

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

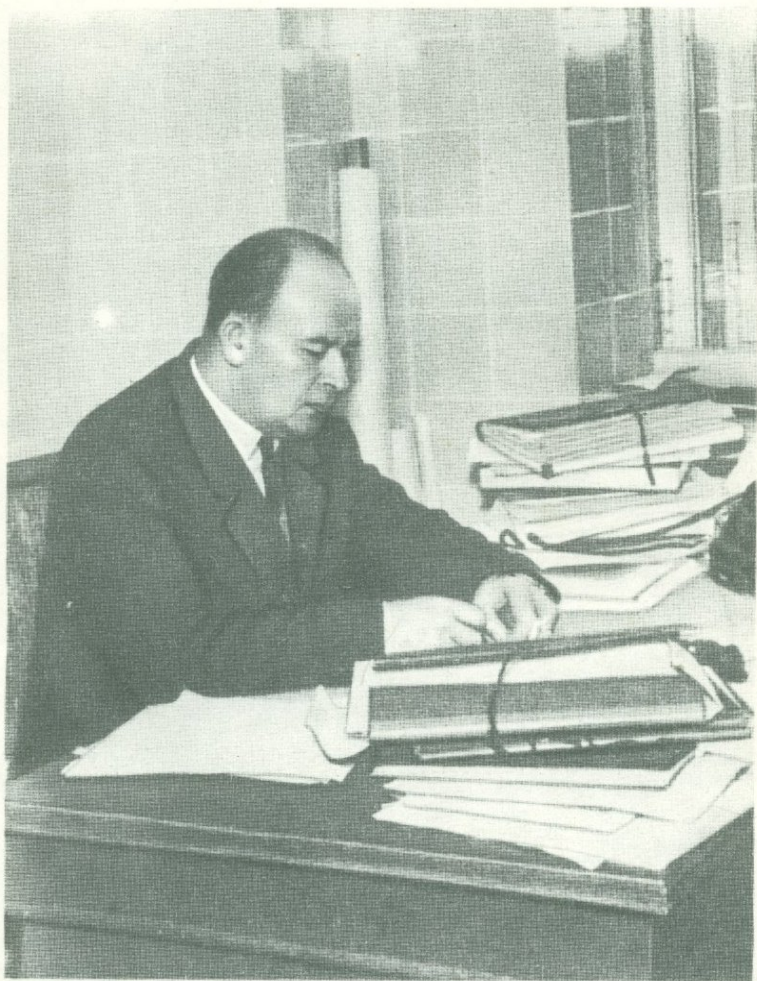
ОЧЕРКИ  
ГЕОХИМИИ  
ОТДЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт геологии рудных месторождений  
петрографии, минералогии и геохимии



А.А. САУКОВ, 1962 г.

550.4

---

ОЧЕРКИ  
ГЕОХИМИИ  
ОТДЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ

РАЗВИТИЕ ИДЕЙ А. А. САУКОВА

---

1686  
9891



Издательство «Наука» • Москва 1973



ОЧЕРКИ ГЕОХИМИИ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
(Развитие идей А.А.Саукова). Издательство "Наука",  
1973.

Книга посвящена 70-летию со дня рождения и памяти А.А.Саукова.

В ней помещены работы, представляющие собой развитие идей А.А.Саукова в области геохимии — по геохимии ртути и сурьмы — элементов, изучению поведения которых в природе А.А.Сауков посвятил ряд десятилетий. Одна из статей освещает образование ртутных минералов в современных гидротермах. Далее идут работы по геохимии урана и некоторых других элементов: миграция урана, минералообразование в пегматитовом процессе, а также разбирается миграция некоторых элементов в экзогенных условиях. Освещен также изотопный состав серы из геологических образований различного возраста, и др. вопросы.

Статьи, в основном, принадлежат сотрудникам Отдела геохимии ИГЕМ АН СССР.

Главный редактор  
член-корреспондент АН СССР  
Ф.К. ШИПУЛИН

Ответственный редактор  
К.М. ФЕОДОТЬЕВ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В августе 1972 г. исполнилось 70 лет со дня рождения Александра Александровича Саукова, выдающегося советского геохимика, продолжателя ферсмановского направления в геохимии.

Александр Александрович разработал ряд фундаментальных разделов теоретической и практической геохимии и наметил некоторые новые для нее научные направления. К сожалению, преждевременная смерть (1964 г.) оборвала его энергичную и очень плодотворную деятельность и не позволила закончить разработку намеченных им проблем.

Научная деятельность А.А.Саукова проходила практически в одном коллективе – сначала это был созданный А.Е.Ферсманом Геохимический институт (1930–1932 гг), затем Институт геохимии, минералогии и кристаллографии им. М.В.Ломоносова (ЛИГЕМ) (1932–1937 гг), возглавлявшийся также А.Е.Ферсманом. Позднее, после объединения ЛИГЕМа и Геологического института в единый Институт геологических наук (1937–1955 г.г.), Александр Александрович работал в последнем, а с 1956 г. и до конца жизни трудился в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ). В течение ряда лет А.А.Сауков был ученым секретарем, заместителем директора Института геологических наук, начальником Экспедиции, а с 1949 г. – заведующим Отделом геохимии. Как всякий крупный ученый, Александр Александрович был окружен учениками и товарищами по работе, которые после его смерти считают своим долгом продолжение и развитие начатых им исследований.

Предлагаемая книга является примером этому. В ее написании приняли участие ученики и товарищи Александра Александровича, в большинстве своем проводившие совместно с ним полевые и лабораторные работы и принимавшие участие в разработке вместе с ним одних и тех же проблем.

Сборник открывается статьей "А.А.Сауков – выдающийся геохимик", в которой дан анализ зарождения и развития творческого пути Александра Александровича, описан стиль его работы, обрисованы основные проблемы, решению которых А.А.Сауков уделил наибольшее внимание. Особо подчеркнута его стремление к завершению всех начатых работ практической их отдачей, унаследованное им от А.Е.Ферсмана, создателя "практического" направления в геохимии.

Здесь же помещена ранее не публиковавшаяся научно-популярная статья А.А.Саукова — "Земля — источник химических элементов". Автор очень оптимистически оценивает перспективу развития минерально-сырьевой базы и показывает, что несмотря на все возрастающие темпы добычи различных видов минерального сырья, "сырьевой голод" не угрожает человечеству. Им описаны пути, по которым, скорее всего, будет проходить преодоление возникающего дефицита в химических элементах. Ведущее значение в решении проблемы автор придает дешевым источникам энергии, среди которых называет как наиболее вероятную термоядерную.

Статьи сборника, освещающие развитие идей А.А.Саукова, подразделяются на три части. В первой из них помещены работы по геохимии ртути и сурьмы — элементов, изучению геохимии которых А.А.Сауков посвятил большую часть своей творческой жизни.

Условия образования ртутных месторождений различных типов, источники рудного вещества и элементов, образующих рудные жилы — вот вопросы, разрабатывавшиеся А.А.Сауковым и в настоящее время получающие свое дальнейшее развитие. ореолы рассеяния ртути и других элементов, о которых писал Александр Александрович в своих первых работах по ртути, в настоящее время приобрели важное практическое значение. Ртуть в минеральных источниках и современное образование ртутных и сурьмяных минералов в отложениях, детализация процесса минералообразования и многочисленные примеры, в том числе по классическим месторождениям, позволяют лучше понять процесс рудоотложения в ртутных и сурьмяных месторождениях.

Вторая, наибольшая по объему часть сборника посвящена развитию геохимических идей А.А.Саукова в области редкометального оруденения.

Содержание химических элементов в земной коре — один из главных вопросов геохимии. Параллельно с совершенствованием химических и физических методов аналитического определения химических элементов уточняются и цифры кларков. Не менее важный вопрос — относительное распределение химических элементов в различных частях земной коры, именуемое кларком концентрации. Тема о кларках концентрации успешно развивается и в настоящем сборнике. На примере урана показаны полученные результаты. Приведенные в сборнике данные касаются не только урана, но и обширного круга химических элементов в различных геохимических системах. Хотя некоторые положения, например, об энергии образования минералов (А.И.Перельман), без специального обоснования не могут быть приняты, но интерес к результатам рассмотрения темы от этого не уменьшается.

Важное место в сборнике занял вопрос о миграции урана и других парагенных с ним элементов. Показано сравнение рядов миграции элементов в магматических и постмагматических системах. Особенности магматической и постмагматической миграции в конкретных геологических обстановках нашли отражение в темах об уране в пегматитообразовании и наложенных на него постпегматитовых процессах и о поведении урана и фосфора в магматическом и гидротермальном процессах.

Поведению некоторых химических элементов в экзогенной обстановке посвящены статьи о глеевом процессе, развивающемся в алевролитах и песчаниках красноцветной формации в условиях разных климатических зон. Показана связь процессов глееобразования и миграции меди в отложениях медистых песчаников, а также миграция урана в грунтовых водах. Разнообразные темы этого раздела сборника в известной степени отражают состояние отдельных направлений в настоящее время.

Третий раздел сборника посвящен изотопному составу серы — элемента, принимающего участие во многих рудных минеральных образованиях. По инициативе А.А.Саукова в Отделе геохимии ИГЕМ много лет назад были поставлены работы по определению изотопного состава серы в различных геологических системах. В настоящее время накоплен большой фактический материал, но все время масспектрометр приносит новые факты и позволяет рассматривать многие геологические образования с новых точек зрения.

С позиции историзма в геохимии рассмотрен здесь интересный вопрос об изменении в течение геологической истории соотношения изотопов серы в осадочных сульфатах. На основании проведенных исследований большого числа образцов из различных районов Советского Союза и принадлежащих к отложениям разного возраста устанавливается возможное время появления органической жизни на Земле и кислородной атмосферы, что имеет большое принципиальное значение и подтверждает выводы, сделанные А.А.Сауковым об изменении состава атмосферы Земли в течение геологической истории.

Рассмотрен изотопный состав серы многих геологических объектов и показаны особенности связи его с процессами сульфотредукции. Важное значение придается следующим один за другим процессам восстановления и окисления серы, в результате чего происходит все большее облегчение изотопного состава. Описан установленный в медистых песчаниках Западного Предуралья наиболее легкий из известных изотопный состав сульфидной серы (60%). Этот уникальный материал представляет большой интерес. Процесс повторяющегося восстановления — окисления серы отмечен и на экзогенно-эпигенетических месторождениях урана, что указывает на широкое его распространение, а также на общность вызывающих его факторов, не зависящих от геологического времени.

Широкое изучение изотопного состава серы ртутных и сурьмяных руд месторождений Средиземноморского пояса, проведенное впервые, также дает новый интересный материал для суждения о процессах рудообразования.

Не со всеми положениями, выдвинутыми в этом разделе, можно согласиться, особенно с вероятностью экзогенной природы, в ряде случаев, источника серы, но проведенные исследования дают много ценного фактического материала.

Приведенные в сборнике данные свидетельствуют о том, что научные идеи А.А.Саукова продолжают развиваться воспитанным им коллективом и дают плодотворные результаты. Это является лучшей памятью об их создателе.

Научный, творческий характер Александра Александровича Саукова — выдающегося геохимика, профессора, члена-корреспондента АН СССР, складывался в кругу преподавателей и товарищей-геохимиков Ленинградского политехнического института.

Проработав недолго учителем в сельской школе, А.А.Сауков в 1922 г. поступил в Петроградский политехнический институт. Здесь его внимание в одинаковой степени привлекли химия и геология, удачно объединенные в Геохимическом отделении института, и представляющие основу при изучении новой науки того времени — геохимии. Местом подготовки геохимиков Петроградский политехнический институт был выбран не случайно.

В 1911 г. произошли крупные изменения в Московском университете: из него ушли в знак протеста мероприятиям правительства больше 100 человек профессуры и научного персонала. В.И. Вернадский, находившийся среди них, переехал в Петербург и вскоре был избран ординарным академиком — действительным членом Российской Академии наук. Вместе с ним переехал в Петербург и его ближайший помощник А.Е.Ферсман. Центр минералогической и особенно геохимической мысли переместился в Академию наук, в Петербург. Через некоторое время А.Е.Ферсман начал развивать особое научное направление, которое можно назвать "практической геохимией".

Новое направление потребовало от исследователя глубоких знаний геологии в широком смысле слова, химии и точных наук; знания первичной технологии минерального сырья и ряда других инженерных дисциплин.

В университетах начала двадцатых годов нынешнего столетия такого сочетания изучаемых дисциплин не было: геологи занимались лишь вопросами геологии, химики в большинстве были далеки от геологической тематики. Наиболее подходящими оказались условия для развития геохимической специализации в Петроградском (Ленинградском) политехническом институте.

В Петербургском политехническом институте кафедру минералогии в 1902 г. создавал молодой тогда профессор Ф.Ю.Левинсон-Лессинг. К участию в ее работах им был привлечен Д.С.Белякин, выпускник Юрьевского университета, ученик физико-химика профессора Таммана. На кафедре очень быстро были организованы научные работы. В основу исследований по петрографии был положен экспериментальный метод изучения силикатных сплавов и первые выпускники минералогической кафедры А.С.Гинзберг и П.И.Лебедев защищали не проекты строительства металлургических заводов, а результаты исследований по экспериментальной петрографии. Это были первые в России металлурги по образованию, но петрографы по специальности.

После Великой Октябрьской социалистической революции обстанов-ка на кафедре минералогии Петроградского политехнического института для развития работ этого направления стала еще более благоприятной, и в 1921 г. было принято решение об организации на базе этой кафе-дры геохимического отделения.

## СТУДЕНЧЕСКИЕ ГОДЫ

В 1922 г. одним из первых студентов-геохимиков стал А.А.Сауков. Исследовательский дух, царивший на отделении, связь с живыми идеа-ми, выдвигаемыми А.Е.Ферсманом, который в первое время прини-мал деятельное участие в организации отделения, захватили молодого Саукова. Уже первая экспедиционная поездка в 1925 г. в отряде Д.И.Щербакова определила в нем исследователя: в результате ее было опубликовано подробное исследование нового марганцевого минерала. На следующий год он принял участие в работах на Кольском полуост-рове, войдя в состав Минералогического отряда Хибинской экспедиции, действовавшего под руководством А.Н.Лабунцова. И в этом году экспе-диционные работы принесли удовлетворение — отрядом были открыты коренные выходы апатита, месторождения которого получили мировую известность.

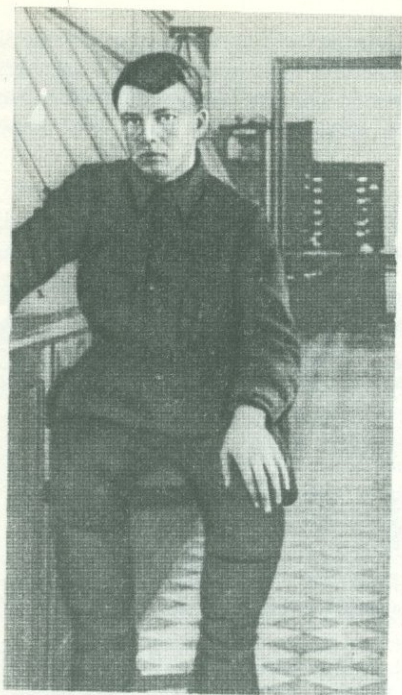
Вот как описывает это открытие А.А.Сауков: "... В августе 1926 г. нашему отряду удалось обнаружить первые крупные коренные место-рождения апатитов на горе Расвумчорр, а потом и на Кукисвумчорре... В конце августа я выехал в Ленинград: с 1 сентября начинались за-нятия в институте. А.Н.Лабунцов отправил со мной подробное письмо А.Е.Ферсману и образцы апатитовой породы, взятой из коренного за-легания на только что открытых месторождениях. Сразу же по приезде в Ленинград я отправился к Александру Евгеньевичу. Разыскал его в КЕПСе (Комиссия естественных производительных сил России), передал ему письмо А.Н.Лабунцова, вынул из рюкзака и разложил об-разцы апатитовой породы и по просьбе А.Е.Ферсмана подробно расска-зал о сделанных находках..."

"Письмо А.Н.Лабунцова и мое сообщение его крайне заинтересова-ли и обрадовали. Особенно подробно расспрашивал он о масштабах обнаруженных нами залежей и о возможности их расширения"<sup>1</sup>.

Следующие годы А.А.Сауков посвятил поискам минерального сырья в Средней Азии в качестве участника многолетних Памирских экспедиций, которые также принесли открытие месторождения горного хрусталя, оказавшееся впоследствии промышленным, а также позволи-ли оценить значение ртутного оруденения в Средней Азии.

Студентом четвертого курса А.С.Сауков совместно с Д.И.Щербако-вым изучал ртутный пояс обрамления Ферганской долины. Им были

<sup>1</sup> А.А.Сауков. Вспоминая пережитое... — В кн. "А.Е.Ферсман, жизнь и деятельность". Изд-во "Наука", 1965, стр. 134-135.

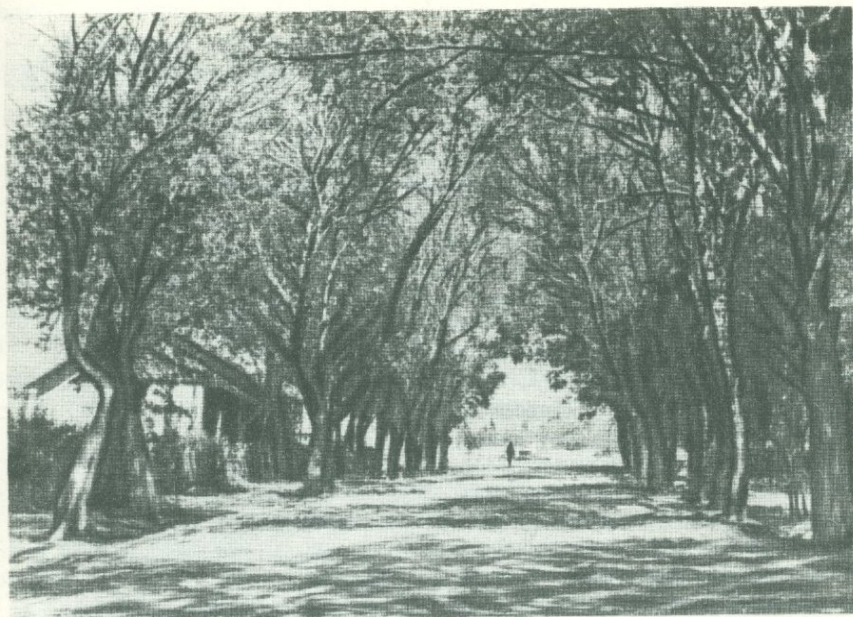


А.А. Сауков в бытность студентом Ленинградского политехнического института (1928 г.)

привезены богатые коллекции минералов и горных пород, и в лаборатории Ленинградского политехнического института проходила их обработка.

В отличие от современных исследователей в двадцатых годах геолог все делал сам. Это помогало ему входить во все тонкости изучения. А.А. Сауков сам делал анализы пород на содержание ртути, сам создал для этого необходимую аппаратуру. Использован был известный в то время метод Эшке — химического анализа на ртуть. Сам он проводил и минералого-петрографическое изучение образцов под микроскопом. Хорошая химическая и глубокая петрографо-минералогическая подготовка способствовали такой комплексной работе. Хотя сейчас и кажется более правильным во всех случаях внедрение разделения труда, но в исследовательской работе молодого специалиста должна хорошо работать не только голова — от нее не должны отставать и руки. Не имея надлежащей практики комплексного исследования полевого материала, нельзя правильно поставить задачу будущему помощнику. На примере А.А. Саукова мы видим, сколь правильна эта мысль.

Близится время окончания института. А.А. Сауков полностью поглощен работой на Ферганском ртутном поясе. Летние работы по детальному обследованию, а затем и разведочные работы на Хайдарканском месторождении дали практические навыки полевого геохимика; зимняя обработка привезенных коллекций воспитала в нем тонкого исследователя и геохимика-экспериментатора.



Рудничный поселок (Хай-  
даркан. Улица им. первого  
разведчика Саукова (фото  
1962 г.)



Усидчивая работа над хайдарканскими материалами привела к обобщениям и к написанию дипломной работы по ртутным месторождениям Средней Азии, защищенной им в 1929 г. Этот период остается в памяти не только защитой диплома по ртути, но и памятными местами, первыми свидетелями становления талантливого инженера: в поселке Хайдарканского рудника улица носит название "Им. первого разведчика Саукова" - в память первого разведчика месторождения, давшего ему путевку в большую жизнь.

Его цель - геохимия ртути

Институт окончен, начинается деятельность инженера, работа ученого. А.А.Сауков поступает на работу в Геохимический институт АН СССР на должность научного сотрудника. Здесь он деятельно развивает исследования по геохимии ртути, составив себе многолетний план работ этого направления.

Первый год самостоятельных работ А.А.Саукова был посвящен осмотру и разведке месторождений ртути и сурьмы в Забайкалье. Уже в первых шагах самостоятельной работы появился практический уклон инженера-геохимика и научного работника - он организовал поиски коренных выходов киноварных руд на Нерчинском месторождении, а также с практической целью осмотрел месторождение сурьмы в районе Новотроицка на р.Унде и Дутурульское месторождение молибденита.

Затем внимание А.А.Саукова вновь обращено на месторождения Ферганского ртутного пояса, с которым он достаточно знаком. В 1930 г. он детально исследует Чаувай и Хайдаркан, ведет разведку последнего месторождения, пишет обстоятельную работу по его геологии и попутно дает предварительные данные по Чауваю.

На 4-й Всесоюзной геологической конференции по цветным металлам в 1932 г. А.А.Сауков делает обобщающий доклад по Кадамджайскому и Хайдарканскому месторождениям, в котором подчеркивает комплексность руд Хайдаркана. Отстаивая его промышленную ценность (которая в дальнейшем была доказана со всей очевидностью), на этой конференции он говорил: "Очень часто делают ошибку, когда к Хайдаркану подходят с точки зрения какого-либо одного полезного ископаемого ... Я считаю, что к Хайдарканскому месторождению надо подходить с точки зрения изучения и использования всех трех (киноварь, антимонит, флюорит) полезных ископаемых..."<sup>1</sup>. Уже в то время приложение науки к решению практических задач в его деятельности являлось главным.

Хотя его интересы сосредоточены на месторождениях Средней Азии, А.А.Сауков стремится расширить изучение ртутных месторождений за ее пределы и приступает к изучению ртутных месторождений Горного Алтая. Здесь А.А.Сауковым была установлена и исследована ртутная зона, которой он занимался в течение нескольких лет. Посетил и обследовал он месторождения ртути и в других районах нашей страны.

<sup>1</sup> А.А.Сауков. Кадамджайское и Хайдарканское месторождения. Труды 4-й всег. геол. конф. по цветн. металл., вып. 5. М.-Л. Цветметиздат, 1932, стр. 189.

Накопленный опыт по изучению геологии и геохимии месторождений ртути на обширных пространствах Советского Союза, целеустремленность в отношении этого полезного ископаемого привели А.А.Саукова к концу 30-х годов к широким обобщениям по геохимии ртутных месторождений СССР, отображенным в докладе на 17-й сессии Международного геологического конгресса, проходившей в 1937 г. в г.Москве. Особенно обращают на себя внимание усилия, приложенные к познанию процессов рудоотложения, к раскрытию их генетической сущности, а также обстановки, приводящей к рассеянию ртути в горных породах и минералах. В докладе мы находим также много теоретических положений — он был предверием большой обобщающей работы.

В 1941 г. в связи с началом Великой Отечественной войны Институт геологических наук, в котором работал А.А.Сауков, был эвакуирован на Урал. Работы пришлось вести в стесненной обстановке и направленность их приобрела специальный характер: все силы были брошены на изыскание промышленно-стратегического сырья. О дальнейшем расширении материала по ртутным месторождениям не могло быть и речи.

Накопленные сведения по геологии и характеристикам месторождений среднеазиатской ртути позволили организовать на базе разведанных А.А. Сауковым месторождений крупное производство этого металла. Необходимость в нем была колоссальная, так как довоенная добыча ртути концентрировалась в Донбассе, временно оккупированном врагом. Таким образом, работы ранних лет получили, как видим, очень скоро свое завершение — разведанное Хайдарканское месторождение вступило в строй действующих.

Научная работа по ртути, которую продолжал вести А.А.Сауков, близилась к завершению, и в 1942 г. появилось новое обобщение по геохимии ртутных месторождений под названием "Геохимия ртути", которое было оформлено в виде диссертации на степень доктора геолого-минералогических наук, успешно им защищенной в том же 1942 г.

При создании первой, достаточно глубокой монографии по геохимии отдельного элемента встретились трудности: приходилось находить и конспектировать большой объем литературы, извлекая из него лишь крупинку, полезную для монографии; делать много наблюдений на месторождениях и проверять их в лаборатории, обрабатывать собранный материал. С большой монографической работой, написав "Геохимию ртути", А.А.Сауков прекрасно справился.

Для определения кларка ртути А.А.Сауков совместно с Н.Х. Айдиньян разработал две методики химического определения ртути. Благодаря простоте разработанных методик он получил возможность сделать большое число отдельных определений ртути в природных объектах и вычислить кларк ртути для земной коры, равный  $7,7 \cdot 10^{-6}\%$ , а также показать, что величина, полученная теоретическим расчетом, сделанным на основании закономерностей, существующих между кларком для Земли и порядковым номером элемента в периодической системе Менделеева, достаточно хорошо совпадает с определенной экспериментальным путем, связанной с выполнением многочисленных химических анализов. Это помогло А.А.Саукову наметить величину кларка ртути

для космоса и для глубоких геосфер, для которых опытное его определение практически было невозможно. Определение кларка ртути, сделанное им впервые, было большим достижением того времени.

На многочисленных примерах были выявлены особенности геологии месторождений ртути, показано как один из главных моментов благоприятное влияние на концентрацию ртути зон дробления и как дополнительное условие — наличие водонепроницаемого перекрытия, являющегося барьером для гидротермальных растворов.

Одним из наиболее ярких является раздел монографии о физико-химических условиях образования ртутных месторождений. А.А. Сауков установил несущественную роль изменения температуры рудообразующего раствора в формировании ртутнорудных концентраций, весьма существенную роль разбавления растворов, большую роль нейтрализации их кислыми вадозными водами, а также сложную роль понижения давления при внедрении рудообразующего раствора в зону дробления.

В этой работе особенно проявился ферсмановский подход к геохимии: все наблюдения и эксперименты имеют цель показать пути концентрации ртути, формирования месторождений — пути ее миграции.

Большой знаток геохимии отдельных элементов академик А.Е. Ферсман в своем официальном отзыве на диссертацию писал: "Исследование А.А. Саукова "Геохимия ртути" представляет очень значительный вклад в изучение геохимии отдельных элементов, причем особая ценность заключается в большом количестве новых фактических материалов, углубленной методике исследования, четкости и ясности изложения личных наблюдений автора над месторождениями ртути... В результате этого и на фоне анализов довольно многочисленной литературы автор пришел к ряду новых самостоятельных выводов, имеющих большое теоретическое и практическое значение".

"... Книга подкупает своей краткостью изложения, четкостью формулировок, несомненно представляет определенное событие в нашей геохимической литературе". И далее: Она "... полностью заслуживает быть принятой как хорошая докторская диссертация"<sup>1</sup>.

Четкость и ясность изложения присущи стилю письма А.А. Саукова. Как в диссертации, так и в учебных пособиях, написанных позднее, самые сложные разделы понятны не только научному работнику, умудренному исследованиями, но и студенту, только начинающему знакомиться с геохимией.

Привлечение экспериментальных данных, обычно получаемых в процессе исследования, применение разработанных при изучении геохимии ртути им самим и в содружестве с сотрудниками химических методов аналитического определения ртути, обладающих и чувствительностью, и простотой, позволили получить интересные данные по геохимии ртути. Академик Д.С. Белякин в своем отзыве на диссертацию писал: "Введе-

<sup>1</sup> А.Е. Ферсман. Отзыв на диссертацию А.А. Саукова. Свердловск, 1942 (хранится в архиве А.А. Саукова).

нием в науку новой и оригинальной методики определения ртути А.А.Сауков явным образом оказал большую услугу как теории, так и практике ртутного дела, и это является отличным его исследовательским достижением. Преимущество своей методики автор использовал для установления целого ряда закономерностей в отношении распространения ртути и в этом — опять также большая новая его заслуга<sup>1</sup>.

"Геохимия ртути" — монография А.А.Саукова, написанная на основе защищенной диссертации, была опубликована в 1946 г. В ней изложена теоретическая часть исследования. Но она главная и представляет собой теоретические выводы и обобщения многочисленных данных, полученных как при изучении месторождений, так и в процессе обработки материала. С особой яркостью здесь сказался сауковский метод: наблюдай в природе, экспериментировать в лаборатории, обобщай. В результате монография насыщена как наблюдениями, почерпнутыми на месторождениях, так и данными лабораторной обработки. Она, так же как и диссертация, получила высокую оценку: за "Геохимию ртути" А.А.Саукову была присуждена Государственная премия. Эта монография явилась хорошим началом и, естественно, оказалась лишь этапом в исследовании геохимии этого элемента. Сейчас его сотрудники, продолжая исследования, собрали большой фактический материал, выявили и новые теоретические особенности геохимии ртути. В вышедшую монографию, носящую название "Очерки геохимии ртути"<sup>2</sup>, включены разработанные ими новые методы химического анализа на ртуть, новые разделы — такие, например, как ртуть в метеоритах, ртуть в гидросфере, и многие другие. Следующее поколение геохимиков-ртутников обогащает науку новыми фактами, новыми идеями, новыми методами химико-аналитического исследования воды, каустобиолитов и других природных объектов. Изменяются некоторые цифры, кое-какие закономерности, выведенные в свое время А.А.Сауковым, но многие из главных положений остаются нетронутыми.

#### Послевоенные исследования

В конце Великой Отечественной войны А.А.Сауков был назначен заместителем директора Института геологических наук АН СССР. Это назначение, пришедшееся на 1944 г., совпало с проведением ряда работ, следовавших за эвакуацией Института. Было много административной работы, и это отвлекло от планомерных научных исследований.

<sup>1</sup> Д.С.Белянкин. Отзыв на диссертацию А.А.Саукова. Свердловск, 1942 (хранится в архиве А.А.Саукова).

<sup>2</sup> А.А.Сауков, Н.Х.Айдиньян, Н.А.Озерова. Очерки геохимии ртути. Изд-во "Наука", 1972.



Начальник экспедиции профессор-доктор А.А.Сауков и консультант академик Д.В.Наливкин в Ленинабаде в 1946 г.

Прошло немного времени, и в 1946 году организуется крупная экспедиция по проблеме редкометалльного сырья. Это сложное по тому времени дело было поручено А.А.Саукову. Надо было не только организовать экспедицию, необходимо было найти и новые формы организации научной работы в ней. Для Александра Александровича это был период перехода от работ по ртути, хотя он и дальше оставался верным ей, к большим коллективным работам, к руководству ими. А.А.Сауков в экспедиции собрал коллектив научных работников различных направлений — от минералога до почвовед и химика, — который должен был решать сложные научные задачи. Александр Александрович по несколько месяцев в году проводил с коллективом в полевой обстановке, искал формы работы, руководил ими и направлял их. Этот стиль работы напоминал ферсмановский стиль, так красочно описанный А.А.Сауковым в статье "Вспоминая пережитое"....: "Целыми днями изучали мы месторождения и часами сидели под землей, в горных выработках, так как наш руководитель А.Е.Ферсман обязательно хотел все видеть собственными глазами. Возникло немало споров, особенно по вопросам, касающимся происхождения руд, так как они имели прямое отношение к дальнейшему направлению поисковых и разведочных работ ... А.Е.Ферсман умел так повести дело, что это обсужде-

ние было живым и плодотворным: оно являлось своеобразной геохимической школой для всех нас. Он никогда не давил своим авторитетом, охотно выслушивал всех и, если видел, что первоначально сам не все учел и поэтому пришел к неверному выводу, охотно признавал правоту других ..."

"Вечерами обычно проходили производственные совещания, на которых продолжалось начатое на руднике обсуждение ... Совещания затягивались обыкновенно допоздна, все чувствовали себя утомленными после целого дня напряженной работы, но необходимо было все выяснить ... После этого следовала команда: "Спать, спать". Все расходились с тем, чтобы рано утром, часов в 7-8, встретиться за завтраком..."<sup>1</sup>.

Александр Александрович все время был в движении, переезжал от одного отряда к другому, совещался с работниками экспедиции, обсуждая полученные результаты. По окончании сезона экспедиционных работ подводились общие итоги лета, их обобщение, и намечалась деятельность на ближайшие месяцы, годы. Кипучая деятельность коллектива экспедиции под руководством А.А.Саукова протекала до 1952 г. В середине этого года Александр Александрович отошел от общего руководства работами и остался лишь научным руководителем коллектива.

Как один из крупнейших геохимиков нашей страны Александр Александрович Сауков в 1953 г. был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР.

За участие в работах по редкометальному сырью ему в 1965 г. присуждена Ленинская премия (посмертно).

### Скрытые рудные тела – месторождения ближайшего будущего

Ореолы рассеяния, образующиеся вокруг рудных тел при их формировании или в последующие стадии обратили на себя внимание А.С.Саукова еще во время работ в Дагестане. В монографии по геохимии руды он особенно подробно говорит, имея в виду как первичные, так и вторичные ореолы рассеяния, о влиянии на их развитие литологических особенностей вмещающих пород и других геологических факторов, а также ставит вопрос об использовании их для поисков ртутных месторождений. Им разработан ртутнометрический метод поисков, сыгравший в дальнейшем большую роль в практике геологоразведочных работ. Тема поисков скрытых рудных тел геохимическими методами и дальше не уходит из его поля зрения. Он видит в ней приложение геохимических законов в практике геологоразведочного дела.

С начала 50-х годов А.А.Сауков начинает разрабатывать научные основы геохимических методов поисков, основой которых являются процессы миграции химических элементов, а также учение об ореолах рассеяния. В этот период им написан ряд статей, освещающих пробле-

<sup>1</sup> А.А.Сауков. "Вспомнивая пережитое...". В кн. "А.Е. Ферсман, Жизнь и деятельность". Изд-во "Наука", 1965, стр. 139.





Член-корреспондент  
АН СССР А.А.Сауков  
выступает на симпозиуме по проблеме  
"Геохимия редких  
элементов" (1957 г.)

му поисков. Одной из первых публикаций был доклад, написанный совместно с А.И.Германовым для зачитания на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955 г.). Следующим этапом в изучении проблем геохимических методов поисков была организация в 1956 г. Всесоюзного совещания по геохимическим методам поисков рудных месторождений. Ей предшествовали выступления А.А.Саукова на страницах Записок Всесоюзного минералогического общества об основах геохимического метода поисков месторождений, а также в Сибири – на совещании геологов-разведчиков по тому же вопросу.

На совещании А.А.Сауков был руководителем и сделал обобщающий доклад по геохимическим основам поисков рудных месторождений. В нем он показал ведущую роль в образовании аномалий учения о миграции элементов в различных геологических обстановках и разобрал влияние почти всех факторов, действующих при формировании ореолов рассеяния.

В 1960 г. на 21-й сессии Международного геологического конгресса А.А.Сауков прочел доклад "Миграции химических элементов как теоретическая основа геохимических методов поисков", тем самым выводя разработанные геохимические основы поисков на широкое обсуждение.

Для внедрения геохимических методов поисков в геологопоисковую практику нужны кадры, владеющие методом, и А.А.Сауков совместно с другими специалистами читает ряд лекций в Алма-Ате для казахстанских геологов, а затем обобщает все известное по геохимическим методам поисков месторождений и составляет методическое руководство как для

студентов геологической специальности, так и для геологов, изданное в виде отдельной книги в 1963 г. В предисловии к этой книге А.А.Сауков писал: "Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых постепенно приобретают все более широкое признание по мере того как совершенствуются их теоретические основы и уточняется техника практического применения. В дальнейшем по мере истощения фонда легко открываемых месторождений роль этих методов, безусловно, будет все возрастать. Поэтому необходимо готовить соответствующие кадры исследователей, которые, будучи знакомы с теоретическими основами геохимии, могли бы плодотворно заниматься геохимическими поисками"<sup>1</sup>

Так была им завершена еще одна проблема, к решению которой он приложил много сил. За книгу "Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых" А.А.Саукову была присуждена премия имени А.Е.Ферсмана.

### Некоторые философские проблемы геохимии

Всегда ли геохимические условия на земной поверхности были такими, какими мы их наблюдаем в настоящее время? Этот важный в научном и практическом отношении вопрос был подвергнут А.А.Сауковым всестороннему рассмотрению.

21 декабря 1960 г. на Втором научном чтении имени А.Е.Ферсмана А.А.Сауков прочитал доклад "Эволюция факторов миграции элементов в геологической истории".

Во 2-м томе "Геохимии" А.Е.Ферсман писал: "Всякие природные процессы определяются в первую очередь факторами трех типов - термическими, динамическими и химическими..." и далее: "... всякое природное явление и всякий природный фактор, который изменяет установившееся ранее равновесие, неизбежно превращается в фактор миграции..."<sup>2</sup>. В своем докладе А.А.Сауков продолжил рассмотрение этой проблемы в историческом аспекте. Изучив геохимическую миграцию параллельно с геологической Историей Земли, он показал существование определенной зависимости между ними, назвав ее "историзмом". Далее он показал, что историзм следует рассматривать как фактор миграции. Особенно был подчеркнут факт появления на Земле зеленых растений, которые кардинально изменили процессы миграции ряда элементов: как продукт жизнедеятельности растений появился кислород.

Последовавшее за этим изменение валентности элементов приобрело важное значение в процессах миграции. В качестве одного из примеров А.А.Сауков рассматривает поведение железа. Этот элемент до появления кислорода в свободном состоянии находился на Земле в ви-

<sup>1</sup> А.А.Сауков. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд-во МГУ, 1963, стр. 3.

<sup>2</sup> А.Е.Ферсман. Геохимия, т.2. В кн. "Избранные труды", т.III, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 444.

де карбоната и благодаря присутствию значительных концентраций двуокиси углерода легко переходил в раствор в виде бикарбоната. Появление кислорода вызвало переход значительной части углекислого железа в окисно-гидроксильные формы – гидраты, что резко снизило его подвижность.

В отсутствие кислорода не проявлялось и химическое выветривание, связанное с окислением, благодаря чему сульфиды металлов, как правило, оставались неизмененными. Отсутствовал сульфатный ион и не возникали сульфаты металлов.

Древнейшие атмосферы Земли были обогащены двуокисью углерода, что приводило к высокой миграционной способности кальция и других элементов, образующих растворимые бикарбонаты. Следовательно, и известняки появились лишь тогда, когда снизилось парциальное давление двуокиси углерода в атмосфере.

Таким образом, появление зеленых растений – своеобразного фактора миграции – оказалось причиной возникновения многих проявлений геохимической миграции: для некоторых элементов возникла тенденция рассеяния, для других – концентрации.

К новым факторам миграции Александр Александрович отнес и многогранную, быстро развивающуюся деятельность человека, вносящего свои коррективы в естественные пути и направления миграции элементов.

А.Е.Ферсман, рассматривая явления миграции как важнейшие, ограничивал их анализ зависимостью от внешних факторов термодинамического ряда, А.А.Сауков, применив диалектический метод и введя принцип историзма, сумел по-новому рассмотреть явления миграции и смог благодаря этому объяснить ряд наблюдаемых природных явлений. Так, например, появилась его точка зрения на образование на больших площадях джеспилитовых руд в докембрии, на отсутствие в этом периоде отложений гипса и ангидрита, и др.

"Историзм" в геохимии, о котором сказано выше, представляет собой философское осмысливание геохимических явлений в их исторической последовательности. В опубликованной статье под названием "Историзм в геохимии" А.А.Сауков рассмотрел в историческом аспекте изменения кларков элементов, эволюцию энергетики Земли, эволюцию биогенных факторов, изменение климатических условий и пр.

Философский подход к геохимическим явлениям до А.А.Саукова отсутствовал. Он первый своими статьями обратил внимание на метафизичность многих прежних представлений о дал новое, диалектическое толкование ряду геохимических процессов.

## Поездки за рубеж

Научная деятельность А.А.Саукова не ограничивалась исследованиями по разным вопросам геохимической тематики. Определенное место в ней занимали также моменты популяризации отдельных разделов геохимической науки, в том числе популяризация достижений советской геохимической науки за рубежом.

А.А.Сауков выступает на 14-м съезде горняков и металлургов ГДР с докладом "Поиски глубинных месторождений полиметаллов по ртутным ореолам рассеяния"(1962)



В 1959 г. А.А.Сауков продолжительное время находился во Франции, где ознакомился с научными и учебными учреждениями Парижа, Нанси, юга Франции, а также осмотрел ряд месторождений. В конце путешествия на заседании Французского геохимического общества А.А.Сауков и Г.П.Барсанов прочитали доклад, посвященный состоянию и достижениям геохимии и минералогии в СССР. В нем было показано широкое развитие в нашей стране научных учреждений этого профиля и их тематики. Хотя во Франции хорошо знакомы с русской специальной литературой, но благодаря живому слову слушатели получили более полное, хорошо скомпонованное представление о геохимической и минералогической жизни в Советском Союзе.

В том же году А.А.Сауков участвовал в качестве докладчика в заседаниях Геохимической конференции, созданной Венгерской академией наук. В 1961 г. Александр Александрович в составе делегации ученых посетил Пакистан, а в 1962 г. ГДР и Англию.

19-й съезд горняков и металлургов ГДР проходил во Фрейберге. Здесь с кафедры Фрайбергской горной академии (в которой проходил съезд) он прочел доклад по тематике, занимавшей его в это время: "Поиски скрытых месторождений металлических сульфидов по ртутным первичным ореолам рассеяния". Это был второй доклад о геохимических методах поисков, сделанный на международном заседании.

Во время двухмесячной поездки по Англии А.С.Сауков прочел доклады в 15 университетах и других научных центрах, в основном по геохимии ртути — непревзойденным специалистом по этому разделу геохимии он признан во всем мире. Несколько докладов были прочитаны по "Историзму в геохимии" — теме, сильно его интересовавшей.

Посещение Корнуолла и осмотр его многовековых выработок, где по сей день видна зональность рудообразования и ее выраженная направленность, связанная с интрузией, были для Александра Александровича интересны. Геологическая общественность этого рудного района избрала Александра Александровича почетным членом Королевского геологического общества Корнуолла и наградила его золотой медалью этого общества. Это была первая медаль Общества, присужденная советскому ученому.

Заканчивая этот краткий очерк о деятельности Александра Александровича Саукова, следует отметить его исключительную целеустремленность, собранность. За 35 лет научного творчества А.А.Сауков разрабатывал всего четыре проблемы. Он не переходил с одной темы на другую, а последовательно, углубленно, не отвлекаясь, работал в одном направлении долгие годы. Первая половина всего срока его научной деятельности была почти целиком посвящена разработке геохимии ртути. Вторая половина – трем темам: геохимии, минералогии и учению о рудных месторождениях редких элементов, разработке научных основ геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых, историзму в геохимии и эволюции факторов миграции в геологической истории Земли.

Следует отметить практическую направленность всех исследований А.А.Саукова – от самых ранних до последних. Каждое из них доводилось до логического конца: геохимия ртути завершена монографией, научные основы геохимических поисков месторождений – методическим руководством, историзм в геохимии – публикациями с рядом новых положений в геохимической миграции химических элементов.

Будучи тяжело больным, он писал свою последнюю статью – "Будущее глазами геохимика" – произведение, полное оптимизма, в которой он обосновывал с геохимической точки зрения неистощимость ресурсов жизненно важных для человека химических элементов. Свою статью он заканчивает словами: "Итак, хотя запасы известных нам месторождений разных полезных ископаемых ограничены и будут в относительно короткое время выработаны, на смену им придут новые месторождения и новые виды сырья, а также способы замены некоторых дефицитных элементов другими, менее дефицитными. Одновременно будут вовлекаться в эксплуатацию все более бедные руды... При дешевой энергии будущего и при комплексном извлечении многих химических элементов в конечном счете рудами станут такие широко распространенные горные породы, как гранит, нефелиновые сиениты, ... и тогда проблема минерального сырья будет окончательно разрешена"<sup>1</sup>.

Научная жизнь А.А.Саукова, насыщенная рядом достижений, стремлением сделать геохимию наукой для практики, достойна подражания.

---

<sup>1</sup> А.А.Сауков. Будущее глазами геохимика. – Природа, 1965, № 1, стр. 24.

## ЗЕМЛЯ - ИСТОЧНИК ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. А. Сауков

В начале 60-х годов А. А. Сауков много думал о будущем развитии промышленности, о будущем человечества. Небольшая, популярно написанная, статья, вышедшая из-под его пера в январе 1964 г. и не опубликованная до сих пор, отражает раздумья Александра Александровича в этом направлении. В ней мы находим весь оптимизм, столь характерный для деятельности А. А. Саукова, в ней - и конструктивность развития в области использования минеральных ресурсов.

Современная промышленность и сельское хозяйство потребляют огромное количество разных химических элементов, извлекаемых из недр Земли в форме минерального сырья различных видов. Так, например, в 1962 г. во всем мире было добыто почти 3 млрд. т каменного угля, 1 млрд. 200 млн. т нефти и 450 млн. т железной руды; в том же году из руд было выплавлено 1 млн. 700 тыс. т свинца, 3 млн. 700 тыс. т меди, 145 тыс. т олова и большое количество всяких других металлов. Масштабы добычи при этом все более возрастают: особенно показателен в этом отношении наш Советский Союз: за 50 лет, истекших с 1913 г., добыча каменного угля возросла в 18 раз, нефти - в 20 раз, железной руды - в 15 раз, агрохимических руд в 19 раз.

Программа построения коммунистического общества, принятая на XII съезде Коммунистической партии Советского Союза, предусматривает еще более значительное потребление разного минерального сырья, поскольку, например, объем промышленной продукции в ближайшие 20 лет должен возрасти у нас не менее чем в шесть раз. Декабрьский пленум Центрального Комитета КПСС заострил особенно вопросы химизации народного хозяйства и потребовал от геологов и горняков еще более значительного прироста запасов и темпов добычи разных полезных ископаемых, главным образом, сырья для большой химии и для удобрения полей.

Возникает естественный вопрос: при все возрастающей потребности хватит ли в недрах Земли необходимых человечеству химических элементов, а если хватит, то на какое время? Попытаемся ответить на этот жизненно важный вопрос.

Современная наука о химии нашей планеты - геохимия - доказала, что на Земле встречаются все известные нам химические элементы, за исключением нескольких искусственно полученных неустойчивых, в том числе трансурановых. Химические элементы распределены на Земле крайне неравномерно: одних очень много, других чрезвычайно мало. Так, например, в верхней части Земли - в земной коре, доступной непосредственному изучению и практическому использованию, больше всего кислорода (47,0%), а меньше всего протактиния ( $7 \cdot 10^{-11}\%$ ). Железа в земной коре 5,1, меди 0,01, урана  $3 \cdot 10^{-4}\%$ .

Отдельные химические элементы также распределены в земной коре крайне неравномерно: в одних местах концентрации их высокие и они образуют промышленные руды; в других, более частых случаях, эти элементы распределены более или менее равномерно, не образуя заметных концентраций. Возьмем например, медь: огромные массы горных пород — гранитов, диабазов, базальтов и др. — содержат ее обычно в количествах, соответствующих тысячным и сотым долям процента; из этих пород добывать медь считается пока не выгодным. Но имеются отдельные участки на Земле, где она сконцентрирована до содержаний в несколько процентов. Они представляют собой медные месторождения, на которых производится добыча руды в настоящее время.

Также обстоит дело с большинством других химических элементов: они извлекаются из руд, представляющих горные породы с высокой концентрацией элемента, распространенные на сравнительно небольших участках — месторождениях.

Месторождения разных руд образуются на неодинаковых глубинах в результате сложных геологических и геохимических процессов, проходивших иногда многие миллионы лет назад. За это время некоторые месторождения, особенно в горных районах, как говорят геологи, "вышли на поверхность" и стали доступными непосредственному наблюдению; большая же их часть как образовалась на глубине, так там и осталась; наоборот, они еще дополнительно были перекрыты разными более молодыми осадками — глинами, известняками, ледниковыми отложениями, почвенным покровом.

Понятно, гораздо легче находить и разрабатывать месторождения, которые обнажаются на земной поверхности; ими главным образом и довольствовались человечество до недавнего прошлого. Но число подобных легко открываемых месторождений все более и более сокращается: все меньше и меньше остается необследованных площадей, где полезные ископаемые могут обнажаться на поверхности земли; во многих странах таких площадей вообще не осталось. Поэтому волей-неволей геологам-разведчикам приходится сейчас все больше обращать внимание на площади, перекрытые пустыми породами, покрытые часто лесами и пашнями. Под ними на той или иной глубине также могут скрываться месторождения разных руд. Доказано, что количество подобных скрытых, трудно открываемых месторождений должно быть во много раз больше, чем число известных сейчас месторождений тех же самых элементов. Находить, разведывать и разрабатывать их, конечно, гораздо труднее.

Для поисков подобных трудно открываемых месторождений разработаны и применяются сейчас различные геологические, геофизические и геохимические методы, основанные на современных достижениях разных наук и на прогрессе разведочной техники, позволяющей проникать в недра земли уже на глубины свыше 7 км. Поэтому, хотя найденные ранее месторождения различных полезных ископаемых довольно быстро вырабатываются, открываются новые, в новых районах или в уже известных старых, но на больших глубинах от поверхности земли, приходящие на смену отработанным.

Мы должны отдавать себе ясный отчет в том, что запасы руды, заключенные в подобных месторождениях, а также и их число также не безграничны, и в ближайшие десятки лет (для одних руд раньше, для других – позднее) они тоже будут выработаны. Конечно, можно идти на большие глубины – там, вероятно, тоже будет немало разных руд; но это потребует огромных затрат, так как их поиски, разведка, и эксплуатация связаны с большими техническими трудностями. Одна из таких трудностей – высокие температуры в глубине земли: хорошо известно, что при углубке на 1 км температура повышается более чем на  $30^{\circ}\text{C}$ ; следовательно, в шахтах на глубине около 3 км вода будет уже кипеть, и работать в этих условиях без применения очень сложных и дорогих мер становится уже невозможно. Поэтому при добыче твердых полезных ископаемых горняки едва ли будут опускаться особенно глубоко. Другое дело – жидкие и газообразные полезные ископаемые (например, нефть и горючие газы). Их добыча осуществляется посредством буровых скважин; человек при этом остается на поверхности. В этих случаях не страшны и высокие температуры. Нефть и газы, если они имеются, можно извлекать с любых глубин, которых могут достигать буровые скважины. Поэтому уже сейчас добыча нефти в США ведется иногда с глубины более 7 км.

Разработка рудных месторождений на подобных глубинах пока не доступна; вероятно, и в будущем люди для добычи рудных полезных ископаемых не будут так углубляться, предпочитая другие пути для покрытия дефицита в необходимых им химических элементах.<sup>1</sup>

Каковы же эти пути? Один из важнейших – замена одних веществ другими, менее дефицитными, но обладающими близкими свойствами. Так, например, в электротехнике дефицитную медь все более заменяет широко распространенный алюминий. По замене дефицитных элементов особенно большие перспективы у различных синтетических органических материалов, в основном состоящих из таких широко распространенных химических элементов, как углерод, водород, кислород, азот и сера. Многие из этих синтетических продуктов обладают такими свойствами, которые позволяют им уже сейчас с успехом заменять многие дефицитные металлы и их сплавы; в дальнейшем их роль еще более возрастет.

---

<sup>1</sup> Извлечение рудного вещества с больших глубин возможно и без непосредственного участия человека, например, путем химического выщелачивания рудных компонентов. В зависимости от свойств рудного вещества возможны и другие способы его извлечения или использования. Так, для извлечения самородной серы применяется ее расплавление перегретой водой, и в расплавленном виде по скважинам она подается на поверхность. Для использования залегающих в недрах ископаемых углей применяется их подземная газификация. С ростом технических средств, вероятно, появятся и другие методы обработки глубинных месторождений. – Прим. ред.

Другой путь расширения сырьевой базы многих элементов – поиски новых видов руд. Так, например, лет 30 назад академик А.Е. Ферсман предложил в качестве новой руды для извлечения алюминия минерал нефелин, распространенный в природе гораздо шире, чем боксит, из которого раньше только и добывался указанный элемент. В настоящее время у нас алюминий получается как из бокситов, так и из нефелина – отхода от обогащения апатитовой руды, добываемой на Кольском полуострове. Другой пример – редкий элемент германий. Вначале его получали в ограниченных количествах из собственных очень редких минералов германия. Потом, когда германий стал широко применяться при изготовлении полупроводниковых приборов, спрос на него сильно возрос и пришлось искать новые, более солидные источники для его извлечения. Такими источниками явились цинковые и медные руды, а также каменные угли, хотя в них германий присутствует в относительно небольших количествах (обычно сотые доли процента); однако извлекаемые из недр массы этих руд и угля так велики, что позволяют получать из них любые необходимые количества металла.

Подобных примеров можно привести много – особенно среди так называемых редких элементов, которые встречаются в природе в очень малых количествах и очень редко дают высокие концентрации. Основная масса атомов этих элементов, как говорят геохимики, рассеяна среди атомов других более распространенных элементов – в минералах этих последних. Так, например, в свинцово-цинковых рудах обычно встречается кадмий, германий, индий, галлий и некоторые другие редкие элементы; в железных рудах обычно кобальт и никель; в фосфоритах – ванадий и уран; в апатитах – церий, иттрий и другие редкие земли. Обычно эти редкие элементы пока не извлекаются и пропадают для народного хозяйства. Поэтому проблема комплексного использования минерального сырья является одной из важнейших народнохозяйственных задач; даже частичное разрешение ее позволит обеспечить страну на долгие годы многими ценными химическими элементами. При разрешении этой проблемы ведущую роль будут играть химики-технологи: они должны разработать экономически целесообразные схемы переработки комплексных руд с целью извлечения из них по возможности всех заключенных в них элементов.

До сих пор мы говорили по преимуществу о рудах как о привычных источниках для получения химических элементов в настоящее время и в ближайшем будущем.

Понятие о руде, строго говоря – понятие экономическое и меняется со временем (этим понятием обозначают природное минеральное сырье, содержащее химические элементы или их соединения в количестве, пригодном для промышленного использования).

С улучшением техники добычи, а также переработки в хозяйственный обиход вовлекаются все новые и новые виды минерального сырья, которые раньше и не считали рудами из-за невысоких содержаний химических элементов. Так, например, совсем недавно разрабатывались лишь такие месторождения свинцовых руд, в которых содержание ме-

талла было не ниже 7-8%; сейчас с успехом работаются месторождения с содержанием свинца в рудах, достигающим лишь 1-2%. В свое время уран добывали лишь из очень богатых руд, содержащих не ниже 2% металла; сейчас в Южной Африке его извлекают из конгломератов с количеством урана лишь 0,02%.

Итак, во многих случаях наблюдается переход от разработки месторождений с богатыми рудами по мере их истощения к разработке месторождений с рудами, более бедными. Это - очень важный источник пополнения фонда необходимых человечеству химических элементов, так как бесспорно установлено, что чем беднее руды, тем больше их массы и тем более значительные суммарные количества необходимых элементов содержатся в них.

Геохимики твердо установили, что главная масса химических элементов рассеяна в обычных горных породах и водах морей и океанов; в тех скоплениях, которые мы сейчас называем месторождениями, находится лишь очень малая их часть. Так, например, подсчитано, что в месторождениях ртути сосредоточена лишь 1/10 000 часть всего ее количества, которое содержится в гранитах, базальтах, известняках и других горных породах. То же самое относится и к другим химическим элементам: подавляющая масса их рассеяна в горных породах и водах и лишь ничтожная часть сконцентрирована в месторождениях в современном понимании этого названия. Точными анализами доказано, что в 1 км<sup>3</sup> горных пород, слагающих земную кору, в среднем содержится 130 млн. т железа, 230 млн. т алюминия, 260 тыс. т меди, 100 тыс. т олова, 13 т золота и т.д.

Поверхность всей земли составляет 510 млн км<sup>2</sup>, из них около 150 млн. км<sup>2</sup> приходится на сушу. Следовательно, если люди ограничатся в своей горной деятельности лишь двумя самыми верхними километрами континентов, то и при этом они будут располагать общим объемом горных пород около 300 млн. км<sup>3</sup>.

Из приведенных данных ясно видно, какие колоссальные количества разных, в том числе редких, элементов заключены лишь в самых верхних горизонтах земной коры. Эти массы в тысячи и миллионы раз (для разных элементов по-разному) превышают те количества, которые заключены во всех известных сейчас месторождениях.

Огромные массы химических элементов заключены в водах океанов и морей. Объемы их грандиозны, а содержание некоторых элементов довольно высокое: помимо кислорода и водорода, составляющих воду, в ней в растворенном состоянии присутствуют в каждой тонне 19 кг хлора, 11 - натрия, 0,88 - серы, 0,37 - калия и т.д.

Легко подсчитать, какие колоссальные количества самых различных химических элементов находятся в Мировом океане. И, наконец, атмосфера. Она по весу гораздо меньше, чем земная кора или вода океанов, однако представляет собой мощный источник некоторых химических элементов - особенно азота, кислорода, аргона и некоторых других газов.

Из всего сказанного мы можем сделать вывод, что наша Земля располагает по существу действительно колоссальными запасами лю-

бых химических элементов, вполне достаточными, чтобы удовлетворить любые запросы, которые предъявит человечество даже в самом далеком будущем. Однако огромная масса этих запасов не связана с месторождениями, а рассеяна в твердой, жидкой и газообразной оболочках нашей планеты.

Извлечение элементов из горных пород, вод и газов атмосферы не представляет каких-либо непреодолимых технологических трудностей, для этого потребуются лишь огромные массы дешевой энергии. Мы уверены, что будущее коммунистическое общество будет располагать такой энергией (вероятнее всего, это будет термоядерная энергия). И тогда проблема сырьевых источников для получения любых химических элементов и в любых количествах будет окончательно разрешена. Поэтому мы смотрим бодро в будущее и не верим предсказаниям буржуазных экономистов, которые пугают человечество якобы ожидающим его в недалеком будущем "сырьевым голодом".

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ А.А.САУКОВА О ГЕНЕЗИСЕ  
РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В.П.Федорчук

Будучи геохимиком, Александр Александрович Сауков и к проблеме генезиса рудных месторождений вообще и ртутных в частности подходил с геохимических позиций. Один из разделов третьего издания его учебника "Геохимия" так и озаглавлен: "Роль геохимии в решении вопросов генезиса... месторождений полезных ископаемых" (Сауков, 1966, стр. 464).

Нами в развитие его идей рассмотрены концентрации тех 20 млн. т металла, которые, по представлениям А.А.Саукова, составляют суммарные запасы всех известных, частично обработанных (около 1 млн. т) и еще не обнаруженных (слепых или, как рекомендовал называть А.А. Сауков, "скрытых") месторождений ртути, содержащихся в тонком - однокилометровом, доступном для шахтной разработки, приповерхностном слое земной коры.

Проблема генезиса ртутных месторождений наиболее полно отражена в двух обобщающих работах А.А.Саукова: в его известной монографии "Геохимия ртути" (1946) и в учебнике по геохимии, первое издание которого вышло в свет в 1950 г. Под генезисом А.А.Сауков понимал условия формирования, в первую очередь физико-химические, важных в промышленном отношении месторождений. Детально рассмотрев пелагическую ("выпадение ртути из ее растворов в морской воде вместе с известняками и доломитами"; Сауков, 1946, стр. 76) и сублимационную ("возгонка киновари из глубин и переотложение ее на стенках трещин", Сауков, 1950, стр. 339) теории, А.А.Сауков признал их устаревшими и привел ряд убедительных доказательств в пользу "новой и более обоснованной - гидротермальной теории" (Сауков, 1946, стр.77). Основное внимание он сконцентрировал на недостаточно ясных аспектах проблемы, "связанных главным образом с вопросом о природе рудоносных щелочных растворов, о причинах осаждения сульфида ртути и об источниках ртути" (Сауков, 1946, стр. 81). Результаты проведенных им исследований по физико-химическим условиям ртутного рудоотложения отражены в специальном разделе монографии (Сауков, 1946, стр. 83). Детальному рассмотрению подвергся широкий круг вопросов: температура, концентрация и щелочность рудогенерирующих растворов, внешнее давление, действие угольной кислоты и кислорода. Итогом явился четкий вывод: "Все крупнейшие и подавляющая масса более мелких месторождений ртути относятся к эпitherмальным" (Сауков, 1950, стр. 338). В приведенной цитате обращает на себя внимание ее первая

часть. Подчеркивая, что имеется в виду именно основная масса месторождений, А.А.Сауков подразумевает возможность иных трактовок вопроса генезиса для определенной, вероятно, небольшой, части ртутных месторождений. Эта мысль подкрепляется оговорками, сделанными им ранее в отношении генетических теорий, потерявших свое значение: в каждой из них А.А.Сауков подчеркивает "рациональное зерно". Так, говоря о пелагической теории, он пишет, что "в ней имеется, тем не менее, одна очень ценная мысль, заслуживающая внимания. Это - возможность перехода ртути из морской воды в осадочные породы... под влиянием сорбционных процессов..." (Сауков, 1946, стр. 76). Относительно сублимационной теории в монографии "Геохимия ртути" читаем: "Самый факт легкой летучести ртути и ее соединений, который лежит в основе сублимационной теории, безусловно, является очень важным и должен быть учтен при обсуждении генезиса ртутных месторождений" (Сауков, 1946, стр. 77). Полностью не исключал А.А.Сауков и возможности регенерации киновари "например, за счет опустившихся при геологических процессах осадочных пород с месторождениями ртути" (Сауков, 1946, стр. 77). Такой широкий подход к рассматриваемой исключительно сложной проблеме генезиса ртутных месторождений применяется и во всех его последующих работах.

В учебнике "Геохимия" (3-е издание) А.А.Сауков (1966) в понятие о генезисе рудных месторождений включает уже не только физико-химические условия их формирования, на которых акцентировалось внимание в его первых работах (Сауков, 1946, 1950), но и общегеологические, причисляя к последним факторы, обуславливающие особенности морфологии и условия залегания рудных тел и их минеральный состав: "вмещающие породы, их состав, возраст и отношение к другим породам", а также "связи определенных магматогенных месторождений с определенными типами магм" (Сауков, 1966, стр. 466 и сл.) и др. Тем не менее, главную задачу, стоящую перед геохимиком при решении вопросов генезиса, он видит в трех основных проблемах геохимического плана: 1) откуда и под влиянием каких причин химические элементы вступают в рудный процесс; 2) в каких главных формах они мигрируют; 3) какие основные причины ведут к концентрации элементов в данных условиях.

Приведенные выше положения основываются, в первую очередь, на результатах личного изучения геологии большого числа рудных месторождений как собственно ртутных, так и пространственно и генетически с ними связанных разнообразных редкометаллических (сурьмяных и др.), которые он исследовал начиная с 1927 г. В последующие годы А.А.Сауков, наряду с изучением отечественных месторождений, обобщает, анализирует и сопоставляет разрозненные данные по зарубежным месторождениям ртути.

Обильный фактический материал, как собственный, так и полученный большим коллективом геологов-ртутчиков, в том числе непосредственными сотрудниками А.А.Саукова и его учениками (уже трех поколений), позволил расширить и дополнить отдельные генетические представления автора "Геохимии ртути". При этом, естественно, возник и ряд новых проблем, требующих дальнейшей разработки. Напомним, что

в завершающей главе "Геохимии" он констатировал: "Многие вопросы генезиса месторождений полезных ископаемых по существу еще не разрешены, а лишь поставлены" (Сауков, 1966, стр. 467).

Современные представления о генезисе ртутных месторождений

Рассмотрим с геохимической точки зрения складывающиеся сейчас представления о генезисе ртутных месторождений, исходя в первую очередь из опыта изучения и разведки ведущих ртутно-рудных районов СССР и привлекая не только данные о физико-химических параметрах рудогенерирующих растворов, но и сведения из области региональной геологии.

Существующие представления покажем для трех главных генетических (и промышленных) типов первичных ртутных месторождений:

1) собственно гидротермальных, 2) телетермальных и 3) субвулканогенных.

К первому типу относятся жильные месторождения с комплексным кварц-полисульфидным оруденением, характеризующимся четкой вертикальной зональностью. Киноварь в них обычно устанавливается лишь на верхних горизонтах рудных тел; существенную роль играют также ртутьсодержащие блеклые руды.

Месторождения второго типа объединяют выдержанные на глубину согласные залежи и секущие (контактные) тела, отличающиеся простотой вещественного состава (киноварь в ассоциации с кварцем, дикситом или карбонатами).

К третьему типу относятся грибообразные залежи и жильные тела ртутных киноварно-метациннабаритовых, часто с опалом, монтмориллонитом и алунином руд, локализовавшихся в близповерхностных условиях в областях проявления активной вулканической деятельности.

Вторичные месторождения ртути, имеющие резко подчиненное промышленное значение, представлены россыпями киновари-делювиальными, аллювиальными и остаточными (карстового и латеритного типа).

Выделяется также гетерогенная группа ртутьсодержащих месторождений: собственно гидротермальных или плутогенных (золото-полисульфидно-редкометаллических, медно-полиметаллических и др.), субвулканогенных (алунитовых, медно-колчеданных), осадочно-метаморфогенных (с сингенетичной минерализацией - возможно, ртутно-бокситовые, железные и марганцевые руды с наложенным ртутным оруденением - кварциты, мергели, известняки, доломиты), органогенных (угольных, нефтяных, газово-конденсатных). Ртуть из них может извлекаться лишь попутно.

О возможных источниках рудного вещества

В качестве вероятного источника ртути и сопутствующих ей рудных компонентов различные авторы указывают: 1) конкретные интрузивные массивы того или иного состава - от ультраосновных до кислых, а также щелочных, 2) эффузивы как кислого, так и щелочного и ос-

нового ряда, 3) вулканические очаги неглубокого заложения, 4) магматические очаги разной степени глубинности, 5) вмещающие породы самого разнообразного состава: от магматических до осадочных, в том числе как карбонатные, так и терригенные, 6) гипотетические глубинные очаги. Некоторыми исследователями допускается гетерогенность отдельных составляющих рудных и особенно жильных минералов. Так, например, ртуть в киновари, по их мнению, может иметь глубинное происхождение, а сера — органогенное; углекислота в карбонатах может быть вулканической, а кальций и магний — заимствованными из вмещающих осадочных пород и т.д.

Суммируя опубликованные по этим вопросам данные, можно прийти к достаточно четкому выводу, что большинство авторов склоняется к мысли о глубинном, может быть даже подкорковом, происхождении ртути и некоторых геохимически близких ей элементов: сурьмы, мышьяка, селена и др. Что же касается составляющих главных жильных минералов (кварц, карбонаты, серицит и др.), а также некоторых рудных (пирит и др.), то считают, что источником их являются или непосредственно рудовмещающие или, что более обычно, подстилающие породы соответствующего состава — как осадочные (предпочтительнее), так и изверженные (чаще эффузивные). Для ряда компонентов (таких, как сера, барий и др.), входящих в состав минералов ртутно-сурьмяных месторождений, допускается смешанный генезис (часть серы, например, может быть глубинной, а часть — из погребенных рассолов или нефтяных вод и т.д.). Эти представления обосновываются следующими данными.

1. Вопрос о связи ртутного оруденения с изверженными породами дискутируется во многих работах. Пока нет, тем не менее, убедительных доказательств не только рудогенерирующей роли отдельных интрузивных тел или эффузивных образований, но и рудоносности определенных комплексов изверженных пород того или иного типа. Во всех наблюдавшихся случаях локализации ртутных месторождений в тесной ассоциации с интрузивными массивами последние всегда играют пассивную роль: в силу различия физико-механических свойств деформациям подвергались в первую очередь породы экзоконтактных зон этих массивов, что способствовало проникновению вдоль них рудоносных растворов. В итоге формируются сложно построенные рудные тела, морфология которых прямо или косвенно определяется контактными структурами. Таковы, например, клинообразные жилы Боркутского месторождения в Закарпатье, выполняющие приоткрытые контракционные трещины в апикальной части диоритового штока; штокверковые тела Грендеша (там же), связанные с трубками взрыва над куполами пород того же состава; крутопадающие тела оруденелых лиственитов, формирующиеся в зоне контакта серпентинизированных гипербазитов, прорывающих толщи терригенных пород (Нью-Альмаден и Нью-Идрия в Калифорнии, Чонкой в Южной Фергане и др.). К этому же типу относятся столбо- и линзообразные рудные тела, приуроченные к местам пересечения даек диабазового порфирита поперечными трещинами (Ред-Дэвл на Аляске, Авадхара в Абхазии и др.). Такая же чисто структурная

связь устанавливается и для месторождений, связанных с субвулканическими образованиями: Монте-Амиата в Италии, Терлингва в США и др. Во всех перечисленных месторождениях ртутное оруденение является более поздним - наложенным; оно, кроме того, не обнаруживает каких-либо признаков зональности по отношению к выходам изверженных пород.

В некоторых случаях (Средняя Азия, Кавказ, Донбасс, Кузбасс и др.) наблюдается пространственная связь ртутно-рудных полей с зонами развития даек диабазового порфирита (Панов, 1959; Трощенко, 1960; Терехова, 1961; Оболенский, Оболенская, 1968). Дайки, независимо от общей магматической специализации региона, отличаются постоянством состава. Эта их особенность, как и тяготение к зонам краевых разломов - структур первого порядка - основание для предположения о глубинном заложении магматического очага, производными которого они являются. Возраст всех даек - дорудный, хотя разрыв во времени между их внедрением и последующим проникновением рудоносных растворов был, по-видимому, минимальным. Наличие дайковых полей такого типа можно рассматривать в качестве косвенного критерия, свидетельствующего о достаточно высокой степени интенсивности проявления процессов рудообразования - в силу близости к рудоконтролирующим глубинным разломам, фиксируемым дайками диабазового порфирита.

Еще более надежным критерием глубинности рудоподводящих разломов, контролирующих распределение ртутных рудопоявлений, являются тела серпентинизированных гипербазитов, с которыми часто пространственно ассоциируют ртутные месторождения листовенитового типа (Южная и Северная Фергана в Средней Азии, Севано-Карабахская зона в Закавказье, Горный Алтай, Южный Урал, Восточный Казахстан, Сахалин, Чукотка и др.).

В региональном плане - в масштабе целых рудных провинций - намечается отдаленная косвенная связь (пространственная, возможно и парагенетическая) ртутного оруденения с дериватами щелочной магмы натриевого ряда (Тянь-Шань, Скалистые горы в США), а также с областями проявления молодого (Тихоокеанский пояс, Средиземноморье) или же недавнего (Кавказ, Закарпатье) вулканизма.

В первом случае обращает на себя внимание, помимо пространственной ассоциации (Южный Тянь-Шань) также сближенность во времени этапа внедрения щелочных интрузий (характерен для завершающих стадий соответствующего тектоно-магматического цикла) и момента формирования ртутных месторождений и несколько повышенное против фонового содержание ртути в породах ряда щелочных массивов (Озерова, 1962; Никифоров, 1970). Во втором случае устанавливается четкая пространственная связь основной массы молодых (альпийских вплоть до современных) ртутных месторождений не столько с самими вулканическими аппаратами (вулкан Менделеева, о-в Кунашир, Курильская гряда - по данным Н.А. Озеровой), сколько с зонами протяженных разломов, иногда выходящих за пределы областей активного вулканизма (Закавказье и Копетдаг), но, тем не менее, контролирующих распреде-

ление поствулканических термальных источников (Северная Африка). Общепринята точка зрения о принадлежности ртутных месторождений к наиболее поздним этапам тектоно-магматического цикла, во время которого формировалась та или иная рудная провинция. Это представление, по мнению В.Э.Пояркова (1955) находится в логическом противоречии с тезисом о высокой подвижности ртутных соединений, в силу которого ртуть должна была бы отделяться от магматического расплава на первых стадиях консолидации интрузивного массива. Отсюда делается вывод о возможной связи молодых ртутных месторождений с только зарождающимися глубинными очагами магматической деятельности. Ф.К.Шипулин (1971) допускает вынос ртути и других металлов, отличающихся повышенной летучестью, в обособленную фазу - вне связи с остальными халькофильными элементами. Данные Б.Г.Хайруллина и Р.Т.Юсупова по Чаткалу свидетельствуют о возможности концентрации ртути в минералах, кристаллизующихся на начальных стадиях становления гранитных интрузивов (биотит и др.). Это, однако характерно только для "нертутных" тектоно-магматических зон; в биотитах гранитоидов, развитых в пределах ртутно-рудных поясов, ртуть уже не фиксируется.

2. К вопросу о возможности заимствования ртути из вмещающих пород отдельные исследователи возвращались неоднократно. Так, в одной из последних работ А.Н.Моисеева (Moiseyev, 1971), приводятся расчеты, согласно которым из объема пород земной коры  $2 \times 4 \times 1$  км может быть мобилизовано при извлечении 75% от 100 до 1000 т металла; определена даже ориентировочная скорость формирования месторождений такого генезиса: до 300-400 т ртути каждые 4000 лет. Источником последней, по мнению В.Т.Сургая (1970), могут быть углистые глинистые сланцы, по мнению И.Д.Турдукеева (1968) карбонатные породы; некоторые авторы (Moiseyev, 1971) отдают предпочтение эффузивам, преимущественно кислым, и т.д.

Перераспределение ртути в процессе регионального метаморфизма пород осадочного и осадочно-эффузивного комплекса, несомненно, имеет место. Однако в силу высокой подвижности ртути и ее соединений в процессе регионального метаморфизма она обнаруживает тенденцию к рассеиванию, а не к концентрации, как было убедительно показано Н.А. Озеровой (1971). Указанная закономерность проявляется и в более широком плане: по представлениям В.И.Смирнова (1971) региональный метаморфизм сам по себе не способен создать месторождения рудных полезных ископаемых: он лишь стимулирует и ускоряет процесс концентрации или же, наоборот, рассеивания рудного вещества, ранее накопленного в пределах той или иной толщи пород.

Отгонка ртути из вмещающих пород должна, естественно, вызывать какое-то гидротермальное (или тепловое) их изменение. Между тем анализ геохимических проб, отобранных в областях развития гидротермально переработанных пород (осветленных - аргиллизированных или карбонатизированных, а также окварцованных), во всех без исключения случаях фиксирует заметное (на 1-2 порядка) увеличение локального геохимического фона ртути. Это означает, что проявления гидротер-

мального процесса практически всегда сопровождаются привносом ртути; примеры ее гипогенного выщелачивания неизвестны. Нельзя поэтому указать конкретные блоки пород, служащих вместилищем ртути, из которой затем были бы сформированы кондиционные рудные залежи.

3. Предположение о глубинном происхождении определенной, причем довольно значительной, части ртути поддерживается сейчас некоторыми исследователями. Так, в работе Н.А.Озеровой и А.А.Саукова (1960) проводится мысль о миграции паров ртути вдоль зон разломов глубокого заложения. А.П.Виноградов (1971) полагает, что в процессе "зонной плавки" вещества мантии ртуть должна отгоняться одной из первых. В.Э.Поярков (1955, 1966) связывает ртутоносные пояса с глубинными очагами, располагающимися вдоль рифтовых зон. Представление о глубоком – возможно подкорковом – заложении очагов, генерирующих ртутьсодержащие эманации, подкрепляется данными о практически повсеместной приуроченности ртутных месторождений телетермального и отчасти субвулканогенного типа к весьма протяженным – многие сотни километров – глубинным (до первых десятков километров) краевым разломам. В отдельных случаях не исключена, однако, возможность наличия и более локальных очагов рудообразования, характеризующихся меньшей (до 10 км) глубиной заложения. Речь может идти о некоторых "внезональных" месторождениях собственно гидротермального (Забайкалье) и субвулканогенного (Приташкентский район) типов. Однако о физической сущности рудогенерирующих очагов ни в том, ни в другом случае говорить пока не приходится: будут ли это зоны интенсивной тектонической напряженности, очаги ли разогревания, магматические ли камеры и т.д. – сколько-нибудь убедительные доказательства отсутствуют по любой из этих гипотез.

О факторах, стимулирующих извлечение и транспортировку основных рудных компонентов к местам локализации

Ртуть, как полагают многие исследователи, является продуктом "глубинного дыхания" – дегазации земли: основная ее масса поступает, по-видимому, из близяздерных слоев в результате отгонки, осуществлявшейся в процессе длительной дифференциации вещества мантии (Виноградов, 1971). Такая отгонка происходила, по-видимому, на широком фронте, что обуславливало образование обогащенных ртутью подкорковых бассейнов, соответствующих в принципе положению ртутно-рудных провинций. При вскрытии этих "бассейнов" глубинными разломами ртуть ускоряла восходящее движение уже вдоль более локальных зон. В последнем случае роль факторов, стимулировавших извлечение рассеянной ртути из подкорковых бассейнов и транспортировку ее вдоль ослабленных зон разломов, играли, скорее всего: резкий перепад давлений в приразломных блоках пород, приводящий к передвижению паров ртути, и разница температур вблизи зон рудовыводящих разломов. По мере продвижения ртутьсодержащих эманаций к поверхности вступали в силу более локальные факторы: предварительный прогрев рудовыводящих каналов в результате интрузивной или вулканической деятельности, степень приоткрывания разломов и интенсивность тектонических деформаций, различия в плотности и составе вмещающих пород и др.

А.А.Сауков (1946) высказал в свое время предположение о миграции ртути в двух формах: в виде воднорастворимых соединений и в паробразном состоянии. Долгое время предпочтение отдавалось только первой из этих гипотез. Экспериментальные данные и результаты наблюдения над природными термальными источниками, отлагающими ртуть в настоящее время (White, Roberson, 1962), подтвердили точку зрения о решающей роли в образовании ряда ртутных месторождений слабоконцентрированных термальных вод, содержащих комплексные соединения ртути (в виде ионов двойных сульфидов щелочных металлов).

Наряду с этим были выявлены месторождения, отвечающие указанным представлениям, в частности рудные залежи, в составе которых наряду с обычной для большинства ртутных месторождений кинловарью существенную роль играет гипогенная, первичная самородная ртуть, удельное значение которой в общем балансе запасов достигает иногда 5-10% (Даньчжай, Идрия) и даже 60-70% (Итомука). Генезис месторождений такого типа может быть объяснен при допущении транспортировки ртути в виде: а) перегретых ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) паров ртути, б) высокотемпературных газовой-жидких эманаций, представленных парами воды, в надкритическом состоянии, содержащими паробразную ртуть, в) обычных средне- до низкотемпературных термальных водных растворов, но при дефиците в последних серы, г) относительно высокотемпературных растворов, окруженных "ртутной атмосферой" - ореолом рассеяния паробразной ртути.

Первый способ транспортировки ртути - эксгаляционный - допускался А.А.Сауковым (1946) для мелких рудопроявлений, связанных с трещинами в кальдерах современных вулканов; промышленного значения такие рудопроявления обычно не имеют.

Перенос ртути мощными концентрированными струями перегретых паров воды имел, по-видимому, место при формировании отдельных специфических месторождений Юго-Восточной Азии, для которых характерно чрезвычайно интенсивное "пропаривание" рудовмещающих карбонатных и алюмосиликатных пород с превращением их соответственно в ленточные (полосчатые) мраморы и рыхлые каолиноподобные массы. Об этом свидетельствует концентрически зональное строение блоков околорудно измененных рудовмещающих пород, в центральных частях которых располагаются наиболее высокотемпературные образования (по данным декрепитационного анализа дипирамидальных кристаллов кварца первые этапы процесса автометасоматоза характеризуются температурой не менее  $500-600^{\circ}\text{C}$ ).

Транспортировка ртути обычными термальными (среднетемпературными до низкотемпературными) растворами, но отличающимися дефицитом серы, - явление, по-видимому, достаточно распространенное. Характерный признак месторождений, формирующихся при участии таких растворов - отсутствие сколько-нибудь заметных количеств так называемого надрудного (для согласных пластовых залежей) или околорудного (для секущих рудных тел) пирита, образующегося в итоге воздействия

остаточных порций рудоносных растворов на вмещающие сланцы, содержащие железо. В силу ненасыщенности исходного рудогенерирующего раствора серой часть ртути выделяется в виде капелек самородного металла, заполняющего мельчайшие поры в массивной киноварной руде (при раскальвании образца такой руды плоскости скола покрываются своеобразным ртутным "потом").

Предположение А.А.Саукова (1946) о формировании вокруг каналов, по которым циркулируют рудоносные растворы, "ртутной атмосферы", возникновение которой обязано высокому парциальному давлению паров ртути, сейчас можно считать полностью доказанным. Опыты Л.П.Быковской (1966) по селективному восьмичасовому прокаливанию (при 100, 200, 300, 400, 500°C и более) проб рудовмещающих пород позволили установить, что в зависимости от генезиса месторождения ртуть в ореолах первичного рассеяния может присутствовать в нескольких основных формах: а) в виде самородной ртути (полностью испаряется в процессе восьмичасового нагревания при температуре 100°C), б) в виде киновари (возгоняется при температуре от 200 до 300°C, зависящей от текстурно-структурных особенностей руд и вмещающих пород), в) в виде изоморфной примеси в сульфидах, в частности, в "надрудном" пирите, и жильных минералах (испаряется при температурах 400-500°C и даже более в зависимости от свойств минерала-носителя) и др. В отличие от предыдущего случая ртуть здесь гетерогенная: ее носителем являлись как рудоносные растворы, так и окружающие их ореолы рассеяния парообразной ртути. Исследованиями М.А.Лаппа, М.А.Карасика, В.С.Фурсова, И.И.Степанова, И.А.Хайретдинова и других геологов доказано наличие "подземной" и "наземной" ртутной атмосферы непосредственно над рудными залежами, а также вдоль зон разрывных нарушений. Природа ртути в этом случае пока однозначно не определена: в значительной мере ртутные пары являются продуктом супергенных изменений ртутных руд и вмещающих их пород; поэтому связывать их с первичной ртутной атмосферой можно лишь условно.

В литературе о ртутных месторождениях ранее дискутировался вопрос о возможности переноса ртути и ее соединений в коллоидной форме. Сейчас подавляющее большинство исследователей относится к этой гипотезе отрицательно. Тем не менее наличие на ряде как близповерхностных субвулканогенных месторождений, так и собственно гидротермальных, а также типично телетермальных (особенно на их верхних горизонтах) руд с четко выраженной колломорфной структурой дает основания для вывода о том, что в полужастойных участках (в специфических структурных "ловушках", по В.И.Смирнову, 1947) могут возникать благоприятные условия для образования гелеобразных скоплений, дающих при раскристаллизации концентрически-лучистые агрегаты киновари и других минералов. Содержание ртути в пересчете на исходный объем получается при этом весьма значительным: как минимум на один-два порядка выше, чем установлено для истинных слабощелочных растворов (по данным анализа газово-жидких включений в жильных минералах ртутных месторождений джаспероидного и карбонатного типа). Сказанное, а также наблюдения над условиями образования некото-

рых ртутных месторождений субвулканического типа, отличающихся преобладающим развитием массивных скрытокристаллических сверхбогатых руд, позволяют высказать предположение о наличии каких-то еще не установленных форм переноса ртути. По-видимому, это будут или дикомпонентные (вода - ртуть) эманации, отличающиеся необычно высокой концентрацией ртути, или же, наоборот, сложные растворы, несущие комплексные многокомпонентные ртутьсодержащие соединения.

#### О путях движения агентов переноса и роли вмещающей среды

Эти два фактора играют первостепенную роль в формировании ртутных месторождений различного генезиса, обуславливая специфические геолого-структурные особенности как рудных залежей, так и особенно вмещающих их горизонтов (зон, блоков) гидротермально измененных пород, а также окружающих последние гипогенных ореолов рассеяния элементов-индикаторов. Статистическая обработка данных об условиях локализации большого числа ртутных месторождений приводит к четкому выводу о том, что характер рудоподводящих каналов, определяя скорость циркуляции рудоносных растворов, самым непосредственным образом влияет на степень и интенсивность предрудной проработки вмещающих пород, как и на характер рудоотложения. С другой стороны, состав пород, в значительной степени обуславливающий тип их деформаций в процессе тектогенеза, определяет также и комплекс катионных и в меньшей мере анионных составляющих рудоносных растворов, поступающих к местам рудолокализации.

В пределах рудовмещающих толщ рудоносные растворы могли циркулировать только по зонам разломов и сообщающимся между собой системам приоткрытых трещин; возможность циркуляции их вдоль пластов пористых пород практически исключается, так как эффективная пористость даже самых проницаемых песчаников весьма незначительна и, кроме того, в силу высокой химической активности рудогенерирующих растворов свободные пустоты в песчаниках быстро закупориваются, вследствие чего движение растворов по пласту сразу же приостанавливается.

С точки зрения условий циркуляции гидротермальных растворов и более высокотемпературных газово-жидких ртутьсодержащих эманаций зоны рудоподводящих нарушений можно разделить на четыре группы: а) системы крутопадающих малоамплитудных разрывных трещин неглубокого заложения, б) зоны крупных крутопадающих нарушений, сообщающихся с глубинными краевыми разломами, в) системы пологих нарушений, связанных с крутопадающими разломами; чешуйчатые надвиги, межформационные подвижки, зоны внутриформационного расслоения, г) локальные нарушения трубчатого ("точечного") типа. Первые наиболее характерны для собственно гидротермальных месторождений, последние - преимущественно для субвулканогенных; нарушения второго и третьего типа служат обычно рудоподводящими каналами и, отчасти, непосредственно рудолокализирующими структурами для теле-термальных месторождений.

При движении растворов вдоль малоамплитудных крутопадающих трещин формируются жильные тела, представленные массивными рудами. Важнейший фактор — степень приоткрывания трещин, а также количество повторных подвижек, которыми определяется стадийность процесса рудообразования. Не меньшее значение имеет и концентрация рудоносных растворов, так как время образования ртутных месторождений жильного типа обычно ограничено.

Ртутнорудные залежи, связанные с пологими рудоподводящими и рудолокализирующими структурами, формируются в совершенно иных условиях: здесь в отличие от первого случая ведущую роль играет не прямое заполнение, часто одноактное, приоткрытых трещин рудным веществом, а длительный процесс пропитывания и "пропаривания" всей толщи рудовмещающих пород медленными циркулирующими слабоконцентрированными, по кислотности близкими к нейтральным рудоносными растворами, с четкими диффузионными явлениями, приводящими к сепарации рудных и жильных составляющих. К этому типу относятся поднадвиговые плащеобразные залежи Идри и Рас-Эль-Мы в Средиземноморье; выдержанные горизонты рудоносных джаспероидов, формирующихся в кровле известняковых толщ под сланцевым экраном (Хайдаркан), иногда усиленным притертыми плоскостями межформационных подвижек (Чаувай), или же пласты кварцитовидных песчаников (образующихся опять-таки при помощи сланцевого экрана — Альмаден, Никитовка); внутриформационные залежи в тонкослоистых глинистых доломитах (Ваньшань), связанные со структурами расслоения, и др.

Роль вмещающих пород, как уже отмечалось, проявляется двояко: вследствие различия их физико-механических свойств (литологические особенности) и в результате неоднородности вещественного состава (различная химическая активность пород). Особо важным физико-механическим свойством применительно к ртутным месторождениям нам представляется не столько способность пород подвергаться пластичным или хрупким деформациям, сколько их способность к сохранению результатов этих деформаций (зоны брекчирования и массовой трещиноватости, системы субпараллельных межслоевых трещин в зонах внутриформационного расслоения и др.) в течение достаточно длительного периода времени. В этом отношении весьма показательны различия условий рудолокации в таких близких по свойствам породах, как известняки и доломиты. В первых трещины быстро залечиваются кальцитом, а во вторых они могут сохраняться неопределенно долго в приоткрытом состоянии. В итоге в известняках образуются обычно лишь небольшие рудные тела гнездообразного типа (Бирксу), тогда как для доломитов характерны весьма выдержанные крупные по масштабам залежи богатых ртутных руд (Ваньшань).

Роль химического состава вмещающих пород проявляется в избирательном осаждении отдельных компонентов рудоносных растворов литологически различными горизонтами. Этим обстоятельством могут быть объяснены резкие различия в условиях образования и масштабах рудных залежей, формирующихся в областях с однородным и неоднородным разрезом. Опыт показывает, что все сколько-нибудь крупные промышлен-

ленные месторождения ртути приурочены к тектоническим зонам, характеризующимся разрезом, в котором или выделяются мощные толщи литологически благоприятных пород, как терригенных (песчаники Альмадена, Никитовки, Западно-Палянского и других месторождений), так и карбонатных (доломиты Ваньшаня), или же пакки пластичных — экранлирующих — пород (сланцы Хайдаркана, глины Боркута и др.). Только в условиях однородного разреза образуются, например, ртутные месторождения, отличающиеся значительным вертикальным размахом рудоотложения — имеются в виду в первую очередь, столбообразные рудные залежи, связанные с зонами лиственитизации (прослеживаются непрерывно на глубину 1 000 м и более — Нью-Альмаден, Чонкой и др.), а также системы рудоносных разрывов в массивных и слоистых доломитах (Сымап-Адыракоу).

Роль вмещающей среды как возможного источника рудообразующих компонентов может заключаться: а) в привносе всех компонентов руд, б) заимствовании на месте или из подстилающих пород отдельных составляющих жильных минералов, в) в местном источнике почти всех компонентов жильных и определенной части рудных составляющих, а также агентов переноса.

В первую группу попадают в основном месторождения собственно гидротермального типа, представленные жильными телами прямого заполнения — без четко выраженных призальбандовых зон околорудного изменения. Многокомпонентные полисульфидные руды месторождений этого типа образуются достаточно концентрированными, почти не подвергшимися дифференциации растворами, поступавшими к местам рудо-локализации уже в "готовом" виде. В эту же группу следует, по-видимому, отнести и некоторые монометалльные ртутные месторождения субвулканогенного типа, характеризующиеся исключительной простотой вещественного состава (только киноварь, иногда метациннабарит) и, что главное, — локализацией вне связи с зонами предрудного изменения.

Вторая группа представлена моно- и диметалльными (ртутными, ртутно-сурьмяными, ртутно-мышьяковыми) телотермальными месторождениями, жильные составляющие которых даже в случае принадлежности к одной и той же рудовмещающей структуре, что предопределяет общность рудогенерирующего очага, обнаруживают тесную связь с составом непосредственно рудовмещающих или же подстилающих пород. Это служит веским доказательством заимствования отдельных компонентов из околорудной среды. Такую природу имеют, например, кальций и магний в месторождениях карбонатного типа, кремнезем, железо (в пирите), щелочи (в сериците), глинозем (в глинистых минералах), кальций (во флюорите) в месторождениях джаспероидного типа, глинозем (в дикките), железо (в пирите и сидерите) в месторождениях кварц-диккитовой формации и т.д. Сказанное подтверждается расчетом баланса привноса-выноса отдельных компонентов при образовании зон метасоматитов (карбонатных, кварц-диккитовых, джаспероидных и др.), вмещающих ртутное оруденение.

К третьей группе, представляющей крайний член намеченного ряда, относятся некоторые месторождения телетермального типа, близкие к стратиформным, и субвулканогенные, связанные с зонами глубинных разломов, развивающихся в периферических областях нефте- и газоносных структур. В их образовании могли принимать существенное участие, по мнению А.А.Саукова (1966), а также по данным более поздних исследований Н.А.Озеровой (1971), В.И.Виноградова (1971) и других геологов, глубоко (до 5-6 тыс. м и более) погребенные рассолы и нефтяные воды, нагретые до температуры 120-200<sup>o</sup>С и более и обогащенные рядом компонентов, в первую очередь сероводородом, в том числе и биогенным (по данным изотопного анализа серы - Озерова, 1971, Виноградов, 1971). Для месторождений этого типа характерно присутствие битумов как полужидких, так и твердых - из группы антраксолитов, составляющих иногда главную массу жильных минералов (вместе с карбонатами, реже - кварцем). В отдельных случаях намечается связь ртутных рудопроявлений, в том числе и представленных самородной ртутью, с газово-конденсатными выделениями. Последнее, по мнению А.А.Саукова, обусловлено общностью путей движения паробразной ртути и газообразных углеводородов.

Вопрос о "парагенезисе" нефти и газа, с одной стороны, и ртути - с другой, рассматривается в работах А.Б.Натальина и В.Э.Пояркова (1966), В.Э.Пояркова и А.В.Нетребы (1967 - с точки зрения рудо-контролирующей роли структур типа грязевых вулканов), Н.А.Озеровой (1971), некоторых американских исследователей и др. Другую группу компонентов ряда ртутных месторождений представляют элементы, типоморфные для определенных рудных провинций. В одних случаях это будут фтор и селен (Тянь-Шань), в других - барий (Копетдаг и др.). Их наличие обуславливается, как правило, металлогенической (геохимической) специализацией той или иной рудной провинции; однако применительно к таким элементам, как барий и особенно стронций, пока нет единой точки зрения: не исключена возможность, что они могут быть мобилизованы из пород терригенных и карбонатных комплексов, обогащенных ими еще в период осадконакопления.

Роль "сквозных" компонентов рудоносных растворов, диффундирующих с "отработанными" порциями водных растворов сквозь толщу перекрывающих пород и достигающих, по-видимому, дневной поверхности (шелочи, галоиды, углекислота и др.), сейчас только начинает проявляться. Неясной остается судьба значительной части анионных составляющих гидротермальных растворов, особенно таких, как фтор, йод, а также бор и др. Они наряду с катионными составляющими - основными элементами-индикаторами, в первую очередь ртутью, входят в состав гипогенных ореолов рассеяния; однако их концентрация и закономерности распределения еще не выявлены.

Этот вопрос тесно связан с другим — о возрасте ртутного оруденения. Н.М.Синицын (1960), сопоставляя точки зрения различных авторов, пришел к выводу, что мнение о молодом (альпийском) возрасте подавляющего большинства ртутных месторождений мира базируется лишь на представлении о небольшой в общем глубине их формирования, из чего логически следует вывод о невозможности сохранения от эрозии более древних, в частности, варисских, не говоря уже о каледонских, рудных образований. Вопреки этому Н.М.Синицын убедительно показал, что даже исходя из кощешции о приповерхностных условиях формирования ртутных месторождений, можно допустить возможность "консервации" близповерхностных ртутных залежей, локализующихся вблизи зон глубинных краевых разломов, разделяющих попеременно опускавшиеся и вздымавшиеся блоки земной коры. Такие участки, располагавшиеся в зонах перехода седиментационных мульд к континентальным отмелям, могли в течение длительного времени иметь одну и ту же абсолютную отметку. Аналогичные условия характерны, по-видимому, и для зон активизации древних стабильных массивов. К указанному следует добавить, что малые глубины формирования устанавливаются только для ртутных месторождений субвулканогенного и отчасти собственно гидротермального типа, тогда как для теле-термальных месторождений, наоборот, характерны весьма значительный (многие тысячи метров) вертикальный размах рудоотложения. Этим самым устраняется сомнение относительно возможности существования ртутных месторождений более древнего, чем альпийский, возраста.

Нижний возрастной период образования ртутных месторождений — возраст рудовмещающих пород. Последний может быть самым различным: от допалеозойских гнейсов до современных травертинов. Верхний предел, как правило, не устанавливается, так как достоверные случаи несогласного перекрытия рудоносных залежей более молодыми отложениями неизвестны. Можно назвать лишь месторождение Зархок в Центральном Таджикистане, где, по данным Х.М.Юсупова (1960), отмечена обломочная киноварь в базальных слоях красноцветной толщи юры, перекрывающей рудовмещающие ороговикованные сланцы и известняки среднего и верхнего палеозоя.

Прямое определение возраста ртутной минерализации возможно лишь в очень редких случаях, например, если киноварь и сопутствующие ей рудные минералы (антимонит и др.) ассоциируют с жильным серицитом. Такой парагенезис установлен для некоторых участков Хайдарканского рудного поля (Кара-Арча) в Южной Фергане, Джижикрутского и Маргурского месторождений в Центральном Таджикистане и Карасуйского — в Западном Узбекистане. Определение абсолютного возраста серицита, выполненное калий-аргоновым методом, позволило подтвердить принадлежность этих месторождений к позднепалеозойскому тектоно-металлогеническому циклу, что согласуется с общегеологическими данными. Однако о вероятном возрасте всех остальных проявлений ртутной минерализации этой же Среднеазиатской рудной провинции можно судить

лишь на основании косвенных признаков (пространственная связь с региональными структурами, завершившими формирование на заключительных этапах того или иного тектонического цикла: варисского в Тянь-Шане, киммерийского в Кугитанге, альпийского на Памире и в Копетдаге и др.).

Достоверных данных о продолжительности этапа рудообразования еще меньше. Пожалуй, единственная конкретная цифра — это результат определения абсолютного возраста обуглившейся древесины, погребенной под базальтовым покровом в районе ртутного месторождения Сульфур-Банк в Калифорнии. Уайт и Роберсон (White, Roberson, 1962) дают для него цифру порядка 10 тыс. лет, представляющую начало процесса рудообразования (оруденение здесь локализуется в измененных базальтах и молодых озерных осадках); отложение киновари и метациннабарита продолжается, хотя в незначительных размерах, и в настоящее время. Подсчеты показывают, что в период времени, не превышающий 10 тысячелетий, было практически завершено формирование этого достаточно крупного (до 10 тыс. т металла) месторождения субвулканогенного типа, что примерно соответствует скорости рудоотложения 1 т в год.

Ориентировочные данные о вероятных темпах формирования ртутных месторождений телетермального типа получены нами на примере уже упоминавшегося неоднократно Хайдарканского рудного поля в Южной Фергане. Повторное трех-четырёхкратное определение абсолютного возраста мономинеральных проб серицита, отобранных из одного и того же образца (гнезда крупночешуйчатого серицита в цементе рудоносной роговик-кварц-флюоритовой брекчии и прожилки его плотной мелкокристаллической разности в дробленых джаспероидах), дает разброс цифр, не превышающий 2-3 млн. лет. Однако при анализе проб такого же серицита (равномерно пропитанного мельчайшей вкрапленностью киновари или пронизанного тонкими иголочками антимонита, что свидетельствует облизкоодновременном образовании этих минералов), но отобранного с различных горизонтов, т.е. на различном удалении от зоны рудопроводящего нарушения, разброс цифр получается в несколько раз большим — до 10-15 млн. лет. Это дает косвенное основание для вывода о значительной продолжительности процесса рудообразования — в данном случае не менее нескольких миллионов лет, что находится в соответствии с представлениями Д.В. Рундквиста (1965) о времени формирования эндогенных месторождений и слагающих их рудных тел.

Таким образом, по длительности периода формирования ртутные месторождения могут быть разделены на две группы: образующиеся в течение короткого времени — десятки, максимум сотни тысяч лет, причем обычно в одну стадию, редко — больше, и месторождения, полное многостадийное становление которых завершается на протяжении многих миллионов, может быть даже десятков миллионов лет.

К первой группе относится, по-видимому, основная масса субвулканогенных месторождений молодых складчатых областей Тихоокеанского и Средиземноморского поясов, а также некоторые жильные собст-

венно гидротермальные месторождения варисских и киммерийских геосинклинальных зон (Тянь-Шань, Урал и др.). Для этой группы месторождений характерны руды массивного типа, "печеночные" - скрытокристаллические, а также порошковые. Киноварь в них практически не образует полнокристаллических форм; она иногда как бы пропитывает массу вмещающих пород. Четких ассоциаций с определенным комплексом жильных минералов, за исключением иногда опала, не устанавливается. Нет и хорошо выраженных рудовмещающих горизонтов (блоков, зон) гидротермально измененных пород, а если они и выделяются (например, зоны аргиллизации, опалитизации и алунитизации), то ртутные рудные тела прямой геологоструктурной связи с ними обычно не обнаруживают: создается впечатление о резком разрыве во времени между их формированием и последующим отложением рудных минералов.

Ко второй группе относятся телетермальные месторождения платформенных областей и геосинклинальных зон с консолидировавшейся (до начала процесса рудообразования) складчатостью (Юго-Восточная Азия, Тянь-Шань, Сибирь, Украина и др.). Для месторождений этой группы, наоборот, четко устанавливается непосредственная связь (в пространстве и во времени) собственно рудного этапа со стадиями прерудного метасоматоза - образованием хорошо выраженных горизонтов (джаспероиды, кварциты, "ленточные" доломиты и др.), зон (осветление, перекристаллизация и др.) и блоков (окварцованные эруптивные брекчии и др.) пород, подвергшихся интенсивному преобразованию под воздействием гидротермальных процессов. Киноварь при этом выделяется в виде хорошо ограненных кристаллов, часто довольно крупных (до нескольких сантиметров в ребре), тесно ассоциирующих со строго определенным комплексом жильных минералов (кварц, карбонаты, иногда флюорит). Обращает внимание масштаб гидротермального метасоматоза: преобразованию подвергаются мощные, до сотен метров, толщи рудовмещающих пород, а окружающие их ореолы первичного рассеяния элементов-индикаторов характеризуются значительным объемом (многие тысячи метров по вертикали при ширине, измеряющейся десятками километров, и протяженности иногда в сотни километров). Следовательно, время - фактор, в значительной мере определяющий с одной стороны, физико-химические особенности процесса рудообразования, а с другой - интенсивность его проявления.

#### О физико-химических условиях рудоотложения

Этот вопрос, как известно, в работах А.А.Саукова (1946) рассмотрен наиболее детально. Основные положения его щелочно-гидротермальной теории отложения ртути полностью подтвердились. Однако некоторые аспекты этой сложной проблемы все еще остаются неясными несмотря на то, что в последние годы накоплен большой экспериментальный материал по физико-химическим параметрам рудогенерирующих растворов, в том числе и по данным анализа газово-жидких включений в кристаллах жильных и рудных минералов. Дело заключается,

по-видимому, в том, что условия формирования ртутных месторождений настолько разнообразны, что при анализе закономерностей образования отдельных групп конкретных месторождений могут выявиться существенные отличия от общепринятой схемы механизма рудоотложения. В частности, как показывают данные Б.О. Манучарянца, В.Б. Наумова и И.Л.Ходаковского (1970), кроме слабощелочных растворов, ртутоносными в некоторых случаях могут быть и кислые гидротермы; такой параметр, как давление, может достигать величин, во много раз превышающих расчетные цифры (по глубинам формирования), т.е. порядка 2-3 кбар; гораздо большую роль, чем ранее предполагалось, играют в растворах газовые составляющие, особенно углекислота; допускается возможность переноса ртути в растворах не только в виде комплексных сульфидно-щелочных ионов, но и в форме сложных галоидных соединений; придается большее значение кислороду в формировании приповерхностных ртутных месторождений субвулканогенного типа (Поярков, 1966).

#### О характере пострудных преобразований ртутных месторождений

А.А.Сауков неоднократно подчеркивал необходимость рассмотрения вопросов генезиса ртутных месторождений применительно ко всем этапам их существования, в том числе и после завершения формирования основных рудных залежей. Такой подход позволяет, во-первых, четко сформулировать положение о генезисе регенерированных месторождений, а во-вторых, разработать поисковые критерии для вторичных месторождений ртути или же рудных залежей, подвергшихся изменению в зоне гипергенеза.

А.А.Сауков (1946) в принципе допускал возможность существования регенерированных ртутных рудопоявлений, образовавшихся в результате диссоциации киновари в ранее сформированных рудных залежах (под воздействием, например, тепла вулканических очагов) и последующего переотложения ее на более высоких гипсометрических уровнях. По мнению Млакара (Млакар, 1969), такую именно природу имеют секущие рудные тела Идрии, локализовавшиеся в наднадвиговых структурах, представленных отложениями мезозоя (первичное происхождение Млакар приписывает согласным залежам, связанным с палеозойскими породами: по его представлениям, руть в них - эксгальационно-осадочная).

Некоторые авторы высказывают сомнение в первичном происхождении ртути, отлагаемой современными источниками: Сульфур-Бэнк в Калифорнии (White, Roberson, 1962), Апапель на Камчатке (Озерова, 1971) и др.; она, по их мнению, может быть в данном случае и регенерированной. Этот вывод основывается на несоответствии низких значений концентрации ртути в изливающихся сейчас термальных водах количеству металла, отложенному в процессе формирования соответствующих месторождений. Не исключена возможность и того, что окончательное "доформирование" рудных залежей могло происходить под повторным

воздействием остаточных порций рудоносных растворов, способствовавших частичной концентрации рудных компонентов, с выделением их в более полнокристаллических формах. Тем не менее, надежные критерии отнесения тех или иных ртутнорудных залежей к типу переотложенных пока отсутствуют. Имеющиеся данные говорят, скорее, против гипотезы о возможности сколько-нибудь заметного регенерирования ртутных месторождений. Так, в Северной Африке широко развиты ртутьсодержащие сурьмяные месторождения, связанные с современными термальными источниками и представленные минералами из группы окислов (сенармонтит) и оксихлоридов (надорит). Рудные залежи прослеживаются на значительную глубину; однако каких-либо признаков смены окисной минерализации сульфидной не обнаружено, что дает основания считать и сенармонтит и надорит гипогенными минералами — продуктами исходных гидротермальных растворов.

Преобразования ртутных месторождений в зоне гипергенеза, вопреки утвердившемуся мнению о высокой устойчивости киновари, могут быть весьма значительными. Так, в частности, на многих месторождениях, особенно располагающихся в районах влажных субтропиков, четко проявляется зона вторичного обогащения, представленная переотложенной порошковатой киноварью (Северная Африка). Для этих же районов характерны остаточные россыпи вторичной киновари, образовавшиеся в результате полной или частичной эрозии рудных залежей в условиях карстового (для карбонатных пород) или латеритного (для пород алюмосиликатного состава) выветривания (Юго-Восточная Азия). Детальное изучение вторичных ореолов рассеяния ртути полностью подтвердило представления А.А.Саукова (1946, 1950) о достаточно высокой химической подвижности ртути в приповерхностных условиях. Ртуть образует обширные ореолы рассеяния вокруг ее месторождений: как механические (в виде измельченной киновари), так и химические (в виде сорбированной ртути и ее легкорастворимых оксихлоридных соединений). Однако промышленное значение вторичных месторождений обычно невелико: кроме уже упоминавшихся остаточных россыпей, известны кондиционные содержания ртути в некоторых делювиальных россыпях (Пламенное на Чукотке) и изредка — в аллювиальных (богатая россыпь почти чистой гальки окатанной массивной киновари, разрабатывавшаяся в районе ртутного месторождения Нью-Альмаден в Калифорнии).

### Закключение

Ртутные месторождения известны практически во всех рудных провинциях мира, отличающихся крайним разнообразием слагающих их тектоно-металлогенических зон. Отсюда — и многообразие генетических типов месторождений ртути, относящихся к числу наиболее сложных в структурно-морфогенетическом отношении. Среди эндогенных ртутных месторождений выделяются собственно гидротермальные, типично телетермальные и субвулканогенные. Источником ртути в большинстве

случаев, особенно для месторождений телетермального типа, являлись глубинные, возможно подкорковые очаги. Формирование ртутных месторождений происходило, как правило, при участии низкотемпературных (100–200°C), слабоконцентрированных (до 4 г/л), близких к нейтральным растворам. Их масштабы находятся обычно в обратной зависимости от скорости циркуляции рудоносных гидротерм и угла падения поверхностей рудопроводящих и рудолокализирующих нарушений. Существенную роль иногда играют перегретые ртутьсодержащие газовой-жидкие эманации. Кондиционные рудные залежи локализуются большей частью в пределах мощных зон (горизонтов, блоков) гидротермально измененных пород, сопровождающихся обширными ореолами рассеяния ртути и ассоциирующихся с ней элементов-индикаторов. Рудоносными растворами привносится из глубинных рудогенерирующих очагов довольно ограниченный круг собственно рудных компонентов; основная масса жильных составляющих заимствуется из вмещающих пород, состав которых определяет, таким образом, минеральный тип месторождения. Длительность формирования месторождений различного генезиса различна: от первых десятков тысяч (собственно гидротермальные и некоторые субвулканогенные месторождения) до многих миллионов лет (телетермальные месторождения). Вертикальный размах рудоотложения минимальный (десятки метров) у приповерхностных субвулканогенных месторождений, формирующихся при участии кислорода воздуха, а максимальный (тысячи метров) у месторождений телетермального типа.

### Литература

- Бабкин П.В. Ртутное оруденение Северо-Востока СССР. Изд-во "Наука", 1969.
- Быковская Л.П. О формах нахождения ртути в первичных ореолах рассеяния. - В кн. "Вопросы минералогии, геохимии и технологии минерального сырья". Ташкент, Изд-во АН Уз.ССР, 1966.
- Васильев В.И. Новые рудные минералы ртутных месторождений Горного Алтая и их парагенезисы. - В кн. "Вопросы металлогении ртути". Изд-во "Наука", 1968.
- Виноградов А.П. Высокотемпературные протопланетные процессы. - В кн. "Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов", М., 1971.
- Виноградов В.И. Источники серы рудных месторождений по изотопным данным. - В кн. "Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов". т. 1, М., 1971.
- Кузнецов В.А. Основные проблемы металлогении ртути". Изд-во "Наука", 1968.
- Манучарянц Б.О., Наумов В.Б., Ходаковский И.Л. Физико-химические условия формирования ртутно-сурьмяных месторождений. - Геохимия, 1970, № 11.
- Никифоров Н.А. Ртутно-сурьмяное оруденение Южного Тянь-Шаня. Фрунзе, Изд-во "ИЛИМ", 1969.

- Оболенский А.А., Оболенская Р.В. Связь ртутных месторождений с магматизмом и природа рудоносных растворов. - В сб. "Вопросы металлогении ртути". Изд-во "Наука", 1968.
- Озерова Н.А. Первичные ореолы рассеяния ртути. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 72.
- Озерова Н.А. К геохимии ртути в гидротермальном процессе. - В кн. "Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов, т. 1", М., 1971.
- Озерова Н.А., Сауков А.А. Ртуть как индикатор при поисках рудных месторождений. - В кн. "Международный геологический конгресс, 21 сессия. Докл. сов. геол. Геол. результ. прикладной геохимии и геофизики". Госгеолтехиздат, 1960.
- Панов Б.С. Новые данные о присутствии ртути в изверженных породах юго-западного района Донецкого бассейна. - Труды Донецк. ин-та, т. 39, Донецк, 1959.
- Поярков В.Э. Ртуть и сурьма, Госгеолтехиздат, 1955.
- Поярков В.Э. О некоторых общих закономерностях распространения ртути. - Вестн. АН Каз. ССР, 1966, № 2.
- Поярков В.Э., Нетреба А.В. О возможной связи между грязевым вулканизмом и образованием некоторых ртутных месторождений. - В кн. "В.Э. Поярков. О поисках, разведке и оценке ртутных месторождений", Алта-Ата, ОНТИ, КазИМС, 1967.
- Рундквист Д.В. о факторе времени при формировании метасоматических пород, жил, прожилков грейзеновых месторождений. - Записки Всес. мин. об-ва, 1965, ч. 94, вып. 1.
- Сауков А.А. Геохимия ртути. - Труды ИГН АН СССР, 1946, вып. 78.
- Сауков А.А. Геохимия. Изд. 1-е. Госгеолиздат, 1950; издание 3-е - Изд-во "Наука", 1966.
- Смирнов Г.И. Геология ртутных месторождений Средней Азии. Госгеолиздат, 1947.
- Смирнов В.И. Источники рудообразующих компонентов. - В сб. "Современное состояние учения о месторождениях полезных ископаемых. Ташкент, Изд-во Ташкентск. политехн. ин-та, 1971.
- Синицын Н.М. Тектоника горного обрамления Ферганы. Изд-во ЛГУ, 1960.
- Сургай В.Т. Основные черты региональной геохимии и металлогении Тянь-Шаня. - В кн. "Закономерности размещения полезных ископаемых" т. 1X. Изд-во "Наука", 1970.
- Терехова Г.А. Жильные породы ртутно-сурьмяных полей Южной Ферганы. - Ученые записки Среднеаз. н.-иссл. ин-та геол. и мин. сырья, 1961, вып. 5.
- Трошенко В.Н. Дайки лампрофиров в поле ртутной минерализации. - Геол. и геофиз., 1960, № 5.
- Турдукеев И.Д. Ртутное оруденение в карбонатных породах девона центральной части высоких предгорий Туркестано-Алая. - В кн. "Металлогения Тянь-Шаня" Фрунзе, Изд-во "Илим", 1933.

Фурсов В.З., Степанов И.И. О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах. - Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1967, № 1.

Шипулин Ф.К. О кинетике процессов кристаллизации магмы и рудоносности интрузий. - Геол. рудн. месторожд. 1971, 13, № 1.

Юсупов Х.М. О возрасте ртутного месторождения Зархок. - Изв. АН Тадж. ССР, отд. геол.-хим. и техн. наук, 1960, вып. 1.

Mrakar I. Krovna zgradba idrijsko žirovskega ozemlja. - Geologija 12 kn., Ljubljana, 1969.

Moiseyev A.M. A non-magmatic source for mercury ore deposits? - Econ. Geol., 1971, 66, No 4.

White D.E., Roberson C.E. Sulfur Bank, California a Mayor Hot-Spring Quicksilver deposit. Petrologic studies. - Geol. Soc. Amer. Bulletin Volume, 1962.

НЕКОТОРЫЕ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
СОВРЕМЕННОГО РТУТНО-СУРЬМЯНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ  
(на примере действующих гидротерм Камчатки, Курильских  
островов, Калифорнии и других районов)

Н.А. Озерова, Л.М. Лебедев, В.И. Виноградов,  
Л.В. Горохова, И.П. Лапутина

Данные по современному гидротермальному минералообразованию представляют и всегда представляли определенный интерес для понимания общих вопросов рудообразования. А.А. Сауков (1946), рассматривая генезис ртутных месторождений, привлекал известный к тому времени материал Беккера (Becker, 1888) по горячим источникам Калифорнии и Невады - Сульфур-Бэнк и Стимбот-Спрингс. К настоящему времени наиболее интересные сведения по современному ртутно-сурьмяному рудообразованию особенно для гидротермальных систем США, приведены в работах Уайта (White, 1967; White, Roberson, 1962); Диксона, Танелла (Dickson, Tunell, 1968), Моисеева (Moiseyev, 1968) и др. Не затрагивая всех возможных аспектов образования такого типа минерализации, остановимся на рассмотрении, во-первых, некоторых минералого-геохимических особенностей ртутно-сурьмяной минерализации в связи с обсуждением роли коллоидов в современном рудообразовании и причин образования различных модификаций сульфида ртути и, во-вторых, на прохождении рудообразующих растворов, в основном по данным анализа изотопного состава серы.

Некоторые минералого-геохимические особенности  
ртутно-сурьмяной минерализации в современных  
гидротермах

Для выявления роли коллоидов при образовании сульфидов ртути и сурьмы в современных гидротермах наибольшее внимание нами уделялось изучению тонкокристаллических и землистых агрегатов этих минералов. Для этого использовались рентгено-структурный анализ, изучение под электронным микроскопом методами двухступенчатых целлюлозноугольных и одноступенчатых угольных реплик и рентгено-спектральный микроанализ при помощи электронного зонда. Кроме материалов собственных сборов по Курило-Камчатской провинции, изучались образцы, любезно переданные нам Уайтом и Бейли по ртутным проявлениям США и Мазачелли из Новой Зеландии; ряд образцов был предоставлен Минералогическим музеем АН СССР. В связи с этим получены различные по детальности результаты: более полные - для Курило-Камчатской области и фрагментарные - по зарубежным объектам.

По Курило-Камчатской области приведем некоторые интересующие нас сведения для вулкана Менделеева, расположенного на острове Кунашир, и для Апапельских, Двухюрточных источников и терм кальдеры Узон на Камчатке.

Редкий тип ртутного оруденения, представленный близповерхностными колчеданными рудами с ртутной минерализацией, известен на вулкане Менделеева. Образование киновари наблюдается и в настоящее время из fumarольных парогидротерм и в грязевых котлах этого вулкана.

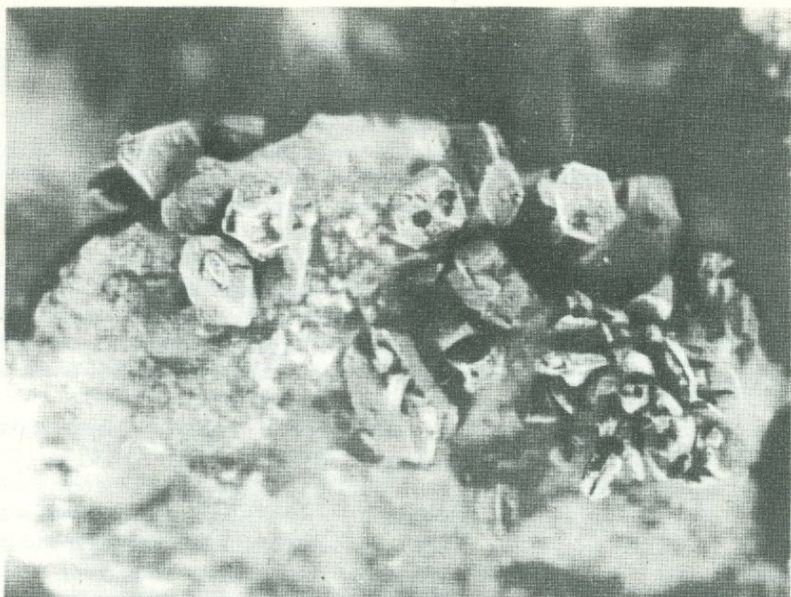
Ртутные минералы представлены в основном киноварью при весьма подчиненном развитии метациннабарита. Киноварь имеет различные формы выделения. Она наблюдается в виде отдельных кристаллов и друз в пустотах опализированных пород (фиг. 1), в виде вкрапленности и тонких прожилков в колчеданных рудах и гидротермально измененных породах, а также образует порошковатые агрегаты.

Кристаллы киновари обычно ромбоэдрической формы, реже игольчатые. В основном развиты ромбоэдры  $(10\bar{1}8)$ ,  $(10\bar{1}5)$ ,  $(10\bar{1}4)$  и  $(10\bar{1}3)$ . Размер кристаллов изменяется от 0,05 до 0,2 мм, редко достигает 1 мм. Дебаеграммы ромбоэдрической и игольчатой киновари приведены в табл. 1; из-за трудности отбора игольчатой киновари рентгеноструктурный анализ выполнен из ничтожного количества вещества, и поэтому на дебаеграмме проявились лишь основные характерные линии этого минерала. Для ромбоэдрической киновари Ю.К. Воробьевым (рентгено-структурная лаборатория ИГЕМ АН СССР) были рассчитаны параметры:  $a_0 = 4,147 \pm 0,001$ ,  $c_0 = 9,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , которые хорошо соответствуют данным Ауривилиуса (Минералы, 1960) для эталонной киновари с параметрами:  $a_0 = 4,146 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9,497 \text{ \AA}$ .

Изучение порошковатых агрегатов киновари по электронным микроскопом показало, что они представлены довольно крупными, хорошо окристаллизованными частицами. Размеры их изменяются от 1 до 4,5 - 5 мк в диаметре. Визуально кристаллы представлены комбинацией двух ромбоэдров -  $(10\bar{1}1)$  и  $(20\bar{2}1)$ , обычно развитых в одинаковой степени, но иногда один из них резко преобладает. Грани кристаллов в большинстве случаев хорошо развиты, изредка они изстрихованы и ступенчаты.

Метациннабарит встречается в виде отдельных мелких зерен как среди колчеданных руд, так и в опализированных породах и образованиях грязевых котлов в тесной ассоциации с киноварью и другими сульфидами. Иногда удается наблюдать развитие киновари по метациннабариту.

Антимонит здесь довольно редок. Он встречается в виде зерен во вкрапленных рудах и тончайших игольчатых кристаллов в полостях опализированных пород. Размеры его выделений обычно менее 0,01 мм, иногда достигают 0,2 мм. Непосредственных взаимоотношений антимонита и киновари не отмечалось; по-видимому, образование их шло почти одновременно. Это можно предположить на основании следующих фактов: антимонит иногда нарастает на галенитовые дендриты, в ряде случаев киноварь также наблюдается на поверхности галенитовых выделений.

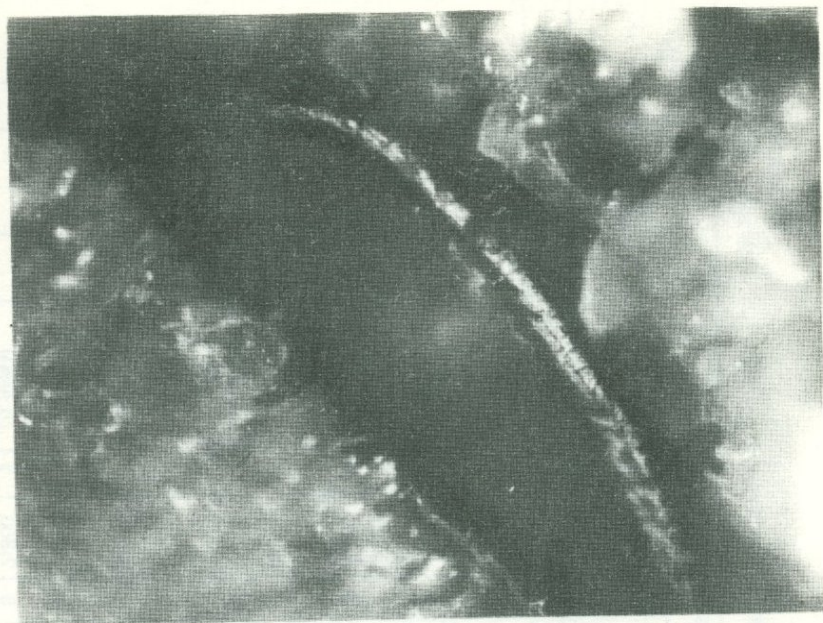


Фиг. 1. Киноварь с вулкана Менделеева. Кристаллы в пустотах опализированных пород, увел. 40

Как было показано ранее (Озерова, Айдиньян и др., 1969; Озерова, Добровольская и др., 1971; Лебедев, 1970), в строении ртути-содержащей залежи вулкана Менделеева четко наблюдаются признаки, указывающие на участие гелей в ее образовании. К таковым относятся наличие пизолитов опала и нитевидных выделений кристобалита, глобуль сульфидов железа и более сложных образований – сульфидноопаловых пизолитов.

Нитевидные выделения кристобалита наблюдаются в пустотках опализированных пород, где они образуют отдельные нити (фиг. 2) или спутанно-волокнистые агрегаты. В этих же пустотках на стенках иногда отмечались мелкие кристаллики киновари. Опаловые пизолиты размером до 5 см имеют зонально-концентрическое строение, содержат повышенные количества ртути, которая иногда обособляется в виде мельчайших включений киновари. Это – типичные образования, возникшие при старении геля кремнекислоты.

Сульфидные глобулы достигают 1 см в диаметре и состоят из пирита и марказита, содержащих сотые доли процента ртути. Более сложные по составу пизолиты представлены пирит-опаловыми и пирит-сфалерит-опаловыми образованиями. Можно наблюдать все стадии последовательного замещения опала и породообразующих минералов сульфидами, иногда с образованием агрегатов зонально-концентрического строения. В частности, отмечается неравномерное обрастание и замещение обломков туфобрекчий киноварью. Не рассматривая другие



Фиг. 2. Нитевидные выделения кристобалита. Вулкан Менделеева. Полиров. шлиф, увел. 320.

колломорфные образования, следует отметить, что все они, очевидно, отлагались из высококонцентрированных и коллоидных растворов сложного состава. Но этот процесс на вулкане Менделеева происходил локально на фоне общего метасоматического процесса формирования колчеданной залежи ("гелевый метасоматоз").

Отложение киновари при резко подчиненном развитии метациннабарита установлено в Апальских источниках. Иногда здесь отмечается ритмичное чередование киновари и метациннабарита, причем выпадение метациннабарита предшествует киновари. Часть киновари образовалась за счет метациннабарита: таково, по-видимому, происхождение тонкой вкрапленности киновари среди пленочных выделений метациннабарита. Но большая ее часть, очевидно, первична и кристаллизуется непосредственно из раствора, минуя предварительную стадию образования метациннабарита. Сопровождающими нерудными минералами являются гидроокислы марганца, кальцит и гель кремнезема. Последний часто наблюдается на пленочных образованиях киновари как в виде сгустковых выделений, так и в виде пленок.

Киноварь выделяется в виде пленок толщиной 0,2–0,3 мм, состоящих из порошковатых землистых скоплений и микрочковидных образований; реже встречаются корочки, состоящие из мелкокристаллической киновари.

Мелкокристаллические образования киновари (фиг. 3,1) состоят из кристаллов размером 0,1–0,2 мм с ровными, гладкими, блестящими гранями. Кристаллы темно-красные, полупрозрачные, образуют



Таблица 1 (продолжение)

Апальские источ- ники		Вулкан Менделеева						Пухи- Пухи		Сульфур-Банк			Бойлинг		ASTM		Berry, Thompson (1962)		Михеев (1957)				
кристалли- ческая*	порошко- ватая**	ромбоэдрическая				иголь- чатая*	тонко- диспер- сная*	кристал- личес- кая***	плотная землис- тая*	порошко- ватая*													
		крас- ная***	темно-фи- летовая*																				
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d		
2	(1,563)	1	1,567	1	1,560	4	1,566			4	1,557	4	1,565	2	1,566	6	1,562	1	1,558	3	1,561		
1	1,546			1	1,493			1	1,491			1	1,487										
1	1,482			1	1,480					1	1,477			1	(1,479)					1	1,481		
7	1,434	2	1,431	7	1,430	6	(1,434)			4	1,439	5	1,426	8	1,435	3	1,437	8	1,433	3	1,429	5	1,432
2	1,402			2	1,399	1	1,397			1	1,394	2	1,397	3	1,403			2	1,401	1/2	1,395		
1	(1,387)			1	1,388									3	1,385								
				1	1,372																		
1	1,360			1	1,356	2	1,358					2	1,352	3	1,359	3	1,360	5	1,358	1/2	1,336		
7	1,346	3	1,342	8	1,341	7	1,344			4	1,347	8	1,339	8	1,345	6	1,347	12	1,344	5	1,339	5	1,343
1	1,327																						
8	1,307	3	1,302	8	1,303	8	1,303			5	1,312	8	1,302	9	1,306	6	1,303	10	1,305	4	1,304	5	1,305
1	(1,281)																						
2	1,270	1	1,270	4	1,267	1	1,266					3	1,265	3	1,271	2	1,265	4	1,269				

5	1,261			7	1,257	3	1,259			3	1,262	5	1,254	5	1,260	3	1,258	7	1,258	3	1,256	4	1,265
2	(1,250)	2	1,255	7	1,245	3	1,246					1	1,243	3	1,249	2	1,246	4	1,248				
1	1,218			2	1,220							1	1,215										
1	1,200																						
1	(1,193)			2	1,197							1	1,196					2	1,197	1/2	1,196		
5	1,181			2	1,187	3	1,182			2	1,189	1	1,185	6	1,180	4	1,188	3	1,188				
		1	1,176	1	1,177							3	1,176					4	1,178	2	1,181	2	1,178
3	1,166			2	1,160	2	1,166					2	1,158	3	1,162	4	1,155	3	1,161	1	1,160		
1	1,146			1	1,151	1	1,142																
3	(1,136)			2	1,135	3	1,130					2	1,133	3	1,138			2	1,135				
6	1,128	2	1,130	3	1,126							3	1,125	4	1,127	2	1,130	4	1,127			3	1,126
3	(1,121)	1	1,119	3	1,119	3	1,120					3	1,118	4	1,120			4	1,120	1	1,123		
7	1,105	3	1,102	7	1,107	5	1,108			3	1,109	8	1,102	9	1,104	3	1,105	5	1,104	3	1,105	3	1,104
1	1,095			1	1,091																		
5	1,089	1	1,081	4	1,082	3	1,087			1	1,084	4	1,081	6	1,083	2	1,087	2	1,082	1	1,084	2	1,082
1	1,078																						
3	1,070			4	1,069	3	1,070			1	1,072	4	1,067	6	1,069			2	1,069	1	1,067		
1	1,055											1	1,054										
				7	1,044											4	1,045						
1	1,038			4	1,042																		

Таблица 1 (окончание)

Апалельские источ- ники				Вулкан Менделеева				Пухи- Пухи		Сулфур-Бэнк				Бойлинг		ASTM	Berry, Thompson (1962)	Михеев (1957)					
кристалли- ческая*		порошко- ватая**		ромбоэдрическая		иголь- чатая**	тонко- диспер- сная**	кристал- личес- кая***		плотная землис- тая*		порошко- ватая*											
I	d	I	d	I	d			I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d		
7	1,032	1	1,029	4	1,029	6	1,034			1	1,033	9	1,028	9	1,030	4	1,030	4	1,030	1	1,029	3	1,031
6	1,013	3	1,014			5	1,016					9	1,012	9	1,013	5	1,013	2	1,013	1	1,012		
8	0,991	3	0,990			6	0,993							9	0,991								
1	0,985																						

\* Fe - излучение, D = 57,3; аналитик Г.А.Сидоренко (ВИМС).

\*\* Fe - излучение, D = 57,3; аналитик Г.В.Басова (ИГЕМ АН СССР).

\*\*\* Fe - излучение, D = 114; аналитик А.С.Анисимова (ИГЕМ АН СССР).

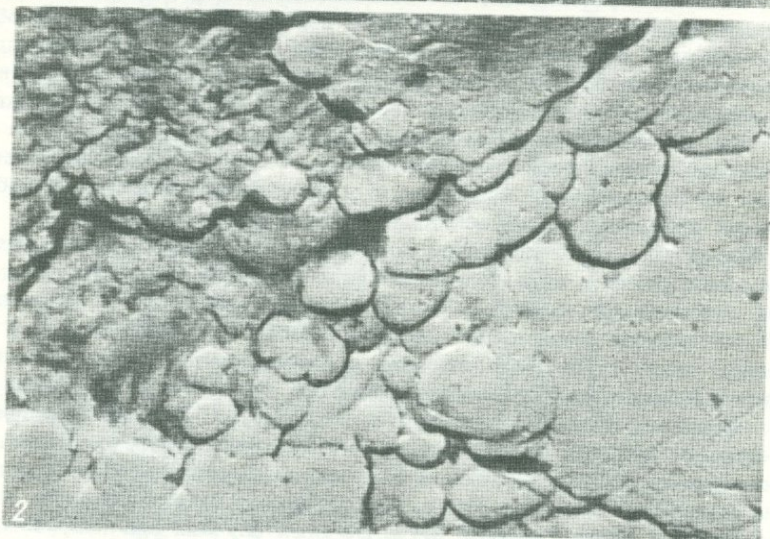
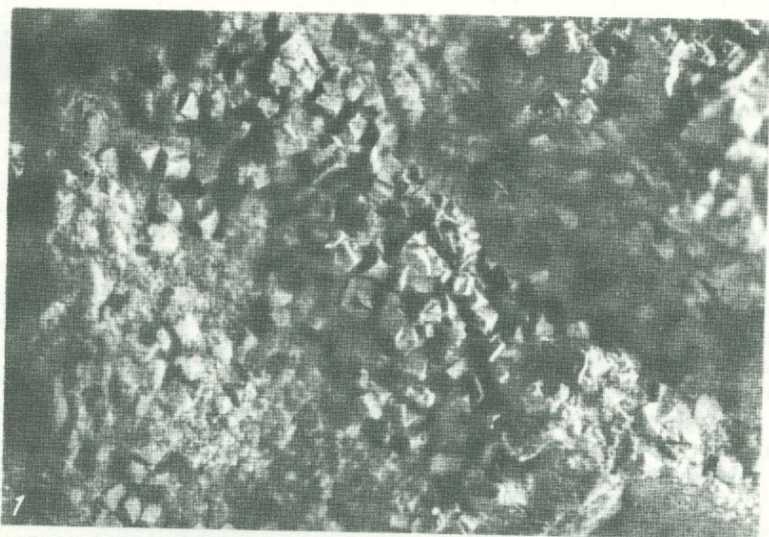
микродрозы. Наиболее часты формы, представленные одним ромбоэдром  $\gamma$  ( $10\bar{1}2$ ) - 80% всех кристаллов, реже - усложненные мелкими гранями пинакоида  $\sigma$  ( $0001$ ), призмы  $\pi$  ( $10\bar{1}0$ ), ромбоэдра  $\rho$  ( $10\bar{1}1$ ). Простые ромбоэдры обычно образуют центральные части друзы, а на их поверхность нарастают кристаллики, усложненные призмой  $\pi$  и ромбоэдром  $\rho$ . Дебаеграмма этой киновари приведена в табл. 1.

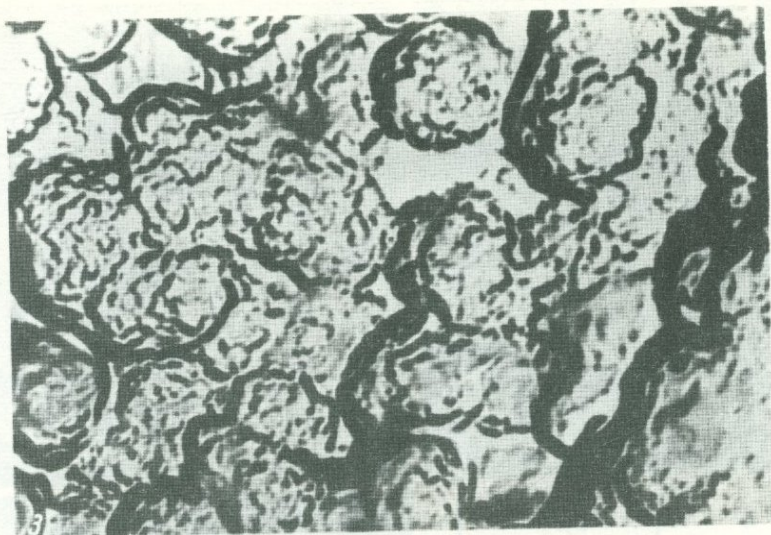
Порошковатые разновидности киновари наиболее распространены. Изучение их под электронным микроскопом показало, что они неоднородно зернисты и представлены скоплением довольно крупных кристаллических частиц, размеры которых изменяются от 1 до 10 мк (фиг. 3,2). Форма частиц уплощенная, несколько округлая. Характерно срастание нескольких частиц с образованием более крупных зерен с неправильными очертаниями. Значение межплоскостных расстояний для порошковой киновари см. в табл. 1.

Микропочковидные образования киновари отмечаются значительно реже, чем порошковатые. Они выполняют поры в измененных туфах и глинистом материале. При изучении поверхности почек под электронным микроскопом выяснилось, что слагающая их киноварь представлена мельчайшими кристаллическими индивидуидами, размер которых 2-3 мк в поперечнике. Очертания зерен неправильные, лапчатые. При срастании они образуют характерную структуру взаимных границ.

Метациннабарит образует тонкие пленочные обособления плотных агрегатов размером 0,05-0,1 мм. Изучение под электронным микроскопом позволило установить, что эти пленки сложены сферическими частицами, имеющими не более 1,5 мк в поперечнике. Обычно они образуют цепочечные и гроздевидные агрегаты (фиг. 3,3) и иногда почковидные образования до 6-7 мк. Поверхность сферических частиц и почковидных образований раскристаллизована примерно на 50%. Кристаллические частицы изометричны, размер их 0,05-0,08 мк, на некоторых из них отчетливо видны грани ромбододекаэдра. Слабая степень раскристаллизации метациннабарита фиксируется и рентгенометрически: на дебаеграмме проявились лишь основные линии минерала (табл. 2).

Кроме того, в Алапельских источниках установлены выделения сульфидов ртути в виде тончайшей вкрапленности среди черных корочек гидроокислов марганца. Валовое содержание ртути в таких корочках по данным химического анализа 0,065%. Под микроскопом в отраженном свете (увел. 300) киноварь не наблюдалась. Изучение с помощью рентгено-спектрального микроанализатора показало, что сульфид ртути обогащает верхнюю часть таких корочек (фиг. 4). Размер выделений не превышает десятых долей микрона. Иногда они сгущаются и образуют обогащенные ртутью участки в 1-2 мк, включающие десятки индивидуальных выделений сульфида ртути. Максимальное зафиксированное содержание ртути в таких участках 3,4%. Во всех случаях она сопровождается соответствующим количеством серы; самородная ртуть не отмечена. Установить принадлежность сульфида ртути к одной из его кристаллических модификаций или рентгеноаморфность не удалось из-за чрезвычайно малых размеров его выделений. В различных участках черных корочек отмечаются, кроме того, выделения сульфидов железа.





Фиг. 3. Сульфиды ртути из Алапельских источников.

1 - кристаллы на поверхности обломка окварцованного туфа, увел. 20; 2 - строение пленки порошковатой киновари под электронным микроскопом, целлюлозно-угольная реплика, увел. 8000; 3 - строение пленки метациннабарита под электронным микроскопом, целлюлозно-угольная реплика, увел. 15 000

Основная масса таких корочек сложена преимущественно гидроокислами марганца, иногда в смеси с гелем кремнезема. По данным рентгено-спектрального микроанализа, эти корочки содержат до 77% марганца и ~0,5% железа. Они слабо раскристаллизованы, на дебаеграмме установлены лишь основные линии пиролюзита.

Гель кремнезема встречается в основном в виде обособленных ступкообразных выделений. Изредка в них отмечаются мельчайшие точечные выделения киновари. Изучение под электронным микроскопом порошковатого геля позволило установить, что в нем преобладают глобулярные формы частиц, в единичных случаях отмечаются обломки мембранных трубок.

Вулкано-тектоническая структура Узон. Совсем недавно работами С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1970, 1971) здесь установлено современное образование сурьмяно-мышьяковой минерализации. Наиболее распространенными рудными минералами являются реальгар, аурипигмент и сульфиды железа, в подчиненном количестве - антимонит и другие сульфиды.

Рудные минералы кальдеры Узон обогащены ртутью. В проанализированных нами мономинеральных пробах реальгара, аурипигмента и

Таблица 2

Результаты рентгенометрического анализа метациннабарита из современных источников

Апалельские источники *		По Берри и Томпсону (Berry, Tompson, 1962)	
I	d	I	d
4	3,78		
4	3,36	10	3,39
		1/2	3,16
4	3,02		
		5	2,92
		2	2,87
2	2,50		
	2,30		
4	2,04	8	2,07
2	1,948	1/2	1,985
		7	1,759

\* Fe -излучение,  $D = 114$ ; аналитик А.С.Анисимова (ИГЕМ АН СССР).

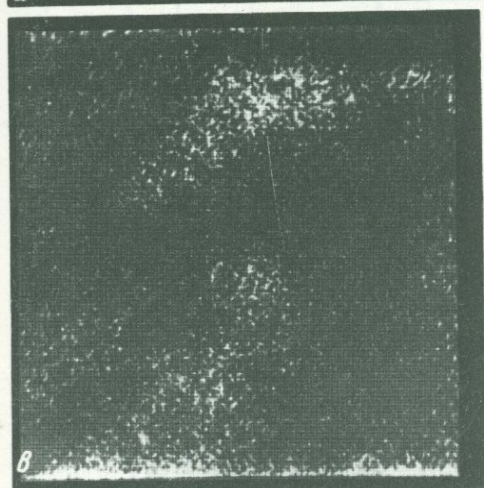
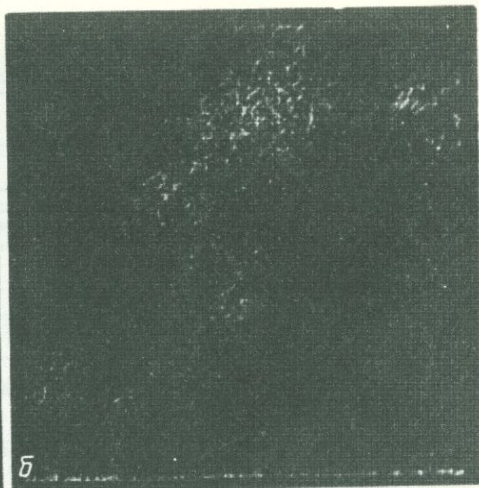
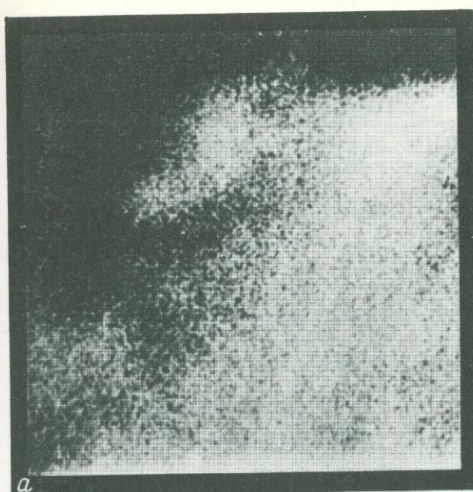
Примечание: Образец из Амеди, проанализированный Г.А.Сидоренко (ВИМС), оказался рентгеноаморфным.

сульфидов железа содержание ртути составляет сотые и десятые доли процента. С.И.Набоко и С.Ф.Главатских указывали на присутствие здесь киновари и метациннабарита, но нами они не встречены.

Антимонит, реальгар, аурипигмент и другие сульфиды, отмеченные здесь, часто ассоциируют с опалом.

Антимонит образует тонкие налеты, представляющие собой спутанно-волокнистые или радиальнолучистые агрегаты. Иногда отмечаются более крупные иголки, до 4 мм. Дебаеграммы антимонита с двух участков - Фуморального озера и Восточного термального поля - приведены в табл. 3.

Двухуроточные источники. Отложение ртутьсодержащего пирита ( $Hg = 2\%$ ) в этих источниках является еще одним примером современного ртутного минералообразования в пределах Курило-Камчатской области. Пирит здесь выделяется в виде сферических и лепешковидных оолитов размером до 2-3 мм. Оолиты имеют концентрически зональное строение: чередующиеся зоны состоят из пирита и минералов кремнезема или только из скрытокристаллического пирита разной зернистости. В центре обычно находятся выделения других минералов, которые служили как бы "затравками". На фоне концентрически зонального строения оолитов наблюдаются пятна и радиальновытянутые выделения пирита,



Фиг. 4. Фотографии участка сканирования ртути содержащих марганцевых корочек из Аппалачских источников в рентгеновском излучении:

а -  $MnK_{\alpha_1}$       б -  $HgL_{\alpha_1}$

в -  $SK_{\alpha_1}$ ; 20 x 20 мк, поперечный срез корочки

которые напоминают образования сетчатых трещин. Ртуть здесь, очевидно, сконцентрировалась путем соосаждения при выпадении геля сульфида железа, а в дальнейшем при его раскристаллизации вошла в решетку пирита (Озерова, Бородаев и др., 1970).

Из современных источников США в нашем распоряжении были образцы из Стимбот-Спрингса в Неваде, Сульфур-Банка и Амеди в Калифорнии и Бойлинга в Айдахо.

Стимбот Спрингс. С этого рудопроявления были изучены гейзерит с включениями киновари, кремнистая порода с налетами метастибнита и порошокатый гель кремнезема с иголочками антимонита из источника № 24. Метациннабарит здесь не установлен.

Гейзерит сложен плотными чередующимися между собой разностями белого и желтоватого опала. Между опаловыми участками располагаются тончайшие прослойки и линзообразные обособления тонкодисперсного кварца. Отдельные участки кварцевых выделений окрашены в красно-

Таблица 3

Результаты рентгенометрического анализа антимонита  
из современных источников

Узон		Сульфур-Бэнк		ASTM	Berry, Tompson (1962)	Михеев (1957)	
Фумароль- ное озе- ро**	Восточ- ное тер- мальное поле**	Образец № 1**	Образец № 2*				
I	d	I	d	I	d	I	d
			5 8,302				
			3 6,710	16 7,99			
1	(5,63)		2 5,55	36 5,654	3 5,64	2 5,60	
			3 5,470				
2	5,05	1 5,08	2 5,01	57 5,052	4 5,07	3 5,076	
			8 4,817				
			2 4,659				1 4,558
			4 4,339				
			1 4,05				
1	(3,95)	1 3,962	1 3,962	28 3,987	2 4,00	2 3,933	
			6 3,767				
				29 3,632			
9	3,58	6 3,558	10 3,569	67 3,573	10 3,58	9 3,566	
			10 3,514	72 3,556			
		1 3,472		3 3,451	25 3,458		
		2 3,411					
1	3,371		3 (3,381)				
				18 3,178			
1	3,135		1 3,143	37 3,128	2 3,14	4 3,121	
10	3,04	10 3,053	9 3,061	95 3,053	2 3,06	9 3,045	
			9 2,990				
			1 2,975				
			1 2,874				

Таблица 3 (продолжение)

Узон		Сульфур-Бэнк		ASTM	Berry, Tompson (1962)	Михеев (1957)	
Фумароль- ное озе- ро**	Восточ- ное тер- мальное поле**	Образец № 1**	Образец № 2*				
I	d	I	d	I	d	I	d
8	2,766	9 2,772	9 2,766	9 2,728	100 2,764	3 2,76	9 2,757
1	2,684	5 2,679	3 2,685		52 2,680	1 2,67	6 2,670
		1 2,620	1 2,626				
4	2,531	4 2,542	8 2,521	8 2,479	46 2,525	4 2,52	4 2,598
			1 2,415	6 2,400	22 2,426	1 2,43	9 2,511
							3 2,427
		2 2,250		2 2,258	24 2,227	1 2,26	5 2,271
1	2,226		2 2,222		25 2,233	2 2,22	5 2,217
				4 2,210	7 2,202		
					6 2,185		
			2 (2,134)				
2	2,105	2 2,098	3 2,101	5 2,077	21 2,101	3 2,10	8 2,087
					12 2,088		
					10 1,992	1/2 1,994	
5	1,943	6 1,943	10 1,946	9 1,931	46 1,940	5 1,933	10 1,933
2	1,914	3 1,917	1 (1,923)	6 1,920	36 1,920		7 1,912
					9 1,885	1/2 1,881	
			1 (1,867)		9 1,871		
		1 (1,859)			5 1,858	1/2 1,852	2 1,854
					9 1,846		
			1 1,776			1/2 1,781	1 1,789
				1 1,746			
1	1,732	4 1,730	4 1,730	5 1,723	19 1,729	3 1,728	7 1,720
		6 1,693	7 1,695	8 1,685	34 1,6906	4 1,692	10 1,687
					8 1,6358	1/2 1,639	2 1,623
			1 1,554		10 1,5431	1 1,528	3 1,539

Таблица 3 (окончание)

Узон				Сульфур-Бэнк				ASTM		Berry, Tompson (1962)		Михеев (1957)	
Фумарольное озеро**		Восточное термальное поле**		Образец № 1**		Образец № 2*							
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
		2	1,526	1	1,528	2	1,526	16	1,5280			6	1,518
						2	1,485	5	1,4837	2	1,484	2	1,478
				1	1,452			5	1,4617				
				1	1,441			7	1,4441	2	1,445		
								5	1,4397			3	1,437
				1	1,406	2	1,394			1/2	1,402	3	1,394
										1/2	1,361	2	1,352
4	1,309	1	1,312	4	1,311	5	1,308			3	1,312	7	1,305
				1	1,294	3	1,291			1	1,293	1	1,287
		1	1,241	1	1,240	3	1,241						
												4	1,236
				2	1,204	3	1,202					3	1,197
						3	1,182					4	1,183
				2	1,170							2	1,167
				1	1,133	4	1,130					2	1,142
		1	1,109	2	1,111	3	1,111					5	1,108
				2	1,082	1	1,078					3	1,079
				1	1,067								
				2	1,051								
				1	1,037								

\* Fe - излучение, D = 57,3; аналитик Г.А.Сидоренко (ВИМС).

\*\* Fe - излучение, D = 57,3; аналитик Г.В.Басова (ИГЕМ АН СССР).

Примечание. Антимонит из отложений источника Стимбот, проанализированный Г.А.Сидоренко, оказался рентгеноаморфным.

вато-розовый и ярко-красный цвет. Под микроскопом в проходящем свете эти участки имеют равномернозернистое строение (средний размер зерен около 1 мк) и содержат обильные включения кристалликов киновари.

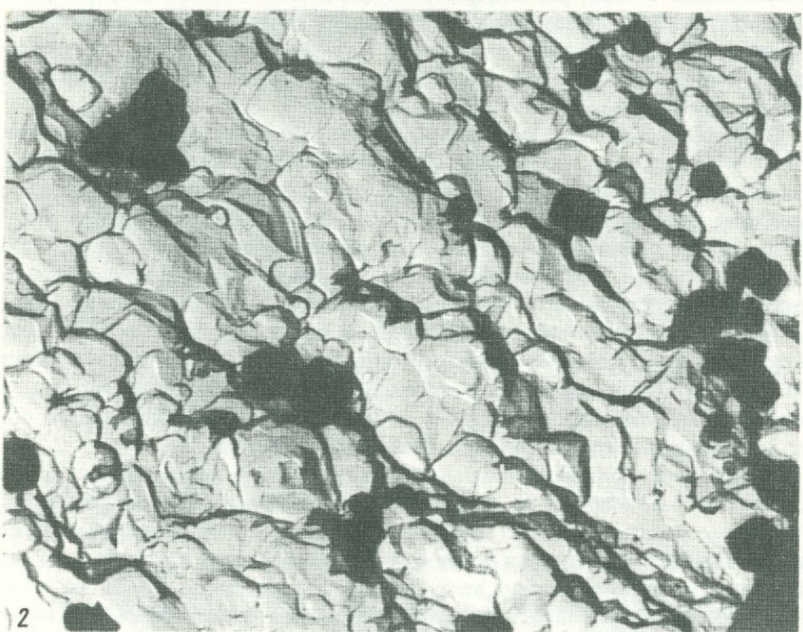
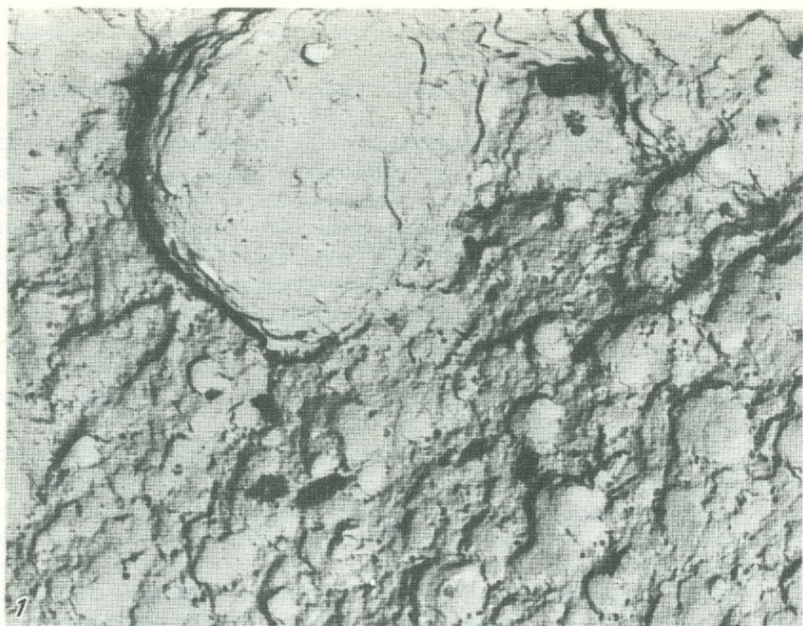
Исследование под электронным микроскопом опаловых и кварцевых зон позволило установить их строение. Опал характеризуется глобулярным и глобулярно-почковидным сложением. Размеры глобулей варьируют от 0,1 до 0,3 мк. Они плотно примыкают друг к другу и составляют основную массу, среди которой неравномерно распределены более крупные (от 1 до 3,5 мк) глобулярно-почковидные обособления (фиг. 5,1). Кварц представлен агрегатами неправильных зерен, размером от 0,8 до 1,2 мк. Киноварь, пигментирующая тонкозернистый кварц, представлена хорошо ограниченными кристалликами, более или менее равномерно распределенными в кварцевой массе (фиг. 5,2). Размеры кристаллов киновари варьируют от 0,08 до 1 мк.

Образец кремнистой породы покрыт тончайшей, в доли миллиметра, корочкой метастибнита неправильно-почковидного строения. Метастибнит установлен здесь впервые Беккером (Becker, 1888). Он плотный, землистый, имеет оранжево-красный и кирпично-красный цвет; Рентгеноаморфен. Изучение под электронным микроскопом показало, что метастибнит характеризуется микропочковидным строением, диаметр почек около 1-1,5 мк, поверхность их имеет неясно-чешуйчатую скульптуру. Вся масса микропочковидных агрегатов пронизана мельчайшими (0,03-0,04 мк) округлыми порами. Нередко на поверхности почковидных образований метастибнита наблюдаются скопления мельчайших игольчатых кристалликов антимонита (фиг. 6).

Порошковатый гель кремнезема из источника № 24 имеет своеобразную серую окраску, обусловленную многочисленными включениями кристаллов антимонита. Исследование под электронным микроскопом методом обволакивающих угольных реплик позволило изучить морфологические особенности частиц геля кремнезема и ассоциирующего с ним антимонита. Порошковатый гель кремнезема характеризуется однородно глобулярным строением. Размеры глобулей варьируют от 0,2 до 0,5 мк. Отдельные разобщенные глобулы редки; обычно они по несколько штук сливаются между собой (фиг. 7,1). В таких агрегатах наблюдаются фрагменты более плотных опаловидных корочек с характерным глобулярно-почковидным строением. Реже наблюдаются обломки мембранных трубок средним диаметром 0,1 мк.

Антимонит в порошковатом геле кремнезема представлен преимущественно тончайшими игольчатыми кристаллами, как одиночными, так и в виде сростков (фиг. 7,2). Размеры кристаллов варьируют в широких пределах; обычно они имеют 5-10 мк в длину и 0,1-0,4 мк в поперечном сечении; реже встречаются индивиды до 25-30 мк в длину и 2-3 мк в поперечнике. Антимонит образует также обильные включения в плотных опаловидных корочках  $\text{SiO}_2$ , тесно ассоциируя с кристаллами кальцита.

Сульфур-Бэнк. По данным Уайта и Роберсона, среди ртутных минералов здесь известны киноварь и в подчиненном количестве метацин-



Фиг. 5. Гейзерит с киноварью из источников Стимбот Спрингс, целлюлозно-угольные реплики, увел. 12 000

1 - микропчовидное строение опаловой зоны гейзерита,  
2 - скопление кристаллов киновари в кварцевых зонах гейзерита

Фиг. 6. Метастибнит из источников Стимбот Спрингс

Микропочковидные агрегаты с кристаллами антимонита на поверхности (черное — нерастворившиеся частицы антимонита). Целлюлозно-угольная реплика, увел. 12 000

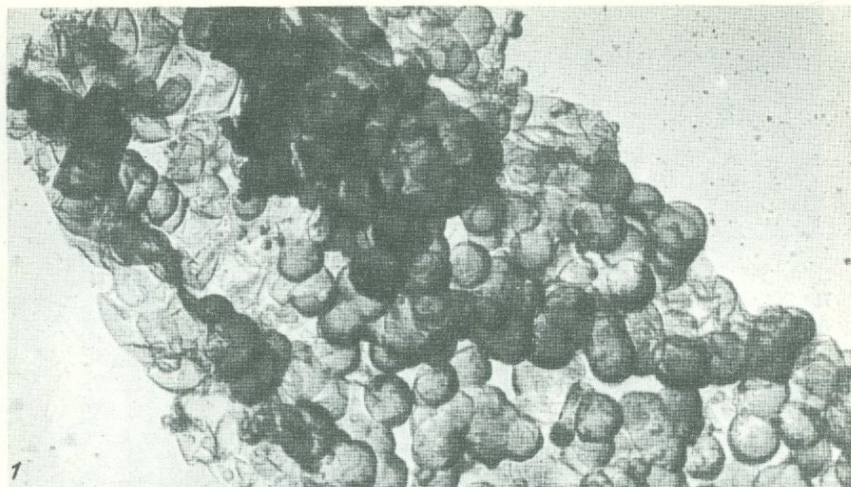


набарит. В тех случаях, когда удавалось наблюдать их совместное образование, метациннабарит оказывался более ранним.

В изученных нами образцах киноварь представлена в основном плотными, однородно-землистыми разностями. В отдельных участках землистые агрегаты киновари перекрываются более поздними образованиями опала, окрашенного в ярко-красный цвет, обусловленного обильными включениями киновари. Как правило, опаловые участки очень плотные, иногда стекловатые, но в отдельных случаях они постепенно переходят в порошковатые выделения розоватого цвета.

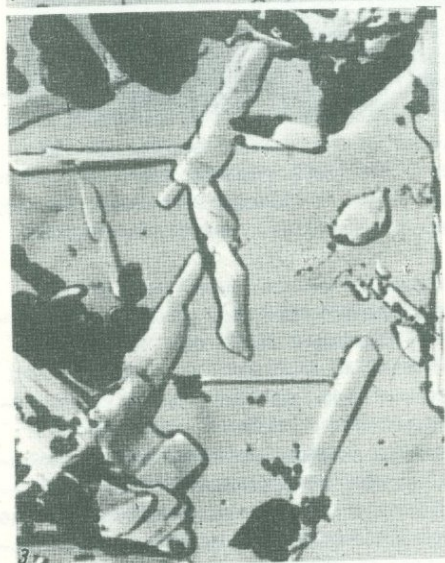
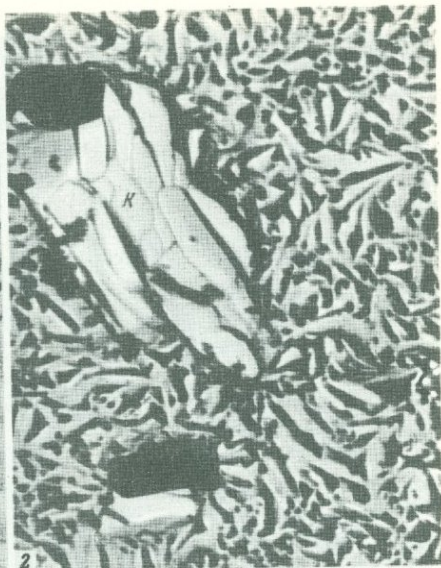
Изучение землистых образований под электронным микроскопом методом двухступенчатых целлюлозно-угольных и одноступенчатых угольных реплик показало, что они сложены кристаллическими частицами киновари размером от 0,5 до 3 мк; отдельные частицы достигают 5–6 мк в диаметре. Хорошо ограненные кристаллики относительно редки и представлены комбинацией двух ромбоэдров (фиг. 8,1); некоторые грани у них ступенчаты и корродированы, ребра и вершины в большинстве случаев округлены.

Плотные выделения красного опала имеют губчатое строение. Частицы кремнезема весьма причудливых очертаний, срастаясь между собой, образуют сложный каркас с громадным количеством пор, дости-



Фиг.7. Выделение антимонита в геле кремнезема, Стимбот Спрингс, угольные реплики:

1 - глобулярное строение вмещающего рыхлого геля кремнезема, увел. 14 500; 2 - неправильные сростки игольчатых кристаллов антимонита, увел. 10 000



Фиг. 8. Киноварь из тер-  
мальных источников Суль-  
фур-Бэнк

1 - корродированные  
ромбоэдрические кристаллы  
из плотных землистых об-  
разований, угольная репли-  
ка, увел. 9 000; 2 - включе-  
ния киновари (К) в губча-  
том каркасе опала, угольная  
реплика, увел. 9 000;  
3 - скелетные кристаллы  
киновари из порошковато-  
го опала, угольная реплика,  
увел. 9 000

гающих 30% от общего объема вещества. Поры имеют вид изогнутых и ветвящихся каналов, округлых в поперечном сечении, и неправильных очертаний – в тангенциальных срезах; диаметр пор обычно не превышает 0,15 мк. В губчатой массе опала наблюдаются вкрапленники кристалликов киновари, которые распределены крайне неравномерно (фиг. 8,2). Они представлены как единичными, аномально развитыми кристаллами (в среднем  $2 \times 0,5$  мк), так и их сростками (размером от  $3 \times 2$  до  $7 \times 4$  мк).

Рыхлые порошокватые разности опала состоят из частиц кремнезема, имеющих неправильно округлые очертания, изредка мембранные формы. Среди них наблюдаются разобщенные частицы киновари, представленные аномально развитыми ромбоэдрическими кристаллами удлиненной формы (до 3 мк в длину и 0,5 мк в поперечнике). Иногда подобные кристаллики образуют закономерные сростки с симметрией реберных скелетов (фиг. 8,3). В таких порошокватых разностях опала изредка отмечаются игольчатые кристаллики антимонита с характерной грубой продольной штриховкой на гранях (110) и (010). Размеры кристаллов антимонита от 5,5 до 7,5 мк в длину, при поперечном сечении соответственно в 0,2 и 0,5 мк.

Помимо отмеченных микровключений, киноварь и антимонит образуют макровыделения. В частности, на поверхности опализированных пород и в пустотах наблюдались выделения мелкокристаллической киновари. Иногда полости полностью выполнены радиальнолучистыми агрегатами или спутанноволокнистой массой тончайших игольчатых кристалликов антимонита; отчетливо видно многократное зарождение кристаллов (фиг. 9). В табл. 2 и 3 приведены дебаэграммы соответственно для описанных выше мелкокристаллической и землистой разновидностей киновари и для спутанноволокнистых и радиальнолучистых агрегатов антимонита.

Амеди. По данным Уайта, Диксона и Танелла, известно, что в этих источниках образуются обе природные модификации сульфида ртути-киноварь и метациннабарит. В тех случаях, когда они отлагаются совместно, киноварь предшествует метациннабариту.

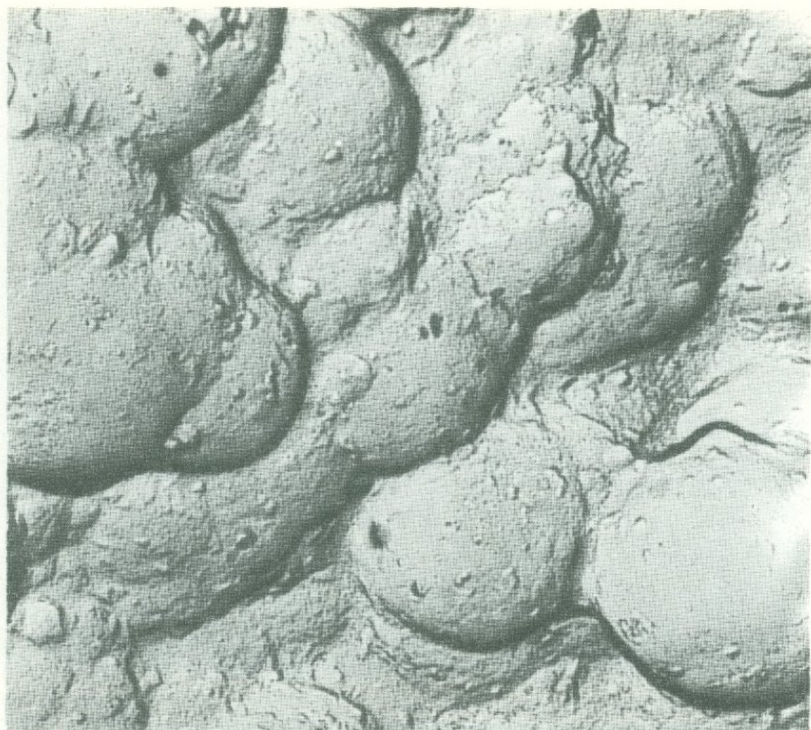
Здесь нам бы хотелось остановиться лишь на описании установленного нами рентгеноаморфного сульфида ртути (табл. 2, примечание). Этот сульфид является составной частью черной корочки, представленной гидроокислами марганца, покрывающей поверхность рыхлых цеолитизированных пород. Толщина такой корочки в изученном нами образце 0,3 мм. При помощи рентгеноспектрального микроанализатора установлено, что сульфид ртути выделяется на поверхности гидроокислов марганца в виде сыпи мельчайших выделений – 2–4 мк, а иногда 1 мк и менее; максимальное зафиксированное включение имеет размер  $15 \times 4$  мк. Изучение под электронным микроскопом показало, что этот сульфид ртути сложен микропочковидными агрегатами. Средний размер почек 2,5–3,5 мк, поверхность их относительно гладкая, с отдельными скоплениями плохо образованных кристалликов в 0,08–0,4 мк (фиг. 10), на поверхности агрегатов наблюдается обильная, очень тонкая (0,02 мк) пористость.



Фиг. 9. Антимонит из термальных источников Сульфур-Банк, представленный игольчатыми агрегатами на поверхности опализированных туфов, увел. 18

**Бойлинг.** В этих источниках, по данным американских исследователей, также известно образование двух модификаций сульфида ртути, и, подобно Амеди, отмечается та же последовательность их выделения: киноварь — метациннабарит.

В образцах, бывших в нашем распоряжении, ртуть отмечалась в двух минеральных формах: в виде киновари и металлической. Киноварь образует тонкие порошокатые пленки на марганцовистых черных корочках и иногда выполняет интерстиции среди новообразованных минералов (на фиг. 11, а-в видно, что она цементирует кристаллы кальцита). Дебаграмма порошокатой киновари из тонких пленок приведена в табл. 1 и свидетельствует о хорошей раскристаллизованности минерала. Металлическая ртуть ассоциирует с гидроокислами марганца и входит в состав тонких черных корочек, обволакивающих обломки пород. В этом случае она приурочена к внешним, поверхностным частям марганцовых выделений (фиг. 11, г, д.); так, при толщине марганцовистых зон 15–20 мк, ртуть обогащает верхние 5–7 мк. Распределение ее при этом крайне неравномерно, обычно это — включения 1,5–2 мк; иногда они сближаются и образуют вытянутые вдоль корочки пятнистые



Фиг. 10. Микропочковидные агрегаты аморфного сульфида ртути из источников Амеги. Целлюлозно-угольная реплика, увел. 12 000

"сгустки" - до 200 мк. Наиболее часто в таких выделениях зафиксированы содержания ртути в 4-6%; максимальное - 20%; сера при этом отсутствует. Кроме марганца, в этих участках обычно отмечаются десятые доли процента железа. Такие тонкие включения самородной ртути в марганцевых корочках стало возможно выявить лишь благодаря использованию рентгено-спектрального микроанализа с электронным зондом.

Выше было указано, что в источниках Апапель и Амеги вокруг обломков пород образуются аналогичные черные корочки гидроокислов марганца со ртутью, но там это - сульфидная форма ртутных выделений, а в изученных образцах из источников Бойлинг - металлическая.

Пухи-Пухи, Новая Зеландия. Киноварь здесь приурочена к отложениям кремнистых туфов, очевидно позднеплиоценового возраста (Уайт, 1958). Эти образования не связаны непосредственно с современными термальными источниками, но находятся в районе их проявления (в

35 км от горячих источников Охайвай); они сопоставимы с более древними образованиями источников Стимбот-Спрингс.

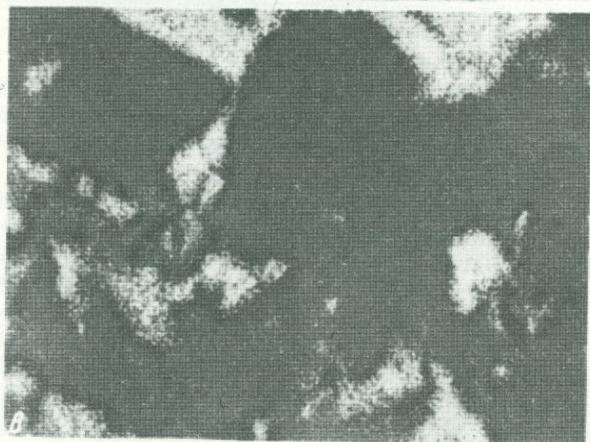
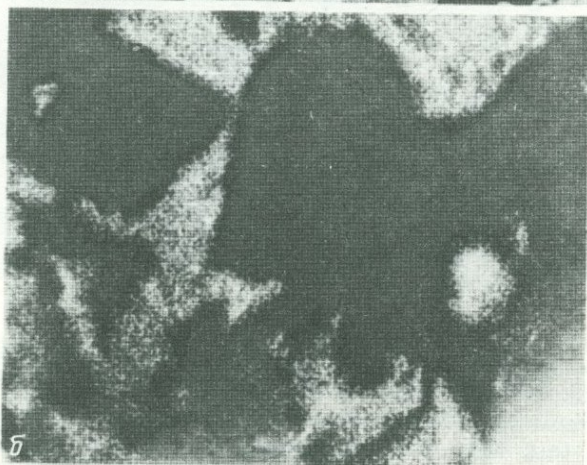
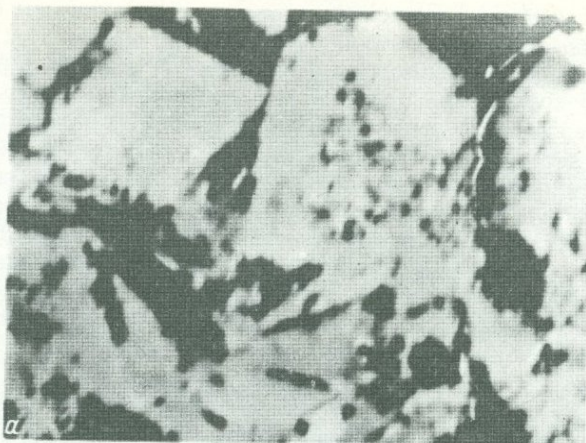
Имеющийся в нашем распоряжении образец плотного гейзерита с характерной колломорфной текстурой сложен опалом и тонкозернистым кварцем, многократно переслаивающимися между собой. Отдельные зоны, преимущественно кварцевые, имеют ярко-красный цвет; эта окраска обусловлена обильными включениями мельчайших кристалликов киновари. На границе опала и тонкозернистого кварца иногда отмечаются тончайшие щелевидные полости с мелкими кристаллами кварца.

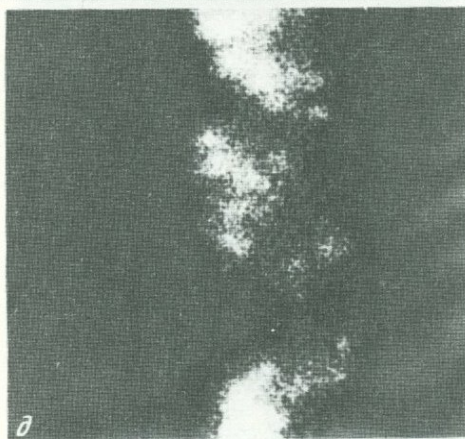
При изучении под электронным микроскопом установлено следующее. На сколах, параллельных слоистости, опал имеет нечетко выраженное микропочковидное строение с морщинистой и струйчатой скульптурой поверхности асимметричных почек. На поперечных сколах наблюдается характерный раковистый излом.

Киноварь отмечается как в опаловых, так и в кварцевых зонах. В опале она образует обособления однороднозернистых агрегатов неправильной формы (фиг. 12,1). Размеры зерен не превышают 0,4–0,5 мк. В кварцевых зонах она распределяется более равномерно и имеет хорошую огранку; визуально отмечаются комбинации двух ромбоэдров. Размеры кристалликов киновари из кварцевых зон широко варьируют — от 0,1 до 0,5 мк. В мельчайших полостях кварцевых зон нередко наблюдаются микродрозы кристалликов киновари. Кристаллы хорошо огранены и представлены, как правило, комбинацией двух ромбоэдров, один из которых всегда имеет подчиненное развитие (фиг. 12,2). Они несколько крупнее, чем описанные выше, — от 0,5 до 2–2,5 мк. Дебаеграмма их приведена в табл. 1.

Изложенные данные свидетельствуют о том, что новообразованные кристаллические разновидности сульфидов ртути и сурьмы из современных гидротерм по рентгеновским характеристикам не отличаются от эталонных (см. табл. 1–3). Мы хотим это особо подчеркнуть, так как некоторые исследователи полагают, что новообразованные минералы могут закономерно отличаться от эталонных по интенсивности и величинам межплоскостных расстояний.

Установлено влияние элементов-примесей на формирование различных морфологических типов кристаллов киновари. Так, основные формы кристаллов киновари из сольфатар вулкана Менделеева и Апапельских источников различны, хотя условия их образования очень близки: в обоих случаях отложение киновари происходит в поверхностных условиях, среди вулканогенных пород, из растворов с температурой около 100°С. Таким образом, факторы, которые обычно привлекают для объяснения появления кристаллов различного габитуса: состав вмещающих пород, глубина образования минералов, температура рудоносных растворов — здесь сходны. В то же время состав элементов-примесей заметно различается: в киновари Апапельских источников обычно отмечаются железо и цинк (0,4–1,9%) и не обнаружен селен (при чувствительности анализа 0,08%), а на вулкане Менделеева железо и





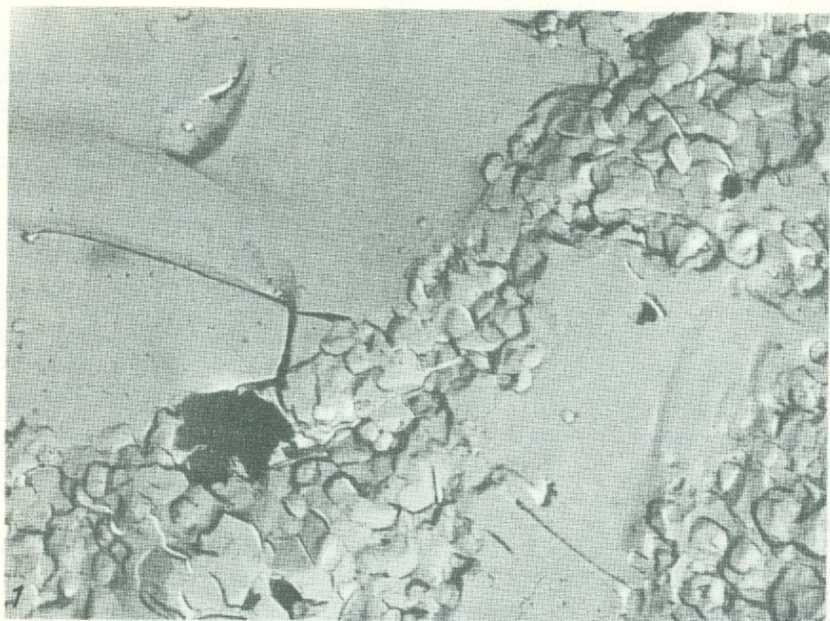
Фиг. 11. Фотографии участков сканирования ртутьсодержащих минералов из источников Бойлинг

а - киноварь в токе поглощенных электронов (кальцит - белое, киноварь - черное) и в рентгеновском излучении:

б -  $HgL_{\alpha_1}$ ; в -  $SK_{\alpha_1}$ , 100 x 100 мк; ртутьсодержащие марганцевые корочки в рентгеновском излучении: г -  $HgL_{\alpha_1}$ ; д -  $MnK_{\alpha_1}$ ; поперечный срез корочки, 50 x 100 мк

цинк установлены лишь в сотых долях процента, тогда как содержание селена в среднем 0,5% в отдельных же участках зерен оно возрастает до 2%. Отсюда очевидна важная роль элементов-примесей на образование различных морфологических типов кристаллов киновари.

Касаясь условий рудоотложения, следует указать, что в ряде случаев заметно участие коллоидных растворов в формировании современной ртутно-сурьмяной минерализации. Выше было показано, что агрегаты киновари, метациннабарита, антимонита и метастибнита в термальных источниках тесно ассоциируют с гелями или метаколлоидными формами кремнезема (Сульфур-Бэнк, Стимбот-Спрингс, Пухи-Пухи, Алапель, вулкан Менделеева и др.). Скелетные формы кристаллов киновари в порошковых разностях опала из Сульфур-Бэнка также свидетельствуют о кристаллизации киновари в вязких средах. Следует особо отметить факт рентгеноаморфности черного сульфида ртути из источников Амеди и метастибнита из источников Стимбот-Спрингс. Об их коллоидной природе свидетельствует также морфология частиц, выявленная под электронным микроскопом; кроме того, можно видеть, как



Фиг. 12. Выделения киноварита в гейзерите из источника Пухи-Пухи, целлюлозно-угольная реплика, увел. 12 000

1 - неправильные выделения зернистых агрегатов в опаловой зоне гейзерита; 2 - ромбоэдрические кристаллы в микропорах гейзерита

метастибнит, представляющий по существу гель сульфида сурьмы, при раскristализации переходит в антимонит. В некоторых случаях киноварь и метациннабарит (Апальские источники) несут отчетливые признаки их коллоидного происхождения, выражающиеся в высокой степени дисперсности частиц, слагающих агрегаты, и в особенностях морфологии этих частиц (округлые формы) и агрегатов (глобулярно-почковидные и ультрамикрочковидные образования). Коллоидное рудообразование отмечено нами и при формировании молодой ртутно-колчеданной залежи вулкана Менделеева, когда на фоне общего метасоматического процесса происходило локальное замещение и отложение минеральных агрегатов из высококонцентрированных растворов и коллоидных систем. Присутствие здесь студенистого геля кремнекислоты, суспензий сульфидов железа и современное отложение нитевидного кристобалита подтверждает это положение. Для вулкана Менделеева, кроме того, показано (Лебедев, 1970), что в изолированных полостях на одном из сольфатарных полей концентрация металлов в растворе резко повышена и составляет для сурьмы 3, свинца 3 и цинка 10 мг/л раствора (ртуть не анализировалась); на стенках этих полостей в значительных количествах наблюдались кристаллы киновари, антимонита, марказита и галенита. Но несмотря на безусловные доказательства участия коллоидов в рудообразовании на вулкане Менделеева, однозначные факты, свидетельствующие об отложении собственно сульфидов ртути и сурьмы в виде гелей, здесь отсутствуют.

Из коллоидных растворов, безусловно, происходило образование оолитов ртутьсодержащего пирита Двухюрточных источников.

Очевидно, роль коллоидных растворов в современном ртутно-сурьмяном рудообразовании может быть заметной лишь на стадии отложения руд, а в общем балансе переноса они, по-видимому, имеют подчиненное значение. О локальном возникновении коллоидных растворов в формировании ртутно-сурьмяных месторождений писали многие исследователи, занимающиеся изучением руд этих месторождений: В.И. Смирнов (1947), П.В. Бабкин (1964), В.И. Васильев (1962, 1970), В.И. Сотников (1962) и др.

Выше при описании сульфидов ртути из современных источников указывалось, что их отложение происходит в виде двух модификаций: киновари ( $\alpha = \text{HgS}$ ) и метациннабарита ( $\beta = \text{HgS}$ ). Причина образования той или иной модификации обсуждалась многими исследователями. Сначала ее видели в том, что киноварь образуется из щелочных, а метациннабарит — только из кислых растворов; потом экспериментально было показано, что это предположение несостоятельно (Пиотровский, 1958); этому противоречат также данные по современному образованию сульфидов ртути. Кроме того, различные исследователи экспериментально изучали температуру полиморфного  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения сульфида ртути; она оказалась различной у разных исследователей: от 335 до 386°C — по данным Куртис и Ринз (Біленький, Савицький, 1965), что, вероятно, связано с использованием материалов сравнительно невысокой чистоты. Известно, что примеси существенно понижают температуру перехода: железо — до 305, а цинк — до 240°C. Но как указывают

Б.Ф.Биленький и И.В.Савицкий, метод исследования температуры перехода ранее не всегда был удовлетворительным. Для ее определения они применили оптический метод, поскольку значения оптических энергий активации киновари и метациннабарита существенно различны. Они исследовали спектры диффузного отражения тонкозернистых сростков искусственной киновари при температурах от 17 до 357°С и установили, что при температуре 357°С край фундаментального поглощения для  $\alpha$ -модификации исчезает, а в длинноволновой области появляется край, соответствующий  $\beta$ -модификации; слабый дополнительный край поглощения в области 0,6 мк, очевидно, объясняется незначительным остаточным количеством киновари, не успевшей превратиться в метациннабарит. При охлаждении образца, нагретого до 357°С, край поглощения сдвигается в длинноволновую область, что подтверждает факт  $\alpha$ - $\beta$ -перехода.

Эти исследования уточнили температуру превращения, но они не применимы для объяснения причины образования метациннабарита в природе, поскольку ртутное рудообразование происходит при более низких температурах, а в современных источниках, где он часто встречается, температура ниже 100°С.

В связи с этим необходимо упомянуть интересную работу Диксона и Таннела (Dickson, Tunell, 1959) по выяснению причин сохранения метациннабарита, который, как известно, является метастабильной модификацией сульфида ртути и в условиях опыта со временем переходит в энергетически более выгодную модификацию - киноварь. Диксон и Танелл показали экспериментально, что примеси железа, цинка и селена замедляют переход метациннабарита в киноварь; они считают, что для этого необходимы весьма малые количества железа или цинка: < 0,3%. Действительно, природные образцы метациннабарита содержат по крайней мере один, а то и два из трех указанных элементов; в то же время несколько образцов киновари, проанализированных ими, были более стерильны и содержали < 0,1% нелетучих примесей.

Накопленный к настоящему времени аналитический материал по ртутным месторождениям однозначно показывает, что наличие примесей цинка, железа и селена не является прерогативой метациннабарита. Киноварь также часто содержит примеси цинка и железа, которые составляют сотые и десятые доли процента и достигают, по крайней мере 1%. Известно также присутствие селена в природных образцах киновари (до 2,65%). Такой же состав элементов-примесей фиксируется и в киновари современных источников (табл.4). Довольно обычны здесь железо и цинк (десятые доли процента), но распределены они крайне неравномерно (см., например, распределение этих элементов в киновари Апапельских источников, приведенное на фиг.13), а в киновари вулкана Менделеева, где эти элементы находятся в пониженных количествах (сотые доли процента), отмечается повышенное содержание третьего элемента - селена: его среднее значение 0,5% при разбросе значений от 0,1 до 2%; сера и селен здесь изоморфно замещают друг друга (фиг.14). Для всех изученных нами случаев можно однозначно утверждать, что примеси не являются унаследован-

Таблица 4

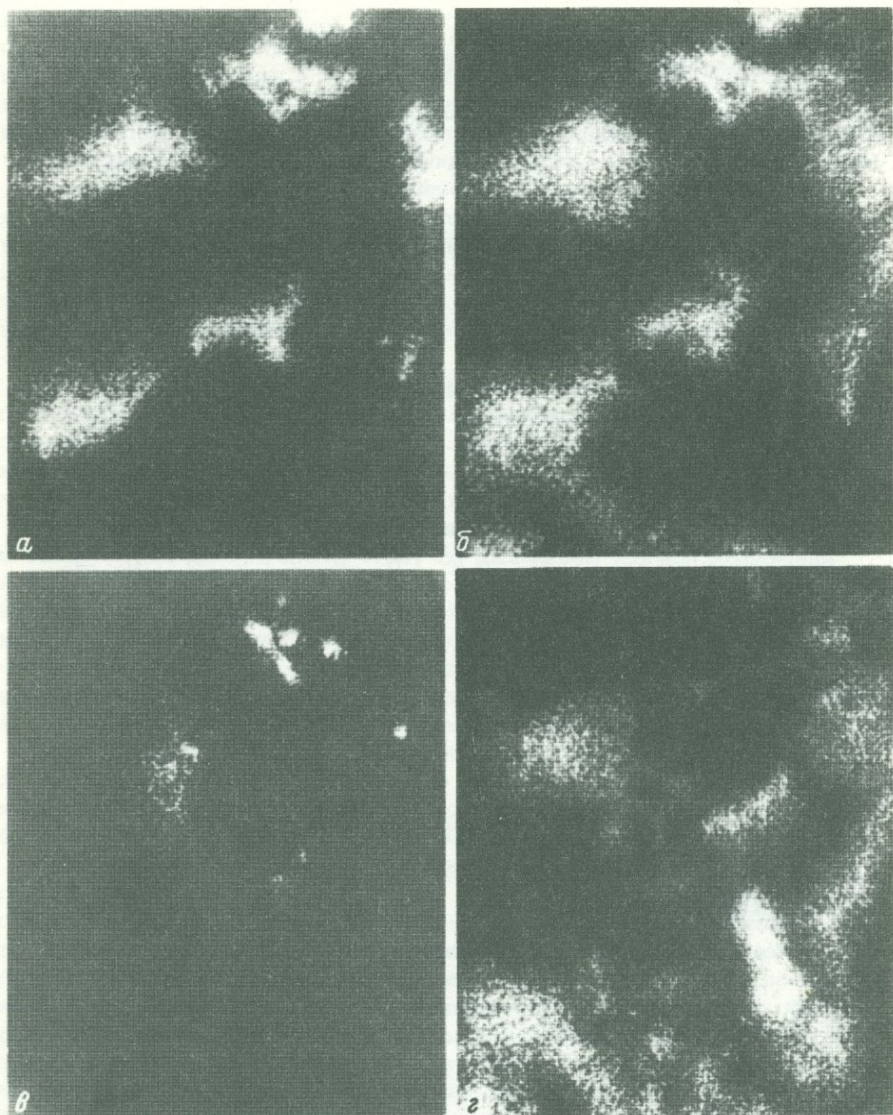
Содержание элементов-примесей в сульфидах ртути из современных источников (в %)

Современные гидротермальные системы	Минерал	Fe	Zn	Mn	Se
Вулкан Менделеева	Киноварь	0,07	0,04	0,07	0,1-2 (валовое 0,5)*
Апальские источники	"	0,4	1,4		Не обн.
		0,5	0,5		Не обн.
		1,9	0,4	0,4	Не обн.
Сульфур-Бэнк	"	Не обн.	Не обн. 0,14	Не обн.	0,00003*
Амеди	Аморфный сульфид ртути	0,3	Не обн.		Не обн.
		0,4	0,2		"
		0,5	0,4		"
Бойлинг	Киноварь	0,2	Не обн.		"
		0,2	0,1		"
			0,1		"
Пухи-Пухи	"	Не обн.	Не обн.	Не обн.	"

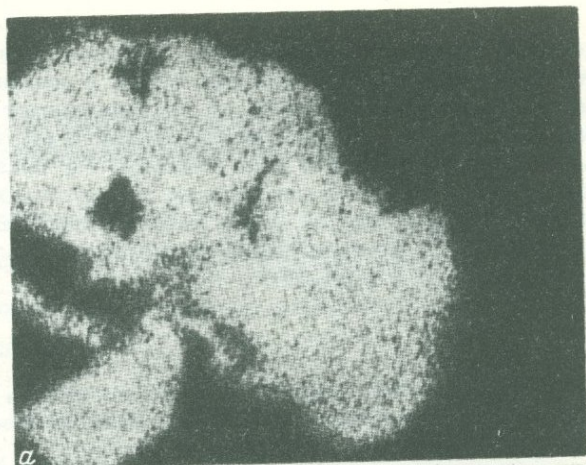
\* Химическое определение.

Примечание: Определения выполнены рентгено-спектральным микроанализом с электронным зондом; чувствительность определения железа в исследуемых образцах 0,05, цинка 0,07, марганца 0,04, селена 0,08-0,09%.

ными вследствие преобразования метациннабарита в киноварь, так как изученная киноварь была по происхождению первичной; они не связаны также с включениями других минералов, поскольку для рентгено-спектрального анализа выбирали мономинеральные участки, даже в случае тонкого пропитывания киноварью опала и халцедона из Пухи-Пухи. Очевидно, одними только примесями элементов далеко не всегда можно объяснить образование различных модификаций сульфида ртути, но они способствуют сохранению метациннабарита.



Фиг.13. Фотографии участка сканирования (100x100 мк) киновари Апапельских источников в рентгеновском излучении  
а - ртуть; б - сера; в - цинк; г - железо



Фиг. 14. Фотографии участка сканирования (100 x 100 мк) киновари с вулкана Менделеева в рентгеновском излучении  
а - ртуть; б - селен;  
в - сера

В этом плане заслуживают внимания исследования А.Г. Миколайчука, который показал, что температура фазового превращения сульфида ртути существенно различается для пленок и массивных образцов. В частности, для слоя в 1500–2000 Å она составляет 80°C; эти величины близки к таковым в условиях современного ртутного минералообразования. Не распространяя этот механизм как обязательный на образование метациннабарита и киновари во всех ртутных месторождениях, можно предположить, что он может быть определяющим в условиях поверхностного минералообразования, аналогичного тому, которое мы наблюдали в современных источниках.

О происхождении гидротермальных растворов, участвующих в современном ртутно-сурьмяном рудообразовании

Остановимся подробнее на характеристике современных гидротерм Курило-Камчатской вулканической области, которые отлагают в настоящее время ртутную и сурьмяную минерализацию.

Среди них есть такие, которые непосредственно не связаны с вулканизмом. К ним относятся Апапельские и Двуххюрточные источники на Камчатке. Они представляют собой типичные азотные термы; их характерные черты: малая минерализация, хлоридно-натриевый состав при высоком содержании  $\text{SiO}_2$ , газирование азотом, слабощелочная реакция. Подобные воды исключительно широко распространены на земном шаре. Обычно считается, что формирование их связано с глубокой циркуляцией атмосферных вод и взаимодействием с вмещающими породами.

Результаты изучения изотопного состава серы в этих водах согласуются с таким предположением. Так, сульфатная сера в азотных термах Северного Тянь-Шаня, где неизвестны проявления молодого вулканизма, имела значения  $\delta\text{S}^{34}$  около +10‰. Аналогичный изотопный состав серы обнаружен в сульфате вод Апапельских (+11,7‰) и Двуххюрточных источников (+12,0 и +12,5‰) (табл.5). Подобный изотопный состав сульфатной серы обычно свойствен водам грунтового стока. Происхождение сульфатной серы с таким изотопным составом легко объяснить окислением рассеянной в породах сульфидной серы ( $\delta\text{S}^{34}$  от +4 до +6‰) и последующим утяжелением серы при частичном восстановлении сульфата. Признаки такого восстановления в азотных термах всегда проявляются в виде "следовых" количеств сероводорода. Содержание сероводорода в воде Апапельских и Двуххюрточных источников слишком мало, чтобы препятствовать выносу растворенной ртути. Связывание ее на выходе источников вызвано дополнительной генерацией  $\text{H}_2\text{S}$  в самом грифоне. Это четко видно по особенностям отложения и изотопному составу сульфидной серы. В грифоне Апапельских источников киноварь иногда образуется на колониях водорослей. Изотопный состав серы в киновари равен – 9,6‰. Разница в 20‰ между составом сульфатной и сульфидной серы соответствует разделению при

Таблица 5

Изотопный состав серы в некоторых термопроявлениях  
и месторождениях Курило-Камчатской вулканической зоны  
и Калифорнии

Термопроявления	Соединения	$\delta S^{34}$ , ‰
Курило - Камчатская вулканическая область		
<u>I. Современные источники</u>		
Апальские источники	HgS	-9,6
То же	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+11,7
Двухгорочные источники		
грифон 2	FeS <sub>2</sub>	-41,1
" 2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+12,0
" 1	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+12,5
Вулкан Менделеева - Горячий пляж		
Горячий пляж, выход пара	H <sub>2</sub> S	-0,3
источник 2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+28,6
источник 1	То же	+17,0
буровая скважина 5		
I водоносный горизонт	"	+17,9*
II водоносный горизонт	"	+19,1**
скважина 7, глубина 422 м	CaSO <sub>4</sub>	+18,3**
Источники кислых сульфатных вод*		
Нижне-Менделеевский	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+10,4+ +11,8
	Сульфатная сера ярозитов	+11,6
Нижне-Докторские	То же	+14,1
Верхне-Докторские	Сульфатная сера ярозитов	+17,4
То же		+18,0
Вулкан Менделеева; сольфатарные поля		
	H <sub>2</sub> S	+1,2
То же	S <sup>0</sup>	+1,2
"	S <sup>0</sup>	+5,4
"	FeS <sub>2</sub> (4)	-2,4+ +1,2
"	HgS	-2,4

Таблица 5 (окончание)

Термопроявления	Соединения	$\delta S^{34}$ , ‰
Вулкан Менделеева; сольфатарные поля	$BaSO_4$	+5,2
То же	$SO_4^{2-}$	-1,6
"	Алунит	+22,3
Вулкан Узон; кальдера	$H_2S(4)$	-1,6 + +3,0
То же	$S^0$	-3,3
"	$S^0$	+1,3
"	$FeS_2(7)$	-6,1 + +1,1
"	AsS	+1,1
"	$As_2S_3$	-1,2
"	$SO_4^{2-}$ (выцветы на поверхности)	-2,5
термальные озера	$SO_4^{2-}(3)$	0,0 + +5,6
источники щелочных хлоридно-натриевых вод	$SO_4^{2-}$	+20,5
<b>II. Месторождения</b>		
Чемпуринская площадь	HgS	+2,9
	$Sb_2S_3$	-5,6
	AsS	+3,9
	$FeS_2$	+3,2
	Алунит	+21,1
Калифорния		
<b>I. Современные источники</b>		
Сульфур-Бэнк	HgS	-2,3
	HgS	-1,9
	$Sb_2S_3$	-4,8
<b>II. Месторождения</b>		
Нью-Альмаден	HgS	- 6,0
Риид	То же	+0,5
Нью-Идрия	"	+3,7
То же	"	+1,6

\* Образцы предоставлены А.В.Зотовым.

\*\* Образцы предоставлены В.М.Дуничевым.

Примечание. В скобках - число изученных проб.

одноактном процессе восстановления сульфата. По-видимому, образование сульфидной серы происходит за счет бактериального восстановления сульфата при помощи органических веществ. Грифоны изобилуют остатками растительности, а в самих растворах обнаружено высокое содержание органического вещества (72 мг/л). Интенсивность процесса восстановления сульфата невелика, но локального повышения концентрации  $H_2S$  оказывается достаточно, чтобы связать часть растворенной ртути. Увереннее о приповерхностном образовании сульфидной серы можно говорить, имея в виду серу Двухюрточных источников. Изотопный состав пиритной серы здесь равен - 41,3%. Столь легкая сера может возникнуть лишь при циклическом участии ее в окислительно-восстановительных процессах. Вероятно, в грифоне источника существуют условия, когда часть сульфидной серы окисляется и образующийся "легкий" сульфат участвует в повторном цикле восстановления.

На вулкане Менделеева и в кальдере Узон сульфидная минерализация проявляется в непосредственной связи с современным вулканизмом. Однако и в этих случаях характер такой связи часто затушевывается поверхностными явлениями. Особенно ярко участие поверхностных океанических вод проявляется в гидротермальной системе вулкана Менделеева. Здесь, у подножья вулкана, на протяжении нескольких сотен метров вдоль береговой линии Горячего пляжа, выходят минерализованные термальные хлоридно-натриевые воды. В глубоких скважинах минерализация вод доходит до 28 г/л и по отношению хлора и натрия в точности отвечает составу океанической воды. Изотопный состав сульфатной серы минерализованных термальных вод также в точности соответствует составу сульфатной серы океанической воды (см. табл. 5). В верхних горизонтах и в естественных выходах термальных вод минерализация ниже; однако соотношения общей минерализации и содержания хлора и натрия остаются постоянными, что служит убедительным доводом в пользу участия океанических вод в питании гидротермальной системы Горячего пляжа. Подобные же случаи описаны для Исландии (Barth, 1950), Японии (Kikkawa, Shiga, 1966) и многих других районов мира (Ткаченко, Кононов, 1968; Павлов, 1968).

Сульфатная сера в воде одного из источников, выходящего среди песчаных наносов Горячего пляжа, имела изотопный состав +17,0%, в точности равный изотопному составу серы океанического сульфата вблизи побережья острова (+18%).

В другом источнике, выходящем из трещины в дацитово-экструзии, сера сульфата оказалась более тяжелой (+28,6%). Столь тяжелый ее изотопный состав легко объясняется морским происхождением сульфата термальных вод и последующим ее утяжелением за счет высокотемпературного восстановления в присутствии водорода или других восстановителей. Скорость высокотемпературного восстановления становится вполне ощутимой уже при температуре около 200°C (Малинин, Хитаров, 1969). К выводу о сульфатном источнике сульфидной серы в термальных водах вулканических районов пришли А.М. Овчинников (1961), А.И. Германов (1961), В.В. Иванов (1961). При восстановлении сульфатов сера  $H_2S$  относительно обогащается легким изотопом.

В интервале температур 100–200°C степень обогащения может достигать 20%. Поэтому изотопный состав серы сероводорода в термальных водах Горячего пляжа (~0‰) указывает на правильность предположения о первично-морском сульфатном источнике сульфидной серы.

Бассейн развития хлоридно-натриевых щелочных терм Горячего пляжа обрамляется выходами кислых источников по склонам вулкана Менделеева, а в кальдере вулкана наблюдаются уже типичные сольфатарные поля. Подобные соотношения весьма широко распространены в районах активного вулканизма. Все многообразие химических типов вулканогенных вод легко объясняется явлениями испарения, дегазации и повторной конденсацией глубинных подземных вод, которые смешиваются вблизи поверхности с водами грунтового стока и подвергаются окисляющему воздействию атмосферного кислорода. В этом случае естественно ожидать, что изотопный состав серы  $H_2S$  в паровых струях будет сходен с составом сероводородной серы питающих их глубинных вод; это действительно устанавливается для многих обследованных районов. В частности, изотопный состав сульфидной серы из сольфатарных образований и колчеданной залежи вулкана Менделеева равен (в пределах ошибки измерения) составу серы сероводорода в водах Горячего пляжа ( $\delta S^{34} \sim 0‰$ ).

Что касается сульфатной серы, то происхождение ее во вторично нагретых водах может быть двояким. Большая часть сульфата, по видимому, образуется за счет окисления сульфидной серы, и тогда ее изотопный состав остается неизменным. Таково происхождение сульфатной серы барита и  $SO_4^{2-}$  в воде грязевых котлов в пределах сольфатарных полей вулкана Менделеева ( $\delta S^{34} \sim 0‰$ ). Другая часть может возникать за счет сульфата при подсосе глубинных подземных вод хлоридно-натриевого состава, аналогичных водам Горячего пляжа, или при поступлении  $SO_2$ , образовавшегося при разложении сульфата вод, и последующего его окисления. Подмешивание такой глубинной окисленной серы приводит к утяжелению изотопного состава сульфатов в вулканических термах поверхностного происхождения. Это хорошо видно на примере кислых сульфатных терм вулкана Менделеева, где изотопный состав серы изменяется от +11,6 до +18‰.

Таким образом, на примере вулкана Менделеева хорошо видна гидродинамическая роль вулканического аппарата (Овчинников, 1961). Действующий вулкан выносит на земную поверхность с фумарольными газами огромные количества водяного пара, образование которого связано с тепловым воздействием вулканического очага на водонасыщенные породы земной коры. Компенсация этой убыли должна осуществляться за счет постоянного подтока к вулканическому очагу тепла новых порций подземных вод из окружающих пород. В результате вулкан работает как локальный очаг разгрузки, вовлекая в движение как воды грунтового стока, так и в большей степени глубинные подземные воды. Естественно, что в зоне активного теплового воздействия магматической камеры происходит метаморфизация солевого состава подземных вод и в частности разложение хлоридов (с образованием  $HCl$ ), и сульфатов (с образованием  $SO_2$  и  $SO_3$ ). Часть сульфата восстанавливается

до  $H_2S$ , и именно этот сероводород, по-видимому, участвует в отложении сульфидов железа и ртути в постройке вулкана Менделеева.

Результаты изучения изотопного состава серы в кальдере вулкана Узон (В.И.Виноградов, С.И.Набоко) дают картину, в общем сходную с наблюдаемой на вулкане Менделеева (см.табл.5). Изотопный состав сульфидной серы здесь близок к нулевому значению. Такой же или близкий состав имеет сера вторичных сульфатов, а также сульфатная сера в термальных озерах. По-видимому, ее большая часть обязана окислению сероводорода, и только в одном источнике изотопный состав сульфатной серы оказался равным +20%. Если эта цифра отражает изотопный состав сульфатной серы глубинных подземных вод хлоридно-натриевого состава, то можно говорить о заимствовании их из водонасыщенных пород земной коры. Существование реликтовых вод в породах обширной тектонической депрессии, в пределах которой расположен вулкан Узон, вполне вероятно, хотя этот вопрос требует специального изучения. В этом случае "нулевое" значение изотопного состава сульфидной серы отвечает одноактному процессу восстановления сульфата. В ряде случаев, по-видимому, образование сульфидной серы происходит вследствие бактериального восстановления сульфатов при участии органического вещества. Таково, очевидно, происхождение иголок антимонита на остатках растительности и обомках древесины. В этом же плане заслуживают внимания данные Н.С.Бескровного, Г.Л.Берсон и др. (1971) о приуроченности значительных скоплений нефти к сульфидоносным породам на современных термальных полях Узона.

В районе действия некоторых термальных источников Курило-Камчатской вулканической зоны, отлагающих в настоящее время сульфиды ртути, сурьмы и других металлов, известны молодые месторождения этих металлов. Например, в районе Апапельских источников находятся месторождения Чемпуринской площади - в районе гор Чемпуры и Огонсинглы. Они приурочены к зоне Центрально-Камчатского глубинного разлома. Возраст их четвертичный, может быть даже верхнеплиоценовый. По изотопному составу серы между рудопроявлениями Чемпуринской площади и гидротермальными системами вулкана Менделеева - Горячего пляжа и кальдеры Узон наблюдаются черты сходства, в частности, по-видимому, во всех случаях в рудообразовании принимала участие сульфатная сера, близкая по составу сере океанического сульфата. Такой состав серы зафиксирован в алуните Чемпуринской площади, подобно тому, как это отмечалось в алуните вулкана Менделеева, в сульфатной сере вод Горячего пляжа и Узона. Все это свидетельствует об определенном генетическом родстве всех этих рудопроявлений. По-видимому, сульфат-ион во всех этих случаях имеет первично-океаническое происхождение и заимствуется из современных или реликтовых морских вод. Изучение изотопного состава сульфидной серы дает основание предполагать, что во всех рассмотренных примерах при образовании киновари, антимонита, реальгара, аурипигмента и других сульфидов сероводород имеет независимое "местное" происхождение. Появление его под влиянием тех или иных процессов в составе металлоносных терм приводит к выпадению сульфидов.

В незначительном объеме, буквально в единичных образцах, был изучен изотопный состав серы в сульфидах современных источников Сульфур-Бэнк, он приведен в табл. 5. Кроме того, в эту таблицу включены результаты изотопного анализа сульфидной серы по отдельным ртутным месторождениям Калифорнии. Эти месторождения, молодые по возрасту, приурочены к той же системе глубинных разломов, что и Сульфур-Бэнк, и расположены в тех же самых породах францисканской серии, т.е. между всеми этими месторождениями и современным минералообразованием существует определенное генетическое родство, и в этом плане они могут быть рассмотрены совместно. Обращает внимание значительный разброс в них изотопных отношений сульфидной серы - около 10‰. Такой разброс служит некоторым аргументом против предположения о ювенильном происхождении серы, а также о миграции сероводорода из прилегающих районов, так как в этом случае можно было бы ожидать существования более однородного изотопного состава сульфидной серы. Участие метеорных и реликтовых нефтяных вод и соответственно сульфата этих вод в формировании ртутных проявлений Калифорнии отчетливо следует из данных, приводимых в работах Уайта, Диксона, Таннелла и Моисеева.

Процесс редукции сульфатов здесь, очевидно, происходил локально, при помощи органических веществ нефтяного ряда. Как известно, для ртутных месторождений Калифорнии характерна частная ассоциация ртути с жидкими, твердыми и газообразными битумами. На рудниках Нью-Альмаден, Патриквин, Санта-Инес обнаружена тяжелая нефть; углеводороды и твердые битумы из семейства асфальтитов известны в месторождениях Нью-Альмаден и Нью-Идрия. Чрезвычайно интересные в этом отношении сведения приводят Уайт и Бейли (White, 1967; Baily, Snively a.o., 1961) для месторождения Аббот; они описывают здесь жильные образования, состоящие из сферических скорлупок опала, заполненных нефтью с газовыми пузырьками, внутри которых иногда отлагалась киноварь. Битумное вещество в тесной ассоциации с киноварью отмечено Уайтом также на месторождениях Сульфур Крик, Скэгга Спрингс, а в районе Майакмас углеводороды рассматриваются даже в качестве прямого поискового признака ртутного оруденения. И наконец, на юго-восточном продолжении ртутного пояса Калифорнии известно нефтяное поле Цимрик, в природном газе и нефтях которого установлена самородная ртуть (Baily, Snively a.o., 1961). Образование здесь значительных количеств самородной ртути, очевидно, обусловлено отсутствием сероводорода. Незначительные количества киновари образуются лишь в трубопроводах при смешении ртутьсодержащих газов месторождения Цимрик с газами других нефтяных полей, содержащих сероводород.

Вероятно, наличие или отсутствие сульфатов в растворах, помимо других факторов, влияет на отложение в одних случаях киновари, в других - киновари и самородной ртути или только самородной ртути, поскольку количество сульфата в какой-то мере регулирует генерацию сероводорода. Таким путем можно объяснить образование только самородной ртути в нефтеносном поле Цимрик, а также выделения ее

наряду с киноварью в источниках Бойлинг (см. приведенное выше описание марганцевых образований с самородной ртутью) и отсутствие металлической ртути в аналогичных выделениях из источников Амеди и Апапель (в последних она вообще не встречена). Содержание сульфата в водах соответственно равно: в районе Цимрик - 1,6 мг/л, в источниках Бойлинг - 12 мг/л, Амеди - 288 мг/л и Апапель - 499 - 587 мг/л. Сульфат в этих водах в основном связан с реликтовыми водами, но может образовываться и за счет окисления сульфидной серы.

Если рассматривать изотопный состав серы сульфидов из районов современного ртутного рудообразования в целом, то вывод о местном источнике сероводорода вряд ли вызывает сомнение. Согласуется он и с установленным фактом частой ассоциации киновари с веществами нефтяного ряда; последнее может рассматриваться как необходимая часть при генерации сероводорода. Вывод этот не всегда можно сделать, если рассматривать изотопные данные по отдельным месторождениям и рудопроявлениям, и это оставляет возможность говорить о вероятном, но не доказуемом по изотопным данным участии в рудообразовании глубинного сероводорода.

Что касается ртути, то есть ряд данных, свидетельствующих о том, что в региональных ртутных поясах она генерируется глубинными зонами Земли и, возможно, является продуктом дегазации мантийного вещества. Некоторые геохимические соображения по этому поводу изложены в работе А.А.Саукова, Н.Х.Айдиньян, Н.А.Озеровой (1972). Не останавливаясь на этом подробно, отметим лишь, что в пределах Тихоокеанского рудного пояса об этом свидетельствует, в частности, приуроченность ртутных месторождений, в том числе современных проявлений ртутной минерализации, к глубинным транс-континентальным разломам тихоокеанского обрамления. Очень показателен в этом отношении район Калифорнии. Высокий тепловой поток, распределение магнитных аномалий и повышенные содержания ртути в океанических осадках по сравнению с окружающим фоном трассируют на дне океана зону глубинного разлома, который севернее, в пределах Калифорнии, контролирует все ртутное оруденение.

По-видимому, ртуть и сера в пределах рассматриваемых ртутных рудно- и термопроявлений Тихоокеанского пояса имеют независимое происхождение: ртуть - глубинное, мантийное, сера - местное, коровое.

## Литература

- Бабкин П.В. Роль коллоидных растворов в формировании рудных тел ртутных месторождений Корякского нагорья. - Геол. и геофиз., 1964, № 5.
- Бескровный Н.С., Берсон Г.Л., Гурко Н.Н., Лебедев Б.А., Шиманский В.К. Новые данные о перспективах нефтегазоносности Восточной Камчатки. - Сов. геология, 1971, № 4.

Біленький Б.Ф., Савицький Т.В. До визначення температури переходу цинабариту в метацинабарит. - Вісник Львівськ. Держ. Унів., сер. физ., 1965, 2.

Васильев В.И. О губчатой и дендритной киновари в рудах Акташского месторождения и условиях ее образования. - Геол. и геофиз., 1962, № 2.

Васильев В.И. Минералогия и некоторые вопросы генезиса ртутных месторождений Алтае-Саянской складчатой области. - Автореф. канд. дисс., Новосибирск, 1970.

Виноградов В.И. Изотопный состав и происхождение вулканической серы. - Геол. рудн. месторожд., 1964, № 3.

Виноградов В.И. К вопросу о происхождении вулканической серы. - В кн. "Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов". Изд-во "Наука", 1966.

Виноградов В.И. Изотопный состав серы термальных вод областей активного вулканизма. - В сб. "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе". Изд-во, "Наука", 1970.

Германов А.И. О возможности участия органического вещества в геохимических процессах, совершающихся в областях новейшего и современного вулканизма. - Труды лаб. вулканол. 1961, вып. 19.

Иванов В.В. Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. - Труды лаб. вулканол. 1961, вып. 19.

Лебедев Л.М. Новые данные по минералогии колчеданных руд вулкана Менделеева. - Докл. АН СССР, 1970, 191, № 5.

Малинин С.Д., Хитаров Н.И. К восстановлению сульфатной формы серы в гидротермальных условиях. - Геохимия, 1969, № 11. Минералы, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.

Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке. - Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Современная ртутно-сурьмяно-мышьяковая сульфидная минерализация на Узоне (Камчатка). - В сб. "Вулканизм и глубины земли". Изд-во "Наука", 1971.

Овчинников А.М. О гидрогеологическом изучении гидротермальных процессов. - Труды лаб. вулканол., 1961, вып. 19.

Озерова Н.А., Айдиньян Н.Х., Добровольская М.Г., Шпеталенко М.А. и др. Современное ртутное рудообразование на вулкане Менделеева. - Геол. рудн. месторожд., 1969, 11, № 5.

Озерова Н.А., Бородаев Ю.С., Кирсанова Т.П., Дмитриева М.Т., Вяльсов Л.Н. Ртутьсодержащий пирит из Двухюрточных термальных источников на Камчатке. - Геол. рудн. месторожд., 1970, 12, № 1.

Озерова Н.А., Добровольская М.Г., Дудыкина А.С. К вопросу об условиях формирования ртутно-колчеданной залежи вулкана Менделеева. - В сб. Вулканизм и глубины Земли. Изд-во "Наука", 1971.

Озерова Н.А., Лебедев Л.М. Ртутьсодержащие источники Аппель на Камчатке. - В сб. "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе. Изд-во "Наука", 1969.

Павлов А.Н. О взаимодействии вод суши и моря. - Сов.геология, 1968, № 2.

Пиотровский Г.Л. К вопросу о генезисе киновари и метациннабарита. - Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.

Сауков А.А. Геохимия ртути. - Труды ГИН АН СССР, 1946, вып. 74.

Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А. Очерки геохимии ртути. Изд-во "Наука", 1972.

Смирнов В.И. Геология ртутных месторождений Средней Азии. Геолгиздат, 1947.

Сотников В.И. О метаколлоидных образованиях киновари в рудах Терлигхайского ртутного месторождения (Тува) и возможном состоянии ртутьсодержащих гидротермальных растворов. - Геол. и геофиз., 1962, № 1.

Ткаченко Р.И., Кононов В.И. О формировании береговых терм Азии. - В кн. Формирование подземных вод артезианских бассейнов. (Тезисы докл. совещ. 18-20 дек. 1968 г.). Л., 1968.

Уайт Д. Термальные источники и эпitherмальные рудные месторождения. - В кн. "Проблемы рудных месторождений". Изд-во ИЛ, 1958.

ASTM. - American society for testing and materials. X-ray diffraction data. Philadelphia, 1966.

Bailey E.H., Snively P.D. Jr., White D.E. Chemical analyses of brines and crude oil, Cymric field, Kern County, California. - U.S. Geol. Survey, Prof. Paper, 1961, 424-D.

Barth T. Volcanic geology, hot springs and geysers of Iceland. Washington, 1950.

Becker G.F. Geology of the quicksilver deposits of the Pacific slope. - Monogr. U.S. Geol. Surv., 1888, 13.

Berry L.G., Thompson R.M. X-ray powder for ore minerals. The Peacock atlas. N.-Y., 1962.

Dickson F.W., Tunell G. The stability relation of cinnabar and metacinnabar. - Amer. Min., 1959, 44, No 5-6.

Dickson F.W., Tunell G. Mercury and antimony deposits associated with active hot springs in the Western United States. - In: "Ore deposits in the United States, 1933-1967". The Gratton-Sales volume. Ed. Y.D. Ridge. N.-Y., 1968, v.II.

Kikkewa K., Shiga S. Relation between halogen contents of hot springs water. - Spec. Contrib. Geophys. Inst. Kyoto Univ., 1966, No 6.

Moiseyev A.N. The Wilbur Springs quicksilver district (California). Example of a study of hydrothermal processes by combining field geology and theoretical geochemistry. - Econ. Geol., 1968, 63, No 2.

White D.E. Mercury and base-metal deposits with associated thermal and mineral water. - In: "Geochemistry of hydrothermal ore deposits". Barnes H.L. ed., N.-Y., 1967.

White D.E., Roberson C.E. Sulfur Bank, California, a major hot-spring quicksilver deposit. - Geol. Soc. Amer., Buddington volume, 1962.

## ПЕРВИЧНЫЕ ОРЕОЛЫ РАССЕЙНИЯ СУРЬМЯНО-РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Г.А.Терехова, О.В.Вершковская

Первым опытом изучения первичных ореолов рассеяния эндогенных рудных месторождений являются исследования, проведенные А.А.Сауковым в начале 30-х годов на ртутных месторождениях Дагестана. В пределах Хлекского рудного поля им были установлены четкие ореолы рассеяния ртути в коренных породах, вмещающих рудные тела секущего типа. В контурах ореола рассеяния по наиболее высоким содержаниям ртути А.А.Саукову удалось проследить положение рудной зоны и рудоконтролирующего разрывного нарушения.

В монографической работе "Геохимия ртути" (1946) А.А.Сауков дает теоретическое обоснование механизма формирования ртутных ореолов рассеяния вокруг гидротермальных месторождений. Как известно, поступление рудного вещества в участки локализации рудных тел осуществляется главным образом благодаря движению гидротермальных растворов по рудоподводящим и рудораспределяющим каналам глубокого заложения. Вследствие высокой упругости паров ртути и ее соединений над ртутьсодержащим гидротермальным раствором всегда, по представлениям А.А.Саукова, должна создаваться атмосфера, обогащенная ртутью. Парообразная ртуть, характеризующаяся высокой миграционной способностью, проникает далеко в окружающие породы, и, таким образом, по пути следования растворов, а также над участками локализации оруденения создаются обширные ореолы рассеяния ртути. Концентрация металла в атмосфере ртутных паров зависит от количества ртути в растворе и от его температуры. Однако возможен (по А.А.Саукову) и такой случай, когда вся ртуть из раствора перейдет в газовую фазу, т.е. вся она будет израсходована на формирование ореола рассеяния, а образующиеся жильные тела будут локализоваться из растворов, лишенных ртути, а следовательно, ртуть в них будет отсутствовать. В образовании ореолов рассеяния, несомненно, принимают участие также и сами растворы, проникающие в породы по трещинам, вдоль плоскостей напластования, по порам и капиллярам и т.п.

Из приведенных выше исходных положений А.А.Сауков делает следующие практические выводы: 1) первичные ореолы рассеяния ртути формируются двумя способами: а) посредством распространения газовой фазы (ртутных паров) в породы (диффузия) и б) путем проникновения во вмещающие породы самих гидротермальных растворов (инфильтрация); 2) диффузионный ореол, формирующийся под воздействием на породы газовой ртутной атмосферы, шире, чем инфильтрационный ореол, образовавшийся при участии рудообразующих растворов; 3) формы нахождения ртути в ореолах рассеяния, образующихся как одним, так и другим способом, будут различными; 4) первичные ореолы рассеяния ртути могут формироваться и в связи с нертутными

месторождениями, содержащими ртуть в виде примеси в рудах или вовсе ее лишенных.

Все перечисленные выше выводы получили полное подтверждение в процессе последующих геохимических исследований, проводящихся сейчас во все возрастающих объемах. Влияние геологической обстановки на формирование ртутных ореолов рассеяния как диффузионных, так и инфильтрационных, убедительно иллюстрируется характером распределения ртути в ореолах. В качестве примера приведем данные по ртутно-сурьмяным месторождениям согласного типа, в которых оруденение приурочено к межформационным (локализующимся на контакте известняковой и перекрывающей ее сланцевой толщ) залежам джаспероидов. В подстилающих известняках, которым свойственна повышенная крупность, содержание ртути в ореоле рассеяния распределяется скачкообразно. Повышенные ее количества соответствуют участкам большей трещиноватости. В плотных и пластичных сланцах, играющих роль экрана в процессе рудолокализации, распространение ртути, несмотря на весьма большое рассеяние (более 600 м от рудной залежи вверх), характеризуется относительно равномерным и постепенным снижением содержания при удалении от рудной залежи.

В рудах и в ореолах рассеяния установлены различные формы присутствия ртути (Фурсов, 1961; Быковская, 1966; Фурсов, Степанов, 1967; Федорчук, 1969). Ее наиболее распространенные формы, различающиеся по температурам сублимации ртути, следующие: 1) ртуть элементарная (самородная жидкая и газообразная), 2) сульфидная (в виде собственно ртутного минерала — киновари), 3) ртуть в виде изоморфной примеси в других сульфидах и жильных минералах, 4) "тонкодисперсная" ртуть (в породах и в минералах), характеризующаяся наиболее высокими температурами сублимации. Установлено также (Быковская, 1966), что в ореолах рассеяния ртуть присутствует одновременно в нескольких формах; причем преобладание той или иной из них зависит от ряда геологических факторов, в первую очередь, от физико-химических условий формирования оруденения: температуры и состава рудообразующих растворов, состава вмещающих пород, позиции конкретного участка ореола рассеяния по отношению к рудоконтролирующим структурам и к рудным телам и т.д.

В породах, вмещающих золоторудное, золото-серебряное, медно-молибденовое, медно-колчеданное и другие типы оруденения, установлены ртутные ореолы рассеяния, пространственно связанные с рудными телами. Ореолы ртути известны на ряде медно-полиметаллических и золоторудных месторождений — таких, как Ачисай (Фурсов, 1961), Горевское (Выдрин, Груздев, 1965), Балейское (Китаев, Нарышев, Поликарпочкин, 1968), Кокпатас, Шахтаминское (Петровская, 1971) и другие в СССР; Комсток, Топола, Силвер-Риф (Cornwall a.o., 1967), Вест-Шаста (Friedrich, Hawkes, 1966) Кортез (Wells, Stoiser a.o., 1969) и другие в США; Кобальт и Гауганда в Канаде (Dass, 1968); золото-серебряные жилы в Японии (Кисимото, Гакасима и др., 1967).

На ряде месторождений, не содержащих собственно ртутных минералов, установлено, тем не менее, наличие повышенных концентраций

ртути в рудах. Извлечение ее попутно в процессе металлургической переработки руды оказывается рентабельным – таковы, например, руды серебро–селенового месторождения Пакахаке в Боливии, медно–серебряного – Гортдрам – в Ирландии (Herzenberg, Alfeld, 1935; Irich-minig, 1970).

В свете приведенных данных выявляются чрезвычайно высокие свойства ртути как индикатора, позволяющие использовать ее, во-первых, как поисковый признак на разнообразные типы оруденения, а во-вторых, как показатель определенных физико–химических (и геологических) условий формирования ртутных и ртутьсодержащих месторождений. В связи с этим весьма перспективным представляется продолжение работ по изучению форм нахождения ртути, особенно в ореолах ее рассеяния.

Проявления сурьмяно–ртутной минерализации характеризуется большим разнообразием рудных формаций и минеральных типов (Кузнецов, 1968; Федорчук, 1964). По генетическим признакам они укладываются в три класса гидротермальных месторождений (Смирнов, 1969; Федорчук, 1964): 1) собственно гидротермальные (плутоногенные) – преимущественно комплексные сурьмяные и ртутьсодержащие, 2) субвулканоногенные–моно– и диметальные ртутные, сурьмяные или ртутно–сурьмяные, 3) телетермальные – основная масса сурьмяных, ртутных и сурьмяно–ртутных, иногда с мышьяком (в виде реальгара и аурипигмента) и флюоритом месторождений.

В соответствии с составом исходных растворов и среды, в которой происходит локализация оруденения, развиваются различные комплексы жильных минералов. Последние представлены в основном кварцем, серицитом, гидрослюдами и дикситом, флюоритом, карбонатами, колломорфными модификациями кремнезема и реже цеолитами, баритом, алунитом и др.

Наиболее распространенные рудные минералы – киноварь и антимонит – устойчивы в широком интервале температур и давлений. Другие минералы – такие, как блеклые руды, ртутьсодержащий сфалерит (Васильев, 1968), ливингстонит, метациннабарит и другие, являются своего рода индикаторами ограниченных термодинамических условий. Блеклые руды характерны для относительно более высокотемпературных месторождений, а в приповерхностных месторождениях субвулканоногенного типа отмечается наличие метациннабарита, марказита, оксихлоридов сурьмы и свинца (надорит и др.), а также минералов из группы окислов (сенармонтит и др.), являющихся здесь, по-видимому, первичными образованиями.

Комплекс элементов, входящих в состав руд, достаточно обширен, однако роль отдельных рудных компонентов в месторождениях различных генетических классов меняется от ведущей до второстепенной (элементов–примесей). Так, для собственно гидротермальных месторождений главными компонентами могут быть сурьма, олово, вольфрам, медь, мышьяк, свинец, цинк, золото, серебро, а ртуть здесь обычно наряду с малыми элементами – висмутом, кадмием, селеном, теллуром, таллием – является примесью и только в редких случаях имеет

практическое значение (Hg-Sb-W-формация); для субвулканогенных и телетермальных месторождений количество главных элементов колеблется от одного (ртуть или сурьма) до трех (ртуть, сурьма, мышьяк); все перечисленные элементы, а также иногда железо, хром, никель, кобальт присутствуют в качестве примесей.

Поисковые признаки. Известны три основные группы геохимических поисковых признаков: 1) зоны окolorудного изменения вмещающих пород, 2) первичные ореолы рассеяния элементов-индикаторов, 3) вторичные ореолы рассеяния рудных минералов и элементов-индикаторов. Поисковое значение их для сурьмяно-ртутных месторождений различных генетических классов неодинаково. На собственно гидротермальных месторождениях обычно отчетливо проявлены зоны окolorудных изменений пород, легко диагностируемых в поле, в пределах которых устанавливаются и первичные ореолы рассеяния элементов-индикаторов. На телетермальных месторождениях окolorудные изменения пород или проявлены очень слабо (серицитовые или диккитовые прожилки в сланцах, зоны осветления в карбонатных толщах и т.п.), или представляют собою локальные зоны интенсивно измененных пород, являющихся в то же время рудовмещающими телами (джаспероиды, листовиты). Для этого класса пород особую поисковую значимость приобретают первичные и вторичные ореолы рассеяния. Для вулканогенных месторождений поисковое значение первичных и вторичных ореолов рассеяния (по отношению к зонам окolorудных изменений) возрастает от относительно более глубоких типов к приповерхностным.

Таким образом, для сурьмяно-ртутного оруденения, подавляющая часть которого локализована в месторождениях телетермального и вулканогенного классов, главными геохимическими поисковыми признаками следует считать ореолы рассеяния в целом, а при прогнозировании скрытого оруденения — первичные ореолы рассеяния элементов-индикаторов.

Первичные ореолы рассеяния. Рассмотрим первичные ореолы рассеяния некоторых месторождений, изучавшихся в разное время авторами при участии Л.П. Быковской, Д.С. Мукуминой, И.А. Августинчика, Л.Я. Крапиви и А.А. Соловьева, с точки зрения их элементного состава, размеров и относительных количеств главных элементов-индикаторов (см. таблицу). Так как ореолы рассеяния на отдельных месторождениях исследовались с различной детальностью, в различном объеме и с использованием различных методических приемов интерпретации данных геохимического опробования, то количественное сравнение их возможно лишь по ограниченному числу перечисленных выше показателей (элементный состав, размеры, относительные количества в ореоле). Из элементов-индикаторов, слагающих первичные ореолы рассеяния, мы рассмотрим только те, в распределении которых в пространстве наблюдается отчетливая связь с размещением оруденения. К таким элементам относятся прежде всего ртуть, сурьма и мышьяк, из которых ртуть установлена в ореолах всех изучавшихся месторождений, а сурьма и мышьяк — в большинстве из них. Кроме того, нами учитывается наличие в гипогенных ореолах рассеяния фтора, серебра и некоторых халькофильных элементов, являющихся рудообразующими

в месторождениях собственно гидротермальной группы (медь, молибден, свинец, цинк и др.), а также элементов из группы малых (висмут, таллий, селен), присутствующих в рудах в качестве примесей и несмотря на малый удельный вес в общей рудной массе образующих в некоторых случаях достаточно четкие ореолы рассеяния. Для ртути, сурьмы и мышьяка приводятся установленные размеры ореолов рассеяния при следующих нижних значениях содержаний: для ртути —  $2 \cdot 10^{-5}\%$  (на Кокпатаасском золото-сурьмяном рудном поле учитывались и меньшие содержания); для сурьмы и мышьяка —  $3 \cdot 10^{-3}\%$  (месторождения Пламенное, Западно-Палянское и Дальнее) и  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-2}\%$  соответственно (все другие объекты). Следующими показателями, отражающими специфичность ореола рассеяния, являются отношения продуктивностей (Соловов, 1966) для пар элементов. Учитывая универсальность ртути как элемента-индикатора, мы приводим отношения линейных (или в некоторых случаях площадных) продуктивностей сурьмы, мышьяка и серебра к продуктивности ртути в зонах ореолов, непосредственно примыкающих к рудным телам.

#### Ореолы рассеяния собственно гидротермальных месторождений.

Ореолы этого типа изучали на примерах золото-сурьмяного Кокпатаасского рудного поля (Западный Узбекистан) и медно-ртутного рудопроявления Тепар (Приташкентский район).

Золото-сурьмяное с серебром Кокпатаасское рудное поле приурочено к области пространственного совмещения золоторудной Южно-Тяньшаньской зоны и западного окончания ртутно-сурьмяного Южно-Ферганского пояса. В структурном отношении (Аверин и др., 1969) рудное поле представляет собой антиклинальную складку, осложненную серией разрывных нарушений и сложенную верхневизейскими известняками, перекрывающимися вулканогенно-осадочными породами среднего карбона. В пределах рудного поля широкое развитие имеют изверженные породы (массив гранитоидов, жильные породы ультраосновного, среднего и кислого составов).

Тела с золотым и серебро-сурьмяным оруденением разобщены в пространстве и проявляются в различных литолого-структурных позициях. Золоторудные тела локализируются в верхней толще вулканогенно-осадочных пород — в секущих зонах дробления и окварцевания. Сурьмяное оруденение приурочено к кварцевым жилам в подстилающей карбонатной толще или к линзам окварцованных пород на контакте вулканогенно-осадочной и карбонатной толщ (Маркова и др., 1969).

Золоторудные тела сопровождаются обширными первичными ореолами рассеяния мышьяка и молибдена и несколько меньшими — сурьмы и серебра. Ореол рассеяния ртути слабой интенсивности фиксирует рудную зону, выходя за ее пределы всего на несколько метров.

Сурьмяная серебросодержащая минерализация сопровождается ореолами рассеяния, аналогичными по составу ореолам, установленным вокруг золоторудных тел. Однако здесь главным элементом-индикатором является сурьма, ореолы рассеяния которой соизмеримы с ореолами мышьяка, но распространение сурьмы в ореольном пространстве в отличие от распределения мышьяка характеризуется непрерывностью.

Ртуть также образует более выдержанные и протяженные ореолы по сравнению с золоторудными телами.

Медно-ртутное рудопроявление Тепар расположено в пределах Северо-Тяньшаньского ртутно-сурьмяного рудного пояса. Вмещающими породами являются песчаники красноцветной толщи франского яруса, а также фаменские и нижнекарбоновые доломиты и доломитизированные известняки. На одном участке здесь установлены маломощные жилы, сложенные массивной сульфидной рудой, состоящей из халькопирита и блеклой руды тетраэдрит-теннантитового ряда, содержащей до 3% ртути, а на другом — такие же тела, но сложенные купритом с подчиненным количеством серебряных минералов — прустита и др. (Троянов и др., 1971). Ореолы рассеяния ртути проявлены на обширной площади, включающей ряд рудопроявлений подобного же типа, а также участков с медно-висмутовым и свинцово-цинковым оруденением. Халькопирит-блеклорудная минерализация сопровождается ореолами, в которых, кроме ртути, содержатся сурьма, мышьяк, медь, молибден, серебро и висмут. В ореоле рассеяния, развитом вокруг купритовой с серебром жилы, наблюдается несколько иной комплекс элементов: медь, серебро, свинец, цинк, молибден, ртуть. Ртуть здесь дает менее интенсивный ореол рассеяния, чем в первом случае, а висмут не отмечен (Терехова и др., 1971).

Ореолы рассеяния оруденения вулканогенного генезиса. Их особенности изучались на ртутном месторождении Пламенное, расположенном в северном окончании Охотско-Чукотского вулканического пояса. Площадь месторождения сложена интенсивно измененными (окварцованными и аргиллизированными) липаритами. На отдельных участках месторождения, кроме киновари, развиты проявления антимонитовой минерализации (Бабкин, 1969). Наиболее существенное по масштабам рудное тело, выявленное в центральной части месторождения, характеризующееся наличием массивных ртутных руд, сопровождается ореолами рассеяния ртути протяженностью более 1000 м, а ореолы рассеяния сурьмы и мышьяка достигают 300 м.

Ореолы рассеяния оруденения телетермального генезиса. Из среднеазиатских месторождений телетермальной группы нами изучались монометалльные сурьмяные (Абшир, Кадамджай), комплексные сурьмяно-ртутные (Чаувай, Хайдаркан) и монометалльное ртутное (Чонкой) месторождения; в других районах Союза исследовались только монометалльные ртутные месторождения: Западно-Палаянское на Чукотке и Дальнее на Кавказе. Сурьмяные и сурьмяно-ртутные месторождения относятся к джаспероидному типу (Абшир, Кадамджай, Чаувай, Хайдаркан), ртутные — к листовитовому (Чонкой) и кварц-диккитовому (Западно-Палаянское, Дальнее).

Абширское, Кадамджайское, Чаувайское и Хайдарканское месторождения расположены в центральной части Южно-Ферганского ртутно-сурьмяного пояса и тяготеют к антиклинальным структурам второго и третьего порядков. Рудоконтролирующими разрывными структурами являются крутопадающие разломы, развивающиеся на крыльях антиклиналей или косо секущие их. Разрез рудовмещающей толщи характери-

зается трехъярусностью: нижний ярус — существенно терригенная толща силура—девона; средний — мощная толща известняков девона—среднего карбона; верхний — песчано—сланцевые породы верхней части среднего карбона. Околорудные изменения (Федорчук, 1969) проявились в формировании плащеобразных залежей кварц—роговиково—джаспероидных, иногда с флюоритом, брекчий, залегающих на контакте карбонатной и перекрывающей терригенной толщ. Кроме того, в подстилающих карбонатных породах широко проявились процессы кальцитизации (зоны и блоки осветленных известняков), а в перекрывающих терригенных породах — пиритизации (рассеянная вкрапленность и прожилки пирита).

Главная масса оруденения приурочена к горизонтам межформационных кварц—джаспероидных брекчий. Кроме того, промышленное значение имеют штокверкообразные тела в подстилающих известняках (в ядрах изометричных складок) и секущие тела в известняках и перекрывающих сланцах.

Отдельные участки описываемых месторождений вскрыты эрозией, но на большей части их оруденение залегает на глубинах от 100—200 до 600 м и более. В основу прогнозирования и поисков скрытого оруденения как в пределах месторождений, так и на новых площадях (Никифоров, 1969) положен учет главным образом трех групп факторов: литологических, структурных и геохимических.

Рассматриваемые месторождения характеризуются интенсивными ореолами рассеяния ртути, сурьмы и мышьяка. При этом в соотношениях этих элементов в ореоле отчетливо проявляется зависимость от концентрации их в рудах. Так, в монометалльных сурьмяных месторождениях (Кадамджай, Абшир) сурьма и мышьяк образуют примерно одинаковые по размерам ореолы рассеяния. На Кадамджайском месторождении эти ореолы достигают 200 м в сводовых частях антиклиналей, а по разломам образуют столбообразные зоны, уходящие от рудной залежи на 500 м и более. На месторождении Абшир размеры ореола несколько меньше (см. таблицу). В пределы ореола рассеяния сурьмы и мышьяка здесь "вписывается" ртутный ореол слабой интенсивности. В комплексных сурьмяно—ртутных и монометалльных ртутных месторождениях (Хайдаркан, Чаувай) ртуть образует широкий сплошной ореол рассеяния, превышающий 500 м. Ореолы рассеяния мышьяка и сурьмы (при указанных выше нижних пределах содержаний) не сплошные. Общее распространение от рудной залежи вверх для мышьяка 250—300 м, а для сурьмы — около 150 м.

Ртутное месторождение Чонкой, относящееся к лиственитовому типу, расположено в Северной зоне центральной части Южно—Ферганского ртутно—сурьмяного пояса. Вмещающим является вулканогенно—терригенный комплекс среднего и верхнего палеозоя, прорываемый ленто—видными интрузиями серпентинизированных ультраосновных пород. К крутопадающим контактам последних с вмещающими породами приурочены зоны развития лиственитов. Столбообразные и линзообразные рудные тела, локализованные в пределах лиственитовых зон, представлены киноварью. На месторождении отмечен ореол рассеяния ртути слабой интенсивности. Распространение его в стороны от лиственито—

Геолого-геохимическая характеристика основных типов ртутно-сурьмяных месторождений

Изучавшиеся месторождения	Вмещающие породы	Рудооконтролирующие структуры; морфогенетические типы рудных тел	Главные типы околорудных изменений и формы их проявления	Вещественный состав рудных тел	Главные рудные элементы	Первичные ореолы рассеяния							
						Элементы-индикаторы (в порядке значимости и размеры их ореолов (вкост протяженности рудных тел, м))	В околорудных зонах ореола			Средние содержания ртути, 10 <sup>-4</sup> %	Отношение продуктивностей		
							Sb/Hg	As/Hg	Ag/Hg		Sb/Hg	As/Hg	Ag/Hg
<b>I. Группа собственно гидротермальных месторождений</b>													
Коклатас	Породы эффузивно-осадочного комплекса, известняки	Секущие зоны дробления; межформационные зоны трещиноватости и изменения пород. Вкрапленные рудные тела, кварцевые жилы, согласные линзы	Окварцевание, карбонатизация, серицитизация, хлоритизация. Зоны сплошного изменения околорудных пород, кварцевые линзы и жилы	Золото, арсенисприт с теллуридами золота. Антимонит с блеклыми рудами, самородными золотом и серебром	As, Au, (Ag)	As, Mo, Sb, Ag, Hg	0,6-2,0	700	2800	90			
						$\frac{As, Mo}{n \cdot 100}; \frac{Sb, Ag}{n \cdot 10}; \frac{Hg}{до 10}$							
					Sb, (Ag)	$\frac{Sb, As}{n \cdot 10}; \frac{Hg, Ag}{до 10}; (Au)$	2,5	4000	400	250			
Тепар	Переслаивающиеся пачки песчаников, доломитов, доломитизированных известняков	Межформационная зона дробления и сопряженные с ней трещины. Секущие мало-мощные жилы, мощные жилы	Карбонатизация (кальцит, анкерит, доломит), окварцевание. Зоны развития кварц-карбонатных прожилков	Халькопирит, блеклая руда. Куприт (прусит)	Cu, Hg	$\frac{Hg, Sb, As, Cu, Mo, Ag, Bi}{>100}; \frac{Sb, As, Cu, Mo, Ag, Bi}{>50}; \frac{Ag, Bi}{>50}$	50-500	40	20	0,6			
						$\frac{Cu, Ag, Pb, Zn, Mo, Hg}{<50}$							
					Cu, Ag	$\frac{Cu, Ag, Pb, Zn, Mo, Hg}{<50}$	5-50	50	25	15			
<b>II. Группа вулканогенных месторождений</b>													
Пламенное	Эффузивные породы кислого состава	Зона регионального разлома и оплывающих его нарушений. Лимасовидные тела вкрапленных руд; пластобразные согласные залежи	Окварцевание, каолинизация, развитие гидрослюда, карбонатизация. Зоны сплошного изменения (окварцевание); зоны развития прожилков и гнезд (каолинит, гидрослюда)	Киноварь (антимонит)	Hg, (Sb)	$\frac{Hg}{\sim 1000}; \frac{Sb, As}{200-300}; Ag$	200-800	20	3	0,003			
<b>III. Группа телетермальных месторождений</b>													
<b>1. Джаспероидный тип</b>													
Кадамджай		Антиклинальные складки, разломы осаживающие их крылья; зоны контакта известняков-сланцев (структуры экранирования). Пластообразные согласные залежи, штокерки, секущие рудные тела	Окварцевание, флюоритизация, карбонатизация, пиритизация. Согласные межформационные тела изменений пород; зоны развития рассеянной прожилковой и вкрапленной минерализации	Антимонит	Sb	$\frac{As}{>500}; \frac{Sb}{100-200}; \frac{Hg}{до 20}; Ag$	0,6-1	300	100	?			
Абшир	Песчано-глинистые сланцы, подстилающиеся известняками			Антимонит с флюоритом; пирит, пирротин с золотом	Sb, F, (Au)	$\frac{As}{n \cdot 100}; \frac{Sb}{до 20}; \frac{Hg, As, F, Bi}{до 10}$	0,6-1	100	1000	1			
Чаувай				Киноварь с антимонитом, реальгаром и с флюоритом	Hg, Sb, As	$\frac{Hg, As}{n \cdot 100}; \frac{Sb}{до 100}; \frac{Pb}{до 50}; F, Ag$	20-150	0,6	2,5	?			
Хайдаркан				Киноварь с антимонитом, реальгаром и флюоритом.	Hg, Sb, As	$\frac{Hg, As}{n \cdot 100}; \frac{Sb}{до 100}; \frac{Ag, F}{до 50}; Se$	25-40	10	50	1			
				Киноварь	Hg	$\frac{Hg, As}{n \cdot 100}; \frac{Sb}{до 100}; Ag$	5-30	2	20	1			
<b>2. Лиственитовый тип</b>													
Чонксай	Эффузивно-терригенные породы, порывные телами серпентинизированных гипербазитов	Крутопадающая зона контакта гипербазитов с терригенными и карбонатными породами. Столбовообразные рудные тела	Лиственитизация. Приконтактные зоны развития кварц-карбонатных пород (лиственитов)	Киноварь	Hg	$\frac{Hg}{10-50}; (As, Sb)$	1-9	-	-	-			
<b>3. Кварц-дикитовый тип</b>													
Западно-Палаяское	Алевриты, глинистые сланцы с пачками песчаников	Брахискладки, осложненные зонами разломов; блоки массового дробления пород. Согласные залежи в пластах песчаника, минерализованные штокерки в перетгах складок, секущие тела вдоль разломов	Окварцевание, дикитизация, пиритизация	Киноварь (арсенисприт)	Hg	$\frac{Hg, As}{n \cdot 100}; Ag$	100	-	0,65	0,0003			
Дальнее				Киноварь (с антимонитом)	Hg, (Sb)	$\frac{Hg}{n \cdot 100}; \frac{As, Sb, Ag}{n \cdot 10}$	10-30	20	40	10			

вой зоны ограничивается первыми десятками метров. Однако по восстановлению зоны и по сопряженным с ней трещинам ртуть уходит более чем на 100 м, что позволяет проследивать на поверхности разрывные структуры, с которыми на глубине связаны скрытые рудные тела. Сурьма и мышьяк встречаются только в отдельных пробах, главным образом в пределах развития лиственитизированных пород, но сплошного ореола они не образуют. Аналогичные данные по месторождению Чонкой получены и доложены В.М.Роговым и Г.Ф.Паком в 1971 г. на научной конференции Всесоюзного заочного политехнического института.

Ртутные месторождения кварц-диккитового типа представлены Западно-Палянским (Чукотка) и Дальним (Северо-Западный Кавказ) месторождениями. Первое расположено на северном крыле Паляваамского синклинория и приурочено к западной, приподнятой части этой структуры. В пределах рудного поля выделяются (Бабкин, 1969) три последовательно погружающихся на запад блока, ограниченных крутопадающими нарушениями субмеридионального направления. Западный блок сложен осадочными породами триаса и вулканогенными образованиями мела; центральный – породами триаса; восточный – также отложениями триаса, но более низких горизонтов. Наиболее распространенными жильными минералами являются кварц, дикцит и сидерит. Ртутное оруденение представлено штокверкообразной залежью в алевролит-сланцевой толще и линзообразными телами в подстилающем горизонте песчаников. Руды слагаются киноварью; распространены пирит (марказит) и арсенопирит. На месторождении установлены ореолы рассеяния ртути, превышающие 500 м, и мышьяка, достигающие 400 м. Характерные содержания ртути в околорудной зоне ореола достаточно высокие – до  $1 \cdot 10^{-3}\%$ . Ореол рассеяния сурьмы (при нижнем пределе содержания  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ) не установлен.

Месторождение Дальнее расположено в пределах Верхне-Убинского рудного поля (Нетреба и др., 1971). вмещающие породы – алевролиты, глинистые сланцы с пачками песчаников нижнемелового возраста – смяты в брахиантиклинальную складку. Оруденение контролируется крупным разломом, осложненным серией крутопадающих кулисообразно расположенных рудо локализирующих разрывов. Околорудные изменения пород выражены в их слабой аргиллизации, а также в развитии кварц-диккитовых и карбонатных прожилков. Рудные тела столбообразной (вдоль разломов) формы сложены киноварью с очень редко встречающимся антимонитом.

На месторождении установлены ореолы рассеяния ртути (100–150 м), сурьмы и мышьяка (50–100 м). Интенсивность ртутного ореола достаточно высокая; характерные содержания –  $(1-10) \cdot 10^{-4}\%$ .

## Выводы

Выше мы рассмотрели некоторые закономерности распределения ртути, сурьмы и мышьяка в ореолах рассеяния сурьмяно-ртутных месторождений различных типов. Кроме основных элементов-индикаторов, в ореолах рассеяния изучавшихся нами месторождений всегда отмечается также серебро, величина отношения которого к ртути — весьма характерный показатель для конкретных рудных формаций. Из элементов-индикаторов, свойственных определенным типам месторождений, необходимо отметить следующие. В месторождениях собственно гидротермальной группы, являющихся обычно многокомпонентными, это будет обширный комплекс рудообразующих элементов (медь, свинец, цинк, молибден, олово и др.). Месторождения с проявлениями флюоритовой минерализации сопровождаются ореолами рассеяния фтора. При этом на монометалльных сурьмяных месторождениях (Абшир) ореолы рассеяния фтора соизмеримы с ореолами рассеяния ртути. В случае же комплексного, но существенно ртутного оруденения (Чаувай, северная зона Хайдарканского рудного поля) ореолы рассеяния фтора значительно уступают по размерам ореолам рассеяния ртути.

На ряде объектов зафиксированы ореолы рассеяния элементов, являющихся типоморфными примесями в рудах. К ним относятся висмут на медно-ртутном рудопроявлении Тепар и на сурьмяном месторождении Абшир, таллий на Чаувайском и селен (Виллер, 1967) на Хайдарканском сурьмяно-ртутных рудных полях.

В приведенной нами таблице даны значения отношений между продуктивностями главных элементов-индикаторов в околорудных зонах первичных ореолов рассеяния (графы 9-11). Значения отношений продуктивностей сурьмы, мышьяка и серебра и продуктивности ртути обнаруживают достаточно отчетливую зависимость от состава рудной минерализации. Подобные зависимости могут быть использованы при поисках скрытого, залегающего на больших глубинах оруденения.

Рассмотренные примеры изучения первичных ореолов рассеяния, в числе многих других у нас и за рубежом, свидетельствуют о широком размахе работ по геохимическим поискам рудных месторождений. Несколько единичных геохимических профилей, изученных А.А.Сауковым на ртутных месторождениях Дагестана, легли в основу целого нового направления в прикладной геохимии.

Представления А.А.Саукова о закономерностях формирования первичных ореолов рассеяния, в частности ртутных, находят полное подтверждение. Развитие положения о газовой и жидкостной миграции ртути в природных условиях, приводящей к формированию широких, но качественно различных ореолов ее рассеяния, позволяет расширить сферы использования ртути как элемента-индикатора. Изучение качественных форм проявлений ртути в рассеянном состоянии только начинается, и поэтому значение получаемой при этом информации в полной мере еще не осознано.

Главным практическим выводом, следующим из результатов изучения первичных ореолов рассеяния ртутно-сурьмяных месторождений,

является то, что ртути необходимо рассматривать в качестве одного из наиболее универсальных элементов-индикаторов, который может быть использован при широких геохимических поисках для выделения перспективных площадей на самые разнообразные виды полезных ископаемых. В пределах таких площадей первичные ореолы рассеяния изучаются уже более детально с целью оконтуривания рудных участков и рудоносных зон. При этом целесообразно учитывать комплекс элементов-индикаторов, в который могут включаться, с одной стороны, главные рудообразующие элементы, а с другой - элементы-примеси, типоморфные для конкретных районов. Полезная информация о положении рудных тел в пространстве может быть получена и при изучении форм нахождения ртути в околорудном (ореольном) пространстве.

### Литература

Аверин Ю.А., Майков Ю.А., Дорофеев Д.В., Овечкин В.В., Швецов А.Д., Цой Р.В. Геология Кокпатацкого рудного поля. - В кн. "Рудные формации и основные черты металлогении золота Узбекистан". Ташкент, Изд-во "ФАН", 1969.

Бабкин П.В. Ртутное оруденение Северо-Востока СССР, Изд-во "Наука", 1969.

Быковская Л.П. О формах нахождения ртути в первичных ореолах рассеяния. - В сб. "Вопросы минералогии, геохимии и технологии минерального сырья", Ташкент, Изд-во "ФАН", 1966.

Васильев В.И. Новые рудные минералы ртутных месторождений Горного Алтая и их парагенезисы. - В кн. "Вопросы металлогении ртути (по материалам Сибири и Дальнего Востока)". Изд-во "Наука", 1968.

Виллер Г.А. Использование первичных ореолов для прогнозирования скрытого оруденения на Хайдарканском месторождении. - В кн. "Методика и техника разведки". № 57, Л., Изд-во ОНТИ ВИТР, 1967.

Выдрин В.Н., Груздев В.С. Эндогенные ореолы рассеяния цинково-свинцового месторождения в Енисейском крае. - Гел.рудн. месторожд., 1965, № 1.

Китаев Н.А., Нарышев А.М., Поликарпочкин В.В. Первичные ореолы рассеяния ртути в Балейском золоторудном поле. - В кн. "Вопросы металлогении ртути". Изд-во "Наука", 1968.

Кузнецов В.А. Основы проблемы металлогении ртути. - В кн. "Вопросы металлогении ртути (по материалам Сибири и Дальнего Востока)", Изд-во "Наука", 1968.

Нетреба А.В., Хурин М.Л., Хомяков В.Б., Шишкунов М.Г. Геологическая позиция ртутного оруденения Северо-Западного Кавказа. - Сов.геология, 1971, вып. 5.

Маркова Э.А., Клемперт С.Я., Гаврилов А.М. Минералогия рудных тел Кокпатацкого рудного поля. - В кн. "Рудные формации и основные черты металлогении золота Узбекистана", Ташкент, Изд-во "ФАН", 1969.

Никифоров Н.А. Ртутно-сурьмяное оруденение Южного Тянь-Шаня. - В сб. "Условия размещения и вопросы методики прогнозирования". Фрунзе, Изд-во "ИЛИМ", 1969.

Озерова Н.А., Сауков А.А. Ртуть как индикатор при поисках рудных месторождений. - В кн. "Междунар. геол. конгресс, 21 сессия, Докл. сов.геол. Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики, раздел 1. Госгеолтехиздат, 1960.

Петровская С.Г. Эндогенные ореолы Шахтаминского рудного поля (Восточное Забайкалье). - Автореф. канд.дисс. Иркутск, 1971.

Сауков А.А. Геохимия ртути. - Труды ИГН АН СССР, 1946, вып. 78.

Сауков А.А. Миграция элементов и геохимические методы поисков. - В сб. "Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений". Изд-во АН СССР, 1959.

Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. Изд-во "Недра", 1969.

Соловов А.П. Параметры первичного ореола рассеяния эндогенного месторождения. - Геол.рудн.месторожд. 1966, № 3.

Терехова Г.А., Тимофеева Т.С., Быковская Л.П., Троянов Д.М., Бороздин В.Г. О новом типе ртутного оруденения в бассейне р.Пскем (Западный Тянь-Шань). - Узбекский геол. ж. 1971, № 2.

Троянов М.Д., Троянов Д.М., Бороздин В.Г. Новые данные о ртутном оруденении в Западном Тянь-Шане. - В кн. "Основные проблемы металлогении Тянь-Шаня". Фрунзе, Изд-во "ИЛИМ", 1971.

Федорчук В.П. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. Изд-во "Недра", 1964.

Федорчук В.П. Околорудные изменения ртутно-сурьмяных месторождений. Изд-во "Недра", 1969.

Фурсов В.З. Поиски слепых свинцово-цинковых месторождений по ореолам рассеяния ртути. - Докл. АН СССР, 1961, 137, № 2.

Фурсов В.З., Степанов И.И. О возможности определения формы нахождения ртути в горных породах и рудах. - Изв. АН Каз.ССР, серия геол., 1967, № 1.

Cornwall H.R., Lakin H.W., Nakgawa H.M., Stager H.K. Silver and mercury geochemical anomalies in the Comstock, Tonopah and Silver Reef district, Nevada-Utah. - Geol. Surv. Profess. Paper, 1967, No 575-B.

Dass A.S. Wall rock alteration of silver deposits. Cobalt and Gowganda, Ontario (31 M, 41 P). - Geol. Surv. Canada, Paper 1968, No 1, P.A.

Friedrich G.H., Hawkes H.E. Mercury dispersion halos as ore guides for massive sulfide deposits, West Shosta district, California. - Min. Depos., 1966, I, No 2.

Herzenberg R., Ahlfeld F. Blockit, ein neues Selenerz aus Bolivien. - Neues Jahrb. Min., Geol. und Paläontol., Abt. A, 1935, 69, Nr. 9.

Irich mining. Mining and Minerals Engin., 1970, 6, No 1.

Кисимото Ф., Такаси́ма К., Ка́то К., Нагаи С., Кубоки Д.,  
Каяма И., Комура К., Отакэ С. Ореолы ра́ссеяния ртути в поро-  
дах вмещающих золото-серебряные жилы рудника Тайо в префектуре  
Оита (японск.). — Bull. Geol. Surv. Japan, 1966, 17, № 7. Реф. ж. "Геоло-  
гия", 1967, № 8, 8Ж95.

Wells J.D., Stoiser L.R., Elliot J.E. Geology and geochemistry of  
the Cortez gold deposit, Nevada. — Econ. Geol., 1969, 64, No 5.

КЛАРКИ КОНЦЕНТРАЦИИ И ИХ РОЛЬ В ГЕОХИМИИ  
(на примере урана)

А.И.Перельман

Понятие о кларке – среднем содержании химического элемента в земной коре – относится к фундаментальным понятиям геохимии. "... После долгой полувековой работы геохимия овладела новым числом – новой константой мира" – сказал А.Е.Ферсман в 1944 г. (Ферсман, 1959, стр. 534). Медленно и не без сопротивления внедрялась эта константа в научное мышление, в исследовательскую и практическую деятельность геохимиков. "Эти данные – числа Кларка – долгое время не оказывали влияния на научную мысль, встречали возражения, и их огромное значение оценено было лишь за последнее десятилетие" – писал В.И.Вернадский в 1927 г. в "Очерках геохимии" (Вернадский, 1954, стр. 28). Сам Кларк был далек от геохимических проблем, "но благодаря тому реальному значению, какое возымели числа Кларка в новых учениях об атомах, тому влиянию, какое они оказывали на физическую и химическую мысль XX столетия, его работа целиком вошла в представления, слагавшиеся вне его кругозора" (Вернадский, 1954, стр. 28). Быть может, не лишне напомнить, что роль чисел Кларка для геохимии впервые установили именно В.И.Вернадский и А.Е.Ферсман. В дальнейшем проблеме кларков уделяли внимание почти все выдающиеся представители геохимической науки. Видное место данная тематика занимала и в работах А.А.Саукова. Исследования этого направления продолжаются в Отделе геохимии Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР (ИГЕМ) и в настоящее время (Рехарский, 1970; Перельман, 1968, и др.).

В последние десятилетия были не только уточнены кларки земной коры для большинства элементов, но и определено их среднее содержание в различных геохимических системах – ультраосновных, основных и кислых изверженных породах, осадочных породах, гидросфере, живом веществе и т.д. Эти данные в совокупности, несомненно, содержат ценную информацию о миграции элементов. Методам использования подобной информации, а также полученным геохимическим выводам и посвящается настоящая статья. Хотя автор рассматривает геохимию только одного элемента – урана, он надеется, что предлагаемая методика окажется полезной и при геохимическом анализе поведения других элементов.

Кларки и миграция. От величины кларка во многом зависит роль химического элемента в земной коре. Энергично мигрирующие элементы с высокими кларками часто определяют геохимическую обстановку, такие обобщенные показатели среды, как Eh, pH, тип восстановительной среды и т.д. Подобные элементы именуются типоморфными (Перельман, 1952, 1968).

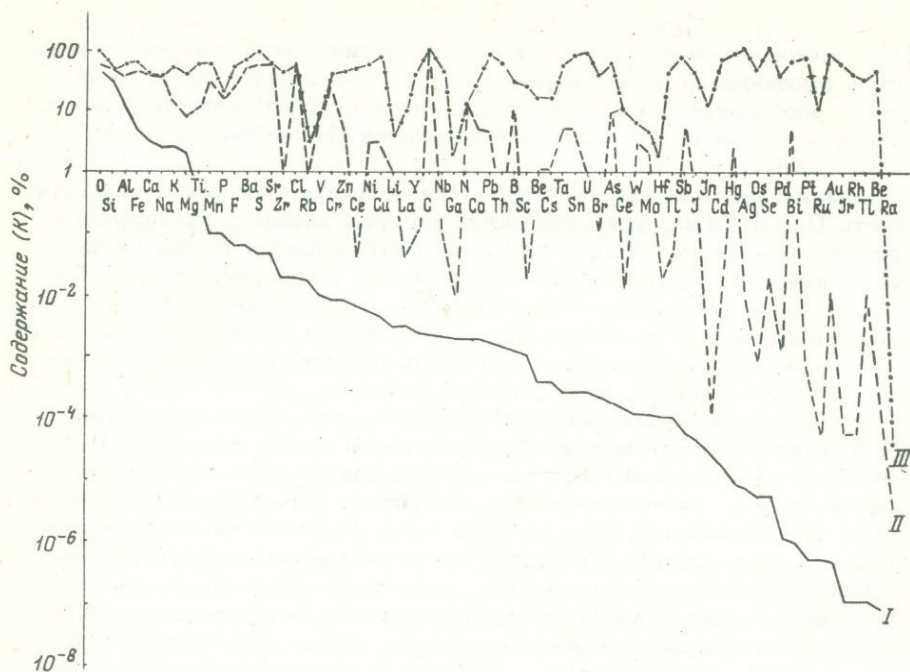
Именно высокий кларк и энергичная миграция определяют типоморфность O, S, H, Fe и других элементов, которые создают окислительную, глеевую, сероводородную, кислую, щелочную и прочие геохимические обстановки. В рудных месторождениях часто типоморфными являются Cu, Zn, Pb, Se. Элементы с особо низкими кларками не бывают типоморфными, так как их содержание мало и они не определяют особенностей среды — условия миграции других элементов. Это, например, относится к рению, радио, индию, таллию, скандию.

Низкий кларк урана ( $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ ) исключает его типоморфность. В большинстве геохимических систем земной коры — он, как правило, не определяет условий миграции других элементов и вынужден приспосабливаться к той геохимической обстановке, которая создается главными элементами (O, S, Fe, Cl, Na и т.д.). И только местами на урановых месторождениях высокая концентрация этого металла (порядка 0,1–1%) позволяет ему оказывать сильное влияние на окислительно-восстановительные условия среды (там уран становится типоморфным).

На фиг. 1 показана кривая логарифмов кларков элементов литосферы в порядке уменьшения величин кларков (I) и кривая содержания элементов в богатых рудах, как эндогенных, так и экзогенных (II). Как видим, между обеими кривыми наблюдается некоторое соответствие: с уменьшением кларков в общем уменьшается и содержание элементов в рудах. Но все же кривые сильно отличаются одна от другой, и прямой зависимости между кларками элементов и содержанием их в рудах нет; если первая кривая монотонно убывающая, то вторая отмечена максимумами и минимумами. Пики характерны для бария, стронция, серы, свинца, олова, ртути, содержание которых в рудах по сравнению с кларками велико и которые, таким образом, обладают большой способностью к концентрации в земной коре. Напротив, титан, цирконий, рубидий, церий, лантан, ниобий, галлий, торий, скандий, германий, гафний, индий образуют минимумы на кривой — их способность концентрироваться в земной коре относительно мала.

Уран на кривой I занимает "среднее положение" — 42-е место. Если учесть его 92-й порядковый номер в таблице Менделеева и общую тенденцию к уменьшению кларка с ростом порядкового номера, то его положение на кривой свидетельствует об относительно высоком кларке. По содержанию в богатых рудах (кривая II), напротив, уран относится к элементам со слабой способностью к концентрации.

На кривой III показаны содержания элементов в их минералах, т.е. максимально возможные в земной коре. Как видим, и эта кривая значительно отличается от кривой I и II. Многие редкие элементы образуют минералы, в которых их содержание составляет десятки процентов (уран, торий, теллур, селен, золото, платиноиды и др.), а следо-



Фиг.1. Среднее содержание элементов в литосфере (I), богатых рудах (II) и минералах (III)

вательно, их низкое содержание в рудах обусловлено исключительно низкой величиной кларка и связанными с ними низкими концентрациями в природных водах, расплавах, газовых системах. В результате не достигается произведения растворимости их возможных соединений и элемент остается в подвижном состоянии. Если бы кларки таких элементов, как серебро, селен, теллур, рений были бы выше, их содержание в природных водах также было бы намного выше (они в основном образуют растворимые соединения), число минералов было бы больше, концентрация в рудах выше. Но на кривой III также имеются свои "минимумы", относящиеся к рубидию, галлию, гафнию, индию, радью. Эти элементы не образуют собственных минералов (или почти не образуют). Их способность к концентрации особенно мала. Здесь сказывается не только величина кларка (для радия его влияние несомненно), но и некоторые химические свойства элементов — хорошая растворимость соединений (рубидий), близость ионных радиусов с более распространенными элементами (Rb — K, Ga — Al, Hf — Zr).

Таким образом, содержание химического элемента в данной геохимической системе зависит как от его химических свойств, определяющих способность к концентрации, так и от его распространенности в земной коре (кларка). Если мы вспомним, что химические свойства

элементов связаны с электронным строением атома (главным образом со строением валентной оболочки), а кларки в первую очередь определяются строением атомного ядра, то можно сформулировать следующее положение, представляющее собой развитие и некоторую модификацию известного "основного геохимического закона" В.М.Гольдшмидта (1933)<sup>1</sup>: содержание химических элементов в геохимических системах земной коры связано со строением их атомов, оно зависит как от строения атомного ядра, так и от строения электронных оболочек.

Кларки концентрации. При изучении геохимических систем особенно важно определять "кларк концентрации" — понятие о котором было предложено В.И.Вернадским в 1937 г. Кларк концентрации представляет собой отношение содержания элемента в данной геохимической системе (минерале, породе, первичном и вторичном ореоле и т.д.) к кларку литосферы или к кларку ее части — кислых изверженных пород, основных, осадочных и т.д.

Величина кларка концентрации (КК) дает представление о степени концентрации элемента в системе, в том числе в рудных телах месторождений (табл.1). Так, например, мы знаем много типов железорудных месторождений и рудопроявлений, главным образом экзогенного типа — осадочные сидеритовые руды, латеритные руды, озерные руды, железистые кварциты, и т.д. в которых кларк концентрации равен 10. С повышением кларка концентрации образование месторождений все затруднительнее. Так, для меди и свинца, кларк концентрации которых в рудах часто превышает 1000, возможность образования месторождений более ограничена, чем для железа.

Еще меньше возможностей для концентрации элементов при КК более 100 000, как, например, для ртути и сурьмы.

Кларк концентрации урана в рудах колеблется от 100 до 10 000 (табл.1, фиг.2). Сравнительно небольшому кларку концентрации урана в сочетании с высокой интенсивностью миграции этого элемента и способностью к концентрации в зоне гипергенеза соответствует большое число генетических типов уранового рудообразования. Таковы его концентрации в углях, битумах, песчаниках, торфяниках, фосфоритах, глинах с остатками рыб, бурых железняках, углеродистых сланцах и т.д. (Евсеева и Перельман, 1962). Не все генетические типы концентраций имеют промышленное значение, так как запасы в отдельных случаях очень малы, но все они образуют рудопроявления с концентрацией металла, отвечающей требованиям промышленности.

Если бы практическое значение имели только богатые руды, число генетических типов урановых месторождений должно было бы сократиться. Наоборот, если бы промышленность стала использовать еще более бедные руды, характеризующиеся кларком концентрации, равным 10–100, то в качестве месторождений стали бы фигурировать новые генетические типы, в том числе массивы осадочных и изверженных пород.

<sup>1</sup> См. также А.Е.Ферсман (1933), А.И.Перельман (1968).

Таблица 1

Кларки концентрации элементов в бедных и богатых рудах

Кларк концентрации	Бедные руды	Богатые руды
0-10	Fe	Mg, K
10-100	Mn, Co, V	Fe, Zr, Ti, Na, Ca
100-500	Cu, Ni, $\text{\textcircled{U}}$ , Ta	Mn, V
500-1000	Pb	Cu, Ni, TR, Ge, Sr, Tl, Ba
1000-10 000	Sn, Mo, W, Au, Pt	Cr, Pb, Co, $\text{\textcircled{U}}$ , Ta, S, Cl
10 000-100 000	Sb, Hg	Sn, W, Mo, Au, Pt
Больше 100 000	-	Sb, Hg

Следовательно, низкие требования промышленности к содержанию элементов в рудах увеличивает число "способов концентрации" - генетических типов рудообразования. Это с одной стороны расширяет возможности обнаружения рудных месторождений, а с другой - сильно затрудняет поиски, так как заставляет поисковиков тратить много сил на оценку неперспективных рудопроявлений.

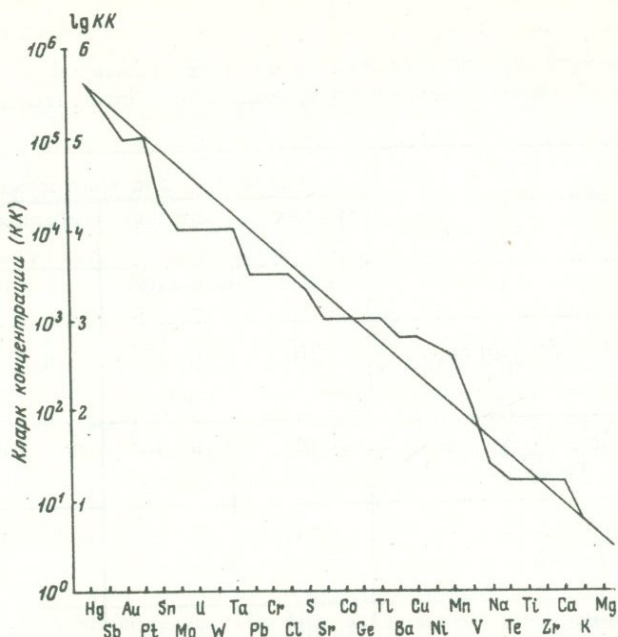
Именно сочетание высокой интенсивности и контрастности миграции урана с низкими кларками его концентрации обусловило существование огромного числа непромышленных рудопроявлений урана.

Н.И. Сафронов (1971) в последние годы развивает интересные представления об "энергии рудообразования". Он строит гипотетическую модель рудообразования, рассматривая этот процесс как концентрацию металлов от кларковых содержаний до рудных. Используя ряд допущений, Сафронов вывел формулу

$$\varepsilon = mRT \ln K,$$

где  $\varepsilon$  - минимальное количество энергии, затрачиваемое природой на рудообразование (в единице объема);  $m$  - количество грамм-атомов элемента, участвующее в процессе;  $R$  - газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура;  $K$  - безразмерная величина, показывающая, во сколько раз "атмосфера" данного элемента плотнее или разрежена по сравнению с геохимическим фоном в гранитоидах.

Для нас существенно, что величина  $K$  по существу представляет собой кларк концентрации элемента в рудах. Формула Н.И. Сафронова условна, однако весьма вероятно, что при любых исходных положениях в формуле энергии рудообразования сохранится величина  $K$ . Мы предполагаем, что кларк концентрации (вернее  $\ln$  кларка концентрации) характеризует энергию рудообразования. С этих позиций наибольшая



Фиг. 2. Кларки концентрации элементов в богатых рудах

энергия затрачивается на образование 1 см<sup>3</sup> руд сурьмы и ртути и наименьшая — на образование 1 см<sup>3</sup> железных, калийных руд, и руд прочих распространенных элементов.

**Запасы рудных месторождений и кларки.** О способности химических элементов к концентрации можно также судить по отношению запасов в месторождениях к кларку. Соответствующий показатель мы обозначим символом  $C$ , а результаты его определения приводим в табл. 2 (в пределах ряда элементы расположены по величине порядкового номера). Как видим, наибольшей способностью к концентрации ( $C = p \cdot 10^8 - p \cdot 10^{11}$ ) обладают сурьма и ртуть, которые при очень малых кларках образуют месторождения с запасами в сотни тысяч (для ртути) и миллионы (для сурьмы) тонн. Уран в этом отношении занимает среднее положение, попадая в одну группу с хромом, медью, цинком, алюминием, марганцем, золотом и другими элементами (табл. 2).

**Способность к минералообразованию и число минералов.** От кларка и кларка концентрации зависит в некоторой степени и способность элемента к минералообразованию. На это обратил внимание в 1946 г. А.А.Сауков, отметивший следующую тенденцию: чем меньше кларк элемента, тем меньше число его минералов. Здесь, понятно, нет прямой зависимости, так как способность к минералообразованию во многом определяется и химическими свойствами элементов, но все же влияние кларков проявляется достаточно отчетливо. Действительно, чем меньше

Таблица 2

Характеристика способности химических элементов  
к концентрации в земной коре, выраженная показателем С

Элементы	Величина С для месторождений			
	мелких	средних	крупных	уникаль- ных
Sb, Hg	$n \cdot 10^8$	$n \cdot 10^9$	$n \cdot 10^{10}$	$n \cdot 10^{11}$
Be, Cr, Fe, Mo, Ag, Sn, Pg, Bi	$n \cdot 10^7$	$n \cdot 10^8$	$n \cdot 10^9$	$n \cdot 10^{10}$
Li, Al, Cr*, Mn, Ni, Cu, Zn, Nb, Au, $\text{\textcircled{D}}$	$n \cdot 10^6$	$n \cdot 10^7$	$n \cdot 10^8$	$n \cdot 10^9$
Mg, Ti, V, Ni*, Zr, Ce(TR), Ta, Th	$n \cdot 10^5$	$n \cdot 10^6$	$n \cdot 10^7$	$n \cdot 10^8$
Co, Y, (TR), Pt*	$n \cdot 10^4$	$n \cdot 10^5$	$n \cdot 10^6$	$n \cdot 10^7$

\* Расчет на кларки в ультраосновных породах.

Примечание.  $C = \frac{\text{запасы месторождений (в т), по В.И.Красникову (1959)}}{\text{кларк литосферы (в \%), по А.П.Виноградову (1962)}}$

кларк элемента, тем в общем меньше и его содержание в природных системах земной коры, тем труднее достигается концентрация, превышающая произведение растворимости его возможных соединений и выпадение самостоятельной твердой фазы из природных вод. Это справедливо также для газовых систем и расплавов.

Так, например, высокие кларки Ca, Mg, Na, Sr, Ba определяют большие их концентрации в водах и возможность осаждения в результате испарения вод. Малые кларки Li, Cs, Be определяют столь низкие их концентрации в водах зоны гипергенеза, что осаждение и минералообразование данных металлов в процессе испарения не может осуществиться. Поэтому мы знаем минералы — эвалориты натрия, магнезия, кальция, стронция, и не знаем таковых для цезия и бериллия. Отметим, что по химическим свойствам и интенсивности миграции цезий и бериллий вполне могли бы концентрироваться при испарении аналогично натрию и магнезию.

Повышение рН имеет существенное значение для осаждения в зоне гипергенеза железа, алюминия, марганца, т.е. элементов с высокими

кларками, образующими минералы – гидроокислы, и этот же механизм имеет гораздо меньшее значение для осаждения серебра, цинка, никеля, кобальта, минералы-гидроокислы которых, как правило, не образуются (Перельман, 1968). Если бы названные металлы имели такие же кларки, как у железа и алюминия, то в земной коре были бы никелевые, серебряные, цинковые аналоги турьита, гиббсита, псиломелана и других гидроокисных минералов.

Вторичные минералы урана – элемента со сравнительно низким кларком ( $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ ) мы встречаем, как правило, на участках урановых месторождений, где содержание данного металла высокое. Действительно, только там обнаруживаются фосфаты, арсенаты, молибдаты, ванадаты, сульфаты, карбонаты уранила. Вне месторождений эти минералы отсутствуют или крайне редки. Если бы уран имел кларк, равный кларку кальция или железа, то его вторичные минералы были бы распространены очень широко – аналогично кальциту, гипсу, лимониту. Напротив, для элементов с еще более низкими кларками, например для рения ( $7 \cdot 10^{-8}\%$ ), вторичные минералы в зоне гипергенеза вообще не характерны (несмотря на некоторые общие черты миграции с ураном).

В группе щелочноземельных металлов растворимость сульфатов уменьшается с ростом порядкового номера – наименее растворим  $RaSO_4$ . Вместе с тем мы знаем минералы-сульфаты Ca, Mg, Sr, Ba, но не знаем сульфатов радия. Причина заключается в чрезвычайно малом кларке радия, определяющем его низкое содержание в природных водах ( $p \cdot 10^{-11}$  г/л), исключающее достижение концентрации, равной произведению растворимости для  $RaSO_4$  и образования самостоятельного минерала.

Таким образом, количество самостоятельных минералов является с одной стороны функцией химических свойств элементов, а с другой – кларка литосферы. Поэтому для того, чтобы судить о "способности элементов к минералообразованию", недостаточно знать число минералов, надо еще учитывать кларк.

Наибольшей способностью к минералообразованию обладают золото, висмут, теллур, которые при ничтожных кларках ( $p \cdot 10^{-7}\%$ ) все же образуют единицы или десятки самостоятельных минералов. Если бы, например, у натрия или кальция были такие низкие кларки, то можно не сомневаться, что данные металлы не имели бы собственных минералов (в пользу этого говорят и отсутствие самостоятельных минералов у радия, и малое число минералов цезия).

Высокой способностью к минералообразованию обладает и уран. Напомним, что число самостоятельных гипергенных минералов урана значительно превышает число гипогенных. Это объясняется тем, что в зоне гипергенеза уран преимущественно находится в шестивалентном состоянии, образуя уранил-ион  $UO_2^{2+}$ . Большие размеры этого иона исключают возможность изоморфного вхождения урана в решетки других минералов, в связи с чем возникают собственные минералы уранила – ванадаты, фосфаты, арсенаты и т.д. В эндогенных условиях уран преимущественно находится в четырехвалентной форме, его ион имеет небольшие размеры, близкие к размерам ионов кальция, тория,

## Предельные кларки концентрации элементов

Предельные кларки концентрации	Элементы	Предельные кларки концентрации	Элементы
$10^0 - 10^1$	Al, Si, Fe, O	$10^5 - 10^6$	U, As, Br, Mo, In, Sn, Ta
$10^1 - 10^2$	Na, Ca, P, K, Mg		
$10^2 - 10^3$	Ba, F, Ti, Mn, Rb, Sr	$10^6 - 10^7$	Cd, Sb, J
		$10^7 - 10^8$	Hg, Se, Pd, Bi
$10^3 - 10^4$	S, Cl, N, V, Cr, Zn Ca, Zr, Ba	$10^8 - 10^9$	Ag, Au, Te, Re
$10^4 - 10^5$	C, Be, Sc, Co, Ni, Ge, Y, Nb, Cs, Hf, W, Rb, Th		

иттрия и других металлов. Высокие температуры благоприятствуют изоморфизму, а сравнительно небольшие концентрации урана в расплавах и гидротермальных растворах – вхождению в решетку других минералов.

Предельные кларки концентрации. Максимально возможные в земной коре концентрации элементов часто не реализуются в рудах. Подобные концентрации встречаются в минералах. Поэтому наряду с понятием кларков концентрации рационально ввести понятие о предельных кларках концентрации, т.е. о максимально возможном кларке концентрации в минералах. Для распространенных элементов оба понятия близки, но для редких – часто различаются очень сильно (табл. 3). Различия между предельными кларками концентрации и кларками концентрации зависят от нескольких причин. Рудообразование часто происходит в результате заполнения рудным минералом пустот в породе – пор, трещин и т.д. – образований вкрапленных и прочих руд, в которых содержание элемента значительно ниже, чем в рудном минерале.

Рудообразование обычно сопровождается концентрацией не одного, а нескольких минералов, что также снижает содержание полезного элемента в руде. Так, например, при заполнении в ходе рудообразования значительных пустот или при метасоматозе вмещающая порода в обычном понимании в рудном теле отсутствует, но в нем содержатся как рудные минералы, так и жильные (кварц, кальцит, барит и т.д.).

Поэтому максимальное содержание элемента в рудах, приближающееся к предельному кларку концентрации, достигается в тех случаях, когда, с одной стороны, рудообразование осуществляется в значитель-

ных пустотах, например в крупных трещинах, а с другой – из рудоносных растворов осаждаются исключительно рудные минералы (без сопутствующих). Такие условия характерны для накопления многих распространенных элементов – натрия, хлора, серы, кальция, углерода, железа, и, как правило, не характерны для редких элементов.

В эпигенетических экзогенных урановых месторождениях соблюдается второе условие – на геохимическом барьере практически осаждаются только рудные элементы – уран, селен, молибден. Однако первое условие не соблюдается, так как при рудообразовании наблюдается заполнение пор в песках (Батулин и др., 1965).

Методика анализа величин кларков концентрации. Различия в кларках не позволяют при характеристике миграции сравнивать абсолютное содержание химических элементов в различных геохимических системах. Правильнее в этом случае сравнивать кларки концентрации, так как при этом как бы устраняется влияние кларка. Так, например, в табл. 4 приведено сравнение кларков концентрации урана и ванадия в разных системах земной коры. Содержание ванадия во всех системах больше, чем урана, и какие-либо геохимические выводы сделать нелегко. Но из данных таблицы мы легко устанавливаем, что уран энергичнее ванадия концентрируется в кислых породах, а ванадий немного сильнее концентрируется в глинах и сланцах, гораздо энергичнее в основных породах и наиболее энергично – в ультраосновных (относительно урана). Сравнительная геохимическая характеристика обоих элементов выявляется исключительно ярко. Дальнейшую характеристику поведения урана в различных геохимических системах приводим для некоторых элементов на основе анализа величин  $\frac{KKU}{KKX}$  (табл. 5). Исходные данные для расчетов взяты в основном из работ А.П. Виноградова (1954, 1962, 1967). Средний состав песчаников и карбонатных пород приведен по Турекьяну и Ведеполу (Войткевич и др., 1970, стр. 54).

Уран в мантии Земли (мантийность урана). К породам верхней мантии относятся ультраосновные породы, средний химический состав которых установлен довольно точно (Виноградов, 1962). О составе нижней мантии можно судить только по косвенным данным, иногда ее сравнивают с каменными метеоритами, кларк концентрации урана в которых очень мал –  $6 \cdot 10^{-3}$  (намного меньше, чем у большинства других элементов). Следовательно, система каменных метеоритов "запрещена" для урана, и его содержание в нижней мантии значительно меньше большинства химических элементов.

Содержание урана в ультраосновных породах (верхней мантии) также очень мало –  $3 \cdot 10^{-7}$  и кларк концентрации составляет  $1,1 \cdot 10^{-3}$ , т.е. меньше, чем у большинства других элементов. Только у тория он еще ниже. Уран является антиподом типичных элементов ультраосновных пород – магния, никеля и кобальта.

Следует еще раз подчеркнуть, что мантийность урана исключительно мала. Это обстоятельство нельзя не учитывать при рассмотрении вопроса об источнике урана гидротермальных месторождений. Для того чтобы видеть этот источник находящимся в мантии, нет оснований.

Таблица 4

Кларки концентрации урана и ванадия в различных системах земной коры

Геохимические системы	Среднее содержание		Кларки концентрации		$\frac{KKU}{KKV}$
	урана	ванадия	урана	ванадия	
Литосфера	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	1	1	1
Основные изверженные породы	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,2	2,2	0,09
Кислые	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	1,4	0,44	3,18
Глины и сланцы	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,3	1,4	0,89
Ультраосновные породы	$3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,44	$2 \cdot 10^{-3}$

Литофильность урана в земной коре ("гранитофильность" и "базальтофильность"). Рассмотрим относительную концентрацию урана в кислых и основных изверженных породах. Относительное содержание

урана в основных породах  $\frac{KKU}{KKX}$  меньше по сравнению с большинством других элементов. Таким образом по "базофильности" или "базальтофильности" (тенденции накапливаться в основных породах) устанавливается следующий ряд (по величине  $\frac{KKX}{KKU}$ ): Ni > (Sc, Cr, Co) >

> Mg > (Ca, V, Cu) > (Ti, Mn, Sb) > Fe > (P, Zn, Cd) > (Br, Mo, Pd, Ag) > Sr > J > As > > (Al, Ge, Hg) > (Se, Te, Hf, Re) > (N, O, Ga, La, Au) > In > Si > (Na, W, Bi) > Y > S > > Sn > Zr > F > (C, Pb) > Li > Ba > B > K > Rb > Cl > Cs > Th > (Tl, U) > Ta > Be.

Следовательно, система основных пород, как и мантия, неблагоприятна для урана.

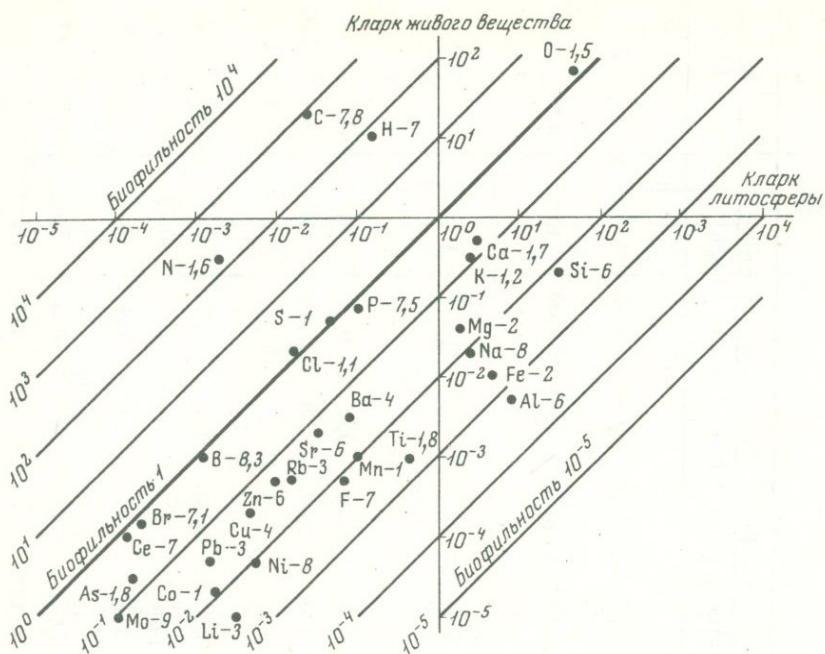
В кислых изверженных породах, напротив, уран имеет тенденцию накапливаться сильнее многих других элементов, и ряды "гранитофильности" по  $\frac{KKX}{KKU}$  имеют следующий вид: La > Tl > Be > Cl > U > Th > > (K, Cs) > Rb > Ba > C > (Pb, Li, B) > (Sn, F) > Zr > Y > W > (Na, Bi) > Si > (Ga, N, Au) > In > O > (Ge, Se, Nb, Mo, Te, J, Hf) > (Hg, Al) > (As, Sr) > S > Br > Pd > P > > Zn > Ag > Mn > Fe > Ca > Sb > Ti > V > : Cu > (Sc, Mg, Cr) > Co > Ni.

Таким образом, по тенденции накапливаться в кислых изверженных породах ("гранитофильности") уран входит в одну группу с такими типичными элементами гранитоидов, как Th, K, Rb, Be, Cs, Tl, Sn, Pb, F, Ra, Ba, Li.

В земной коре уран проявляет явную тенденцию накапливаться в ее верхней "гранитной" части. Она, несомненно, более реальна в качестве источника урана для рудообразования, чем "базальтовая оболочка".

## Относительная концентрация элементов

Геохимические системы	KKU	$\frac{KKU}{KKZn}$	$\frac{KKU}{KKCu}$	$\frac{KKU}{KKNi}$	$\frac{KKU}{KKPb}$	$\frac{KKU}{KKHg}$	$\frac{KKU}{KKAg}$	$\frac{KKU}{KKV}$	$\frac{KKU}{KKMo}$	$\frac{KKU}{KKSe}$	$\frac{KKU}{KKGe}$	$\frac{KKU}{KKTh}$
1. Мантия												
Каменные метеориты	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,6	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-3}$	2
Ультраосновные породы	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,16	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	3,33
2. Земная кора												
Литосфера	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<u>А. Изверженные породы</u>												
Основные	0,2	0,13	0,09	0,07	0,4	0,18	0,14	0,09	0,14	0,2	0,18	0,87
Кислые	1,4	1,94	3,33	10,0	1,12	1,46	1,97	3,18	1,4	1,4	1,4	1,00
<u>Б. Биосфера и ее производные</u>												
Глины и сланцы	1,28	1,33	1,25	0,78	1,0	0,27	0,90	0,89	0,70	0,10	0,89	1,50
Песчаники	0,18	0,9	1,0	6,0	0,5	0,6	-	1	1	0,18	-	1,8
Карбонатные породы	0,9	4,5	10,0	3,0	1,8	1,8	-	4,5	0,4	0,5	-	9
Гидросфера (океан)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	12	20	35	666	4	0,3	40	0,12	0,6	28,6	1714
Живое вещество	$4 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,1	0,5	0,13	$n \cdot 10^{-2}$	-	$n \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	-



Фиг. 3. Биофильность химических элементов

Этот вывод не нов в геохимии, так как к аналогичным представлениям пришло большинство исследователей. Наш метод только позволил установить, что по тенденции накапливаться в гранитной оболочке уран занимает одно из первых мест.

**Биофильность урана.** Огромная роль биогенной миграции в биосфере, возможное влияние ее и на гранитную оболочку (если считать правильным положение В.И.Вернадского, что гранитная оболочка — это "былые биосферы") заставляют особое внимание обратить на кларк концентрации урана в живом веществе, который мы предлагаем именовать "биофильностью урана".

По А.П.Виноградову (1954), среднее содержание урана в живом веществе не превышает  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Для живого вещества материков, которое, как известно, представлено в основном растениями, можно подсчитать ориентировочную величину кларка урана. По данным А.Л.Ковалевского (1966), среднее содержание урана в золе растений Сибири составляет  $(1,5) \cdot 10^{-5}\%$ . Близкие величины приводят и другие авторы. Исходя из средней зольности растений в 5-2%, легко рассчитать в возможные колебания содержания урана в живом веществе: при 5% золы —  $5 \cdot 10^{-7}$  —  $2,5 \cdot 10^{-6}$ , при 2% золы —  $2 \cdot 10^{-7}$  —  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Таким образом кларк для растений заключен в пределах  $2,5 \cdot 10^{-6}$  —  $2 \cdot 10^{-7}\%$ . В своих расчетах мы в дальнейшем условно принимаем величину  $1 \cdot 10^{-6}\%$ .

Расчеты  $\frac{KKU}{KKX}$  в живом веществе свидетельствуют о слабой биофильности урана, более низкой, чем у большинства других элементов. Только у лития, железа, алюминия и таллия биофильность еще меньше (фиг. 3).

Ряды биофильности по  $\frac{KKX}{KKU}$  имеют следующий вид:  $C > N > O > Cl > S > B > (P, Br) > Ge > (Se, Sn) > As > Ca > K > (V, Mo) > (Zn, Sr) > Ba > Cu > Pb > Cs > Rb > Mg > (Mn, Co) > (Na, Ni) > F > Si > \square > (Li, Y) > Fe > Ti > Al$ .

У отдельных видов растений и животных биофильность может значительно колебаться, но как правило, биогенная миграция урана не играет существенной роли в его геохимии, уран не концентрируется биогенным путем. Этот вывод не исключает огромной косвенной роли живого вещества в геохимии урана как создателя восстановительной среды и сорбента металла.

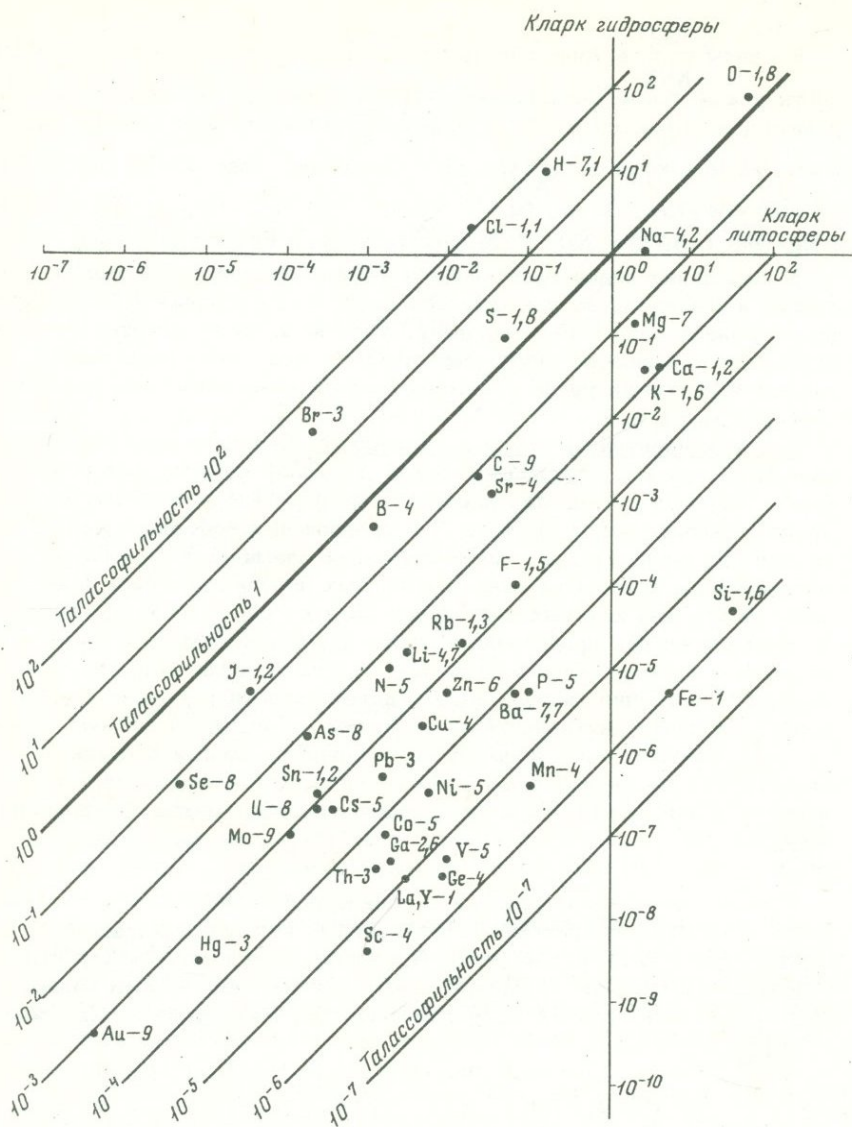
Кларк концентрации урана в гидросфере. Среди систем гидросферы наибольшую роль в круговороте урана в земной коре играют речной сток и мировой океан. Для характеристики интенсивности миграции урана в речных водах автором был предложен коэффициент водной миграции  $K_x$ , равный отношению содержания элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в горных породах бассейна (Перельман, 1955). Для крупных рек расчет следует вести на кларк литосферы. В этом случае  $K_x$  представляет собой кларк концентрации урана в минеральном остатке речной воды. Как мы установили, эта величина превышает 1 и обычно меньше 10. По интенсивности миграции в реках уран аналогичен двухвалентным катионам — кальцию и магнию, причем его  $K_x$  обычно меньше кальция. К сожалению, данные о среднем химическом составе речной воды для большинства элементов отсутствуют, в связи с чем мы не можем использовать здесь метод определения  $\frac{KKU}{KKX}$

Среднее содержание урана в океанической воде  $2 \cdot 10^{-7}\%$ , что дает кларк концентрации, равный  $8 \cdot 10^{-4}$ . Эту величину мы предложили именовать талассофильностью урана (Евсеева, Перельман, 1962). Талассофильность химических элементов изображена на фиг. 4. Как видим, уран отличается средней талассофильностью. Ряды талассофильности

по  $\frac{KKX}{KKU}$  имеют следующий вид:  $Cl > Br > S > Na > B > J > Mg > Sr > K > Ca > Mo > Li > Ag > (F, Se) > Rb > (Sn, \square) > Sb > Au > Cd > As > Hg > (Zn, Cs) > P > Cu > Ge > In > Ni > (V, Ba) > Co > (Si, Y, Tl) > Sc > Mn > Pb > Ga > La > Th > Nb > Zr > Ti > (Cr, Fe) > Be > Al$ .

Уран сравнительно легко извлекается из морской воды и накапливается в осадках. Это подтверждается и данными по содержанию урана в морских илах и осадочных породах.

Кларки концентрации урана в глинах и сланцах. Эта величина равна 1,2, т.е. по способности концентрироваться в глинах и сланцах уран занимает среднее положение: он более "глинофилен", чем Si, Ca, P, F, Mg, Mn, Ra и менее "глинофилен", чем C, Se, Te, J, Br, S, B и т.д.



Фиг. 4. Талассофильность элементов

Ряды "глинофильности" по  $\frac{KKX}{KKU}$  следующие:  $C > N > Se > Te > B > S > Hf > Hg > (Sn, Sb) > As > Cs > Br > J > Cd > Mo > Ni > Ga > W > (V, Ge) > Ag > Ta > La > Rb > Sr > \square > Al > Pb > Ba > Cr > Zr > O > (Co, Bi) > Cu > (Sc, Ti, Y, Nb, Tl) > Zn > Cl > K > (Ca, Th) > P > Si > Be > F > Mg > Fe > Mn > Na > Au$ .

Кларки концентрации урана в морских глинистых осадках

Характер осадка	Кларк концентрации	Литературная ссылка
Глубоководный глинистый	0,5	Войткович и др. (1970, стр.54)
Современный глинистый ил Черного моря	1,1	Батурин и др. (1966)
Древнечерноморские сапропелевидные илы	5,2	Там же
Современные глинистые илы Каспийского моря	3,2	Там же
Углеродисто-кремнистые нижнепалеозойские сланцы Тянь-Шаня	4,0	Рехарский (1970)
Глины и сланцы	1,2	Виноградов (1967)

Кларки концентрации урана в илах современных морей и океанов. По Турекьяну и Ведыполю (Войткович и др., 1970, стр. 54), глубоководные глинистые осадки содержат  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$  урана, что отвечает  $KK = 0,5$ . Для глинистых илов Черного моря приводят более высокую величину:  $2,8 \cdot 10^{-4}$  (Виноградов, 1967), что соответствует  $KK = 1,12$  (табл. 6). По способности к концентрации в современных глубоководных глинистых осадках элементы образуют следующий неполный ряд

по  $\frac{KKX}{KKU}$ :  $Cl > Br > Mo > (Ba, Ni, Cu, Se) > S > (Zn, B) > (Li, Cs, Na) > V > (Ca, Mg) > Tl > (Rb, Be) > [U], Pb, Si > Co > F > K$ .

Большое значение имеет содержание органического вещества в осадках, благоприятствующее концентрации урана. Эта тенденция прослеживается и на молодых (четвертичных) и на древних отложениях (табл. 6).

Кластофильность урана. Значительно ниже, чем в глинах, содержание урана в песчаниках:  $4,5 \cdot 10^{-5}$ , что отвечает  $KK = 0,18$ . По кластофильности уран занимает одно из последних мест. Ряды  $\frac{KKX}{KKU}$  для песчаников ("ряды кластофильности") имеют следующий вид:  $F, J > V > Ca > W > Se > Tl > (Br, S, Ge, As) > (Li, Cr) > (Pb, K, Rb) > (Al, Hg, Mg) > Zn > ([U], V, Cu, P, Fe) > Si > Na > (Cl, Sr) > Ni > Co$ . Характер этих рядов заставляет сомневаться в правильности данных Турекьяна и Ведыполя (Войткович и др., 1970, стр. 54) для среднего состава песчаников. Так, не совсем понятна высокая кластофильность йода, бора, селена, брома, малая кластофильность Si. Данные по W, Pb, K, Rb, Al, V, Cu, Fe, Cl, Sr, Ni, Co в общем отвечают имеющимся представлениям.

Кларки концентрации урана в карбонатных илах и карбонатных породах

Порода	Кларк концентрации	Литературная ссылка
Известняки Юго-Западного Тянь-Шаня	0,3	Рехарский (1970)
Доломиты Юго-Западного Тянь-Шаня	0,5	Там же
Современные известковые илы Черного моря	5,6	Батурин и др. (1966)
Глинисто-известковые илы Черного моря	2,4	Там же
Известняки	0,5	Наумов и др. (1963, стр.238)
Карбонатные породы	0,88	То же (стр. 239)
Карбонатные породы Русской платформы	0,84	Баранов и др. (1956)

Кларки концентрации урана в карбонатных илах и карбонатных породах. Сведения о концентрации урана в известковых илах и карбонатных породах весьма разноречивы (табл.7). Все же, очевидно, основная масса карбонатных пород обеднена ураном. Исходя из значений чисел Турекьяна и Ведеполя, получаем следующие ряды  $\frac{KKX}{KKU}$  для карбонатных пород ("ряды карбонатфильности"):  $Ca > (Mg, S, J, Br) > Mo > (Se, B, Sr) > Mn > (U, Cl) > As > (Al, F, W, Hg, Pb) > (P, Sb) > Ni > (Zn, V) > Li > (Cr, Ge, K) > Cu > (Si, Fe) > (Na, Ba) > Co$ .

Кларки концентрации урана, молибдена и меди в горных породах Юго-Западного Тянь-Шаня. В.И.Рехарский (1970) выполнил обстоятельное исследование по геохимии пород Юго-Западного Тянь-Шаня. Заимствуя данные из его труда, мы подсчитали кларки концентрации урана, молибдена и меди (табл. 8).

Как видим, в данном регионе наибольшую тенденцию накапливаться в кислых интрузивах проявляет молибден; несколько слабее эта тенденция у урана и намного слабее у меди, которая тяготеет к основным породам. Аналогичная тенденция характерна и для эффузивов.

Все три элемента концентрируются в углеродисто-кремнистых сланцах, причем наиболее энергично концентрируется молибден, за ним следует уран и слабее всего накапливается медь.

В глинах уран и молибден концентрируются в равной степени (КК = 1,2), а медь, напротив, рассеивается почти в два раза (КК=0,6).

Отличие урана от молибдена состоит в том, что последний слабо концентрируется в песчаниках (КК = 1,2) и алевритлах (КК = 1),

Таблица 8

Кларки концентрации урана, молибдена и меди в породах  
Юго-Западного Тянь-Шаня

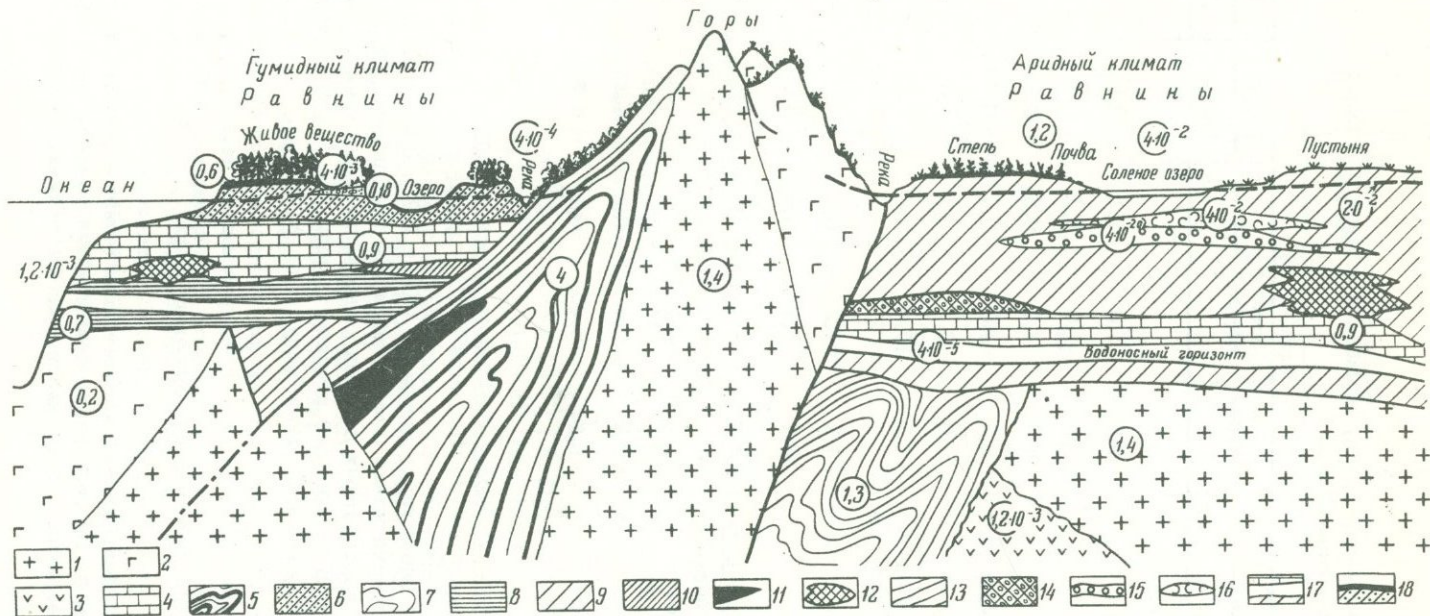
Порода	ККУ	КК Мо	КК Cu	ККУ	ККУ
				КК Мо	КК Cu
Интрузивные породы:					
основные	0,6	1,0	1,1	0,6	0,5
средние	0,7	1,0	0,5	0,7	1,4
кислые	1,0	1,1	0,5	0,9	2,0
Эффузивные породы	0,7	1,0	0,4	0,7	1,7
Осадочные породы	0,6	0,6	0,5	1,0	1,2
Углеродисто-кремни- стые сланцы	4,0	10,0	2,6	0,4	1,5
Глины	1,2	1,2	0,6	1,0	2,0
Песчаники	0,7	1,2	0,5	0,6	1,4
Алевролиты	0,6	1,0	0,6	0,6	1,0
Сланцы в том числе					
метаморфические	0,7	0,4	0,9	1,7	0,8
доломиты	0,5	0,4	0,2	1,2	2,5
известняки	0,3	0,4	0,2	0,75	1,5

в которых содержание урана понижено (КК = 0,7 и 0,6). В этом отношении концентрация урана имеет тенденцию приближаться к концентрации меди. В карбонатных породах содержание всех трех металлов понижено, причем в наибольшей степени у меди. По "карбонатофильности" уран приближается к молибдену, а не к меди.

Основной закон гипергенной миграции урана

На фиг. 5 показаны кларки концентрации урана в различных геохимических системах. Помимо ранее приведенных данных, здесь использованы также сведения о содержании урана в почвах, рассолах и дру-

## М а т е р и к



Фиг. 5. Кларки концентрации урана

1 - изверженные породы кислые; 2 - то же, основные; 3 - то же, ультраосновные; 4 - известняки; 5 - сланцы углеродисто-кремнистые; 6 - песчаники; 7 - глины и сланцы; 8 - глины; 9 - терригенные породы; 10 - бокситы; 11 - антрацит; 12 - нефть; 13 - глубоководная красная глина; 14 - бурый уголь; 15 - галолиты; 16 - гипсолиты; 17 - рассолы; 18 - почва

гих системах. В табл. 9 приведены химические элементы, обладающие такой же способностью к концентрации и рассеянию в разных системах земной коры, как и уран.

Уран, как показано, характерный элемент верхней части земной коры — гранитной и осадочной оболочки. В мантии он сильно рассеян — его кларк концентрации равен  $n \cdot 10^{-3}$ . По способности к рассеянию в ультраосновных породах уран занимает одно из первых мест.

Не характерен уран и для базальтовой оболочки (кларк концентрации равен 0,2); по степени рассеяния к нему наиболее близки торий и таллий и несколько дальше отстоят калий, рубидий, цезий, бериллий, радий и хлор. Напротив, для гранитной оболочки, как показывает кларк концентрации, характерна концентрация урана и большой группы аналогичных ему элементов.

Пересчет данных по кларкам изверженных пород, произведенный другими методами, приводит в общем к сходным выводам. В этом отношении интересны труды П.П.Смолина (1966) и В.И.Рехарского (1970).

Хотя по кларку концентрации урана гранитная и осадочная оболочки близки, между ними имеются существенные геохимические различия. В кислых изверженных породах уран концентрируется с той же или близкой интенсивностью, что и Th, Li, K, Rb, Cs, Tl, Be, Ba, Ra, F, Cl, Br, составляющие характерную ассоциацию кислых пород. В глинах и сланцах к этим элементам еще добавляются многие халькофилы — Cu, Pb, Zn и сидерофилы — Fe, Mn, Ni, Co, Cr и даже такой типичный элемент ультраосновных пород, как магний. Это связано с законами геохимии гипергенеза — со способностью большинства металлов сорбироваться глинами и органическим веществом, а также осаждаться на восстановительном барьере (Евсеева, Перельман, 1962; Перельман, 1968; Зеленова и др., 1970).

В качестве источника урана при рудообразовании гранитоиды и другие кислые изверженные породы в общем так же благоприятны, как и осадочные толщи — глины и сланцы. Естественно, что наиболее богатые разности пород в этом отношении особенно предпочтительны. С этих позиций весьма интересны представления тех геохимиков, которые особую роль в рудообразовании отводят углеродисто-кремнистым сланцам, обогащенным ураном, молибденом и их спутниками (Тугаринов, 1963). Однако, кларк концентрации — это только указание на возможность рудообразования, превращение которой в действительность связано со многими факторами, в том числе и с геохимическими (состав растворов и др.).

В биосфере для урана характерна интенсивная водная миграция в кислородных водах с речным и подземным стоком. По величине коэффициента водной миграции уран близок к кальцию, магнию, стронцию, иттрию, цинку, молибдену. Однако в отличие от первых трех металлов, он легко осаждается на восстановительном барьере в водоносных горизонтах и илах. Этим и определяется парагенная ассоциация металлов в эпигенетических экзогенных месторождениях — U, Mo, Se, возможно, также Re (Батулин и др., 1965).

Таблица 9

Элементы по интенсивности концентрации и рассеяния в геохимических системах аналогичные урану.  
Распределены по значению кларка концентрации

Геохимические системы	Критерий выделения по величине $\frac{KKU}{KKX}$	Мантия		Небиосферная земная кора		Биосфера					
		нижняя	верхняя	базальтовая оболочка	гранитная оболочка	глины и сланцы	песчаники	карбонатные породы	реки	океан	живое вещество
KKU		$6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,2	1,4	1,3	0,18	0,9	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Элементы-спутники (парагенные ассоциации и др.)	1,1-0,9	Ba	Нет	Tl, Th	Rb, Li, Be, Cs, Tl, Th, Pb, Cl, F, Ra, K, Ba, Sn, Ag, Br	Pb, Sr, Ba, Rb, Ge, Ag, Cr, Al, Bi, Cu, Be, W	Mo, V, Cu, Zn, P, Fe	Cl, Mn	-	Rb	-
	2,0-0,5	Pb, Ba, Th	Ba	Tl, Th, Cs, Rb, K, Ