%. В кварце и кальците из рудной ассоциации содержание углекислоты 19,77—21,37 объема.%. Эти результаты подтверждают экспериментальные данные о значительной роли углекислоты в транспортировке мышьяка в низкотемпературных гидротермальных растворах.

Табл. 3. Илл. 7. Библ. 23 назв.

Геохимические особенности телетермальных месторождений. В. П. Федорчук.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

В формировании телетермальных месторождений принимают участие растворы, двигавшиеся или ускоренно вдоль зон крутопадающих разломов, или замедленно вдоль субгоризонтально располагающихся рудолокализирующих структур или горизонтов пород с повышенной проницаемостью. К первой группе относятся минерализованные зоны дробления в известняках и доломитах (ртуть, свинец, цинк), жилы в породах алюмосиликатного состава (свинец, цинк, сурьма, сурьма, золото) и зоны ливентинизации на контакте серпентинизированных гипербазитов (ртуть), или второй — пластовые залежи в горизонтах доломитов и песчаников (свинец — цинк, медь, флюорит, целестин), пластообразные залежи, контролирующиеся структурами внутриформационного расчленения в доломитах (ртуть, свинец, цинк, сурьма), межформационные залежи, контролирующиеся структурами экранирования (ртуть, сурьма, мышьяк, флюорит). В телетермальных месторождениях, отличающихся, как правило, крайней простотой вещественного состава, почти всегда можно выделить узкие зоны, непосредственно примыкающие к рудовыводящим каналам, вдоль которых развиты более высокотемпературные и сложные минералы, характеризующиеся широким спектром элементов-примесей. Это свидетельствует о глубинном происхождении основных рудообразующих компонентов. Остальные составляющие могут заимствоваться из вмещающих пород. Формирование значительной части телетермальных месторождений происходило в периферических частях крупных палеоартезианских бассейнов — в местах смешения ювенильных растворов и вадозовых вод глубокой циркуляции.

УДК 550.42

Некоторые особенности геохимии молибдена и меди в процессе рудообразования. В. И. Рехарский, А. А. Розбианская, Ю. Н. Пашков.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

Приведена общая схема последовательной концентрации рудных элементов на медно-молибденовых месторождениях и показана связь оруденения с определенными гидротермально-метасоматическими формациями. На основе анализа привноса — выноса рудных, петрогенных элементов и редких щелочей в процессе образования главных рудоносных формаций, изучения газово-жидких включений в минералах и результатов экспериментальных исследований оценены физико-химические особенности молибден- и медьсодержащих рудообразующих растворов. Рассмотрены особенности поведения молибдена и меди в процессе развития гидротермального рудообразования.

Табл. 3. Илл. 4. Библ. 39 назв.

УДК 553.495+553.21/24

Минералого-геохимические особенности процесса формирования гидротермальных уран-молибденовых месторождений. И. В. Мельников.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

Показано, что образование U — Мо месторождений происходило при смешении гидротермальных и вадозовых растворов. Отложение окислов урана было обусловлено преимущественно восстановлением шестивалентного урана из уранил-карбонатных комплексов органическими восстановителями, появившимися в нагретых вадозовых водах в результате растворения органических остатков гумусового и битумного ряда, присутствующих в осадочных породах наложенных прогибов. Отложение титанатов урана, характерных, наряду с его оксидами и силикатами, для вкрапленных руд, происходило при взаимодействии ураносодержащих растворов с ранее образованными оксидами титана. Выявлены общие особенности развития гидротермального процесса. Уран переносился в ту стадию, в которую впервые в гидротермальном процессе растворы были обогащены карбонат-ионом и практически не содержали сильных восстановителей.

Табл. 1. Илл. 3. Библ. 31 назв.

Формирование гидротермального раствора, обогащенного редкими щелочными элементами. К. М. Феодотьев, В. А. Хвостова.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

Приводятся данные по становлению пегматитов редкометалльного типа. Рассматривается действие на сформированный пегматит альбитизирующего гидротермального раствора. Он не только приводит к замещению микроклина и других минералов пегматита плагиоклазом, но и является причиной перехода в гидротерм редких элементов, их миграции и накопления в породообразующих минералах экзоконтактной зоны жилы. Обращено внимание на эту сторону процесса альбитизации — на накопление рудного вещества в минералах вмещающих пород, на их обогащение.

Библ. 12 назв.

УДК 551.49

Интенсивность миграции и концентрации химических элементов в водах земной коры. А. И. Перельман, Е. Н. Борисенко.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

Интенсивность миграции и концентрации элементов во всех типах вод земной коры может быть оценена с помощью единого показателя — коэффициента водной миграции (K_w), при вычислении которого учитываются различия в кларках элементов. Установлены ряды концентрации элементов в морской воде, металлогенных рессолах Челекена, Солтон-Си (Калифорния, США), и Красного моря и гидротермах областей современного вулканизма. Определено место рудных элементов в этих рядах.

Табл. 15. Илл. 1. Библ. 31 назв.

УДК 553.495 : 550.42

Некоторые особенности миграции и концентрации урана и его элементов-спутников (Mo, Be, Ge, Zr, Pb, As и др.) в экзогенном процессе. В. И. Данчев, Н. П. Стрелянов. В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

Показано важное значение анализа парагенетических ассоциаций и кларков концентрации элементов-спутников урана в рудах его экзогенных месторождений для выяснения возможной природы источника рудного вещества и особенностей развития рудообразующего процесса на разных стадиях литогенеза вмещающих пород.

Табл. 2. Илл. 3. Библ. 49 назв.

УДК 550.42 : 552.5

Процессы глеевого катагенеза в породах красноцветной формации. Е. Н. Борисенко.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

В работе излагаются результаты первого детального изучения геохимии глеевого катагенеза — процесса, имеющего региональное распространение в областях развития красноцветной формации разного возраста, генезиса и принадлежности к геотектоническим структурам. Приведены данные, доказывающие позднедиагенетический или раннеэпигенетический характер этого процесса. Разработана морфологическая классификация его проявлений. Установлено, что глеевый катагенез наряду с изменением окраски сопровождается повышением дисперсности пород, уменьшением их пористости и водопроницаемости. Установлено единство морфологических, физико-механических и геохимических проявлений оглеения как в безрудных красноцветных отложениях, так и включающих месторождения медистых песчаников. Наибольшим распространением пользуется приконтактное оглеение. Оно способствует локализации растворов в данном водоносном горизонте, затрудняя их фильтрацию и растекание за пределы оглеенных контактов. Исследования показали, что глеевый катагенез приводит к диффузионному перераспределению рудных элементов: Cu, V, Cr, Pb, Mo и др. Способствует переводу их в подвижные формы, он обуславливает мобилизацию этих элементов из глинистых пород и концентрацию их в песчаниках. Изучение соотношения оглеения с рудообразованием типа медистых песчаников показало, что глеевый катагенез на этих месторождениях — дорудный процесс, подготавливающий почву, благоприятствующую последующему формированию эпигенетических рудных тел в данной толще пород.

Табл. 2. Илл. 7. Библ. 29 назв.

Условия образования и поисковое значение литохимических аномалий молибдена в зоне аэрации. С. Г. Батулин.— В сб. «Геохимия процессов миграции рудных элементов». «Наука», М., 1977 г.

Опытно-методические работы по поискам рудных месторождений в районах, перекрытых мощным аллохтонным покровом, привели в ряде случаев к обнаружению литохимических ореолов в зоне аэрации в значительном отрыве от рудных тел. Особенность зоны аэрации как среды образования наложенных ореолов заключается в малой и иногда нестабильной влажности пород, что влияет на механизм диффузии. Кроме того, в засушливых районах в зоне аэрации протекает процесс испарительного концентрирования поровых растворов, что увеличивает пороговое содержание ряда элементов и приводит к образованию безрудных аномалий. Приведен пример молибденовой аномалии, образующейся путем выпадения молибдена из порового раствора на кислотном геохимическом барьере.

Табл. 1. Илл. 1. Библ. 20 назв.

Геохимия процессов миграции рудных элементов

*Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии*

Редактор издательства

И. А. Клинцева

Художественный редактор

И. К. Капралова

Художник

Н. П. Фролов

Технический редактор

Т. В. Полякова

Корректоры *А. А. Смогилева, В. С. Федечкина*

Сдано в набор 6/VI 1977 г.

Подпис. к печ. 13/IX 1977 г.

Формат 60×90^{1/16}.

Бумага типографская № 2

Усл. печ. л. 18. Уч.-изд. л. 20,1. Тираж 1550

Т-14956. Тип. зак. 4613

Цена 2 р. 30 к.

Издательство «Наука»

103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства «Наука»

121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10.

**Издательство «Наука»
готовит к печати книги**

Звягинцев Л. И.

Деформация горных пород и эндогенное рудообразование.

М., «Наука», 1978, 12 а. л.

Монография посвящена исследованию количественной зависимости упругих и деформационных свойств от минерального состава и условий образования горных пород. Изучена природа анизотропии упругих свойств и генезис трещиноватости и их влияние на движение и локализацию гидротермального оруденения. Дана реконструкция тектоно-физических условий существовавших во время рудоотложения на примере сульфидных и радиометалльных месторождений. Работа рассчитана на широкий круг геологов.

Клаповская Л. И., Топунова Г. А., Рожанец А. В.

Геология и экономика месторождений редких элементов Канадско-Гренландского щита.

М., «Наука», 1977 18 л.

В работе освещается геологическое строение Канадско-Гренландского щита, кратко охарактеризованы архейско-протерозойский складчатый фундамент и чехол, сложенный породами протерозоя и фанерозоя. На основе выделенных структурно-тектонических зон показана приуроченность к ним определенных редкометалльных провинций. Описаны наиболее важные типы эндогенных месторождений с редкими и рассеянными элементами. Дан экономический обзор редкометалльного сырья, анализ запасов, добычи, производства и экспорта. Настоящая работа продолжает серию ранее опубликованных аналогичных монографий по Африке, Южной Америке, Австрии и Индии и рассчитана на широкий круг геологов, занимающихся вопросами стратиграфии, тектоники и металлогении докембрия.

Марганцевые месторождения складчатых областей СССР.

М., «Наука», 1978. 20 а. л.

В сборнике изложены исследования ниже- и среднепалеозойских марганцевых месторождений, развитых в складчатых областях Урала, Казахстана и Средней Азии, а также юго-восточной части Альпийской геосинклинали Малого Кавказа. Описаны особенности геологического строения марганценосных районов, условия залегания рудных тел и характер распределения рудоносных фаций. Выделены и охарактеризованы генетические и промышленные типы руд. Установлены особенности минеральных сростаний и парагенетические ассоциации минералов. Намечены возможные источники рудного вещества. Сборник рассчитан на научных работников и геологов территориальных геологических управлений, специалистов, занимающихся изучением месторождений марганцевых руд.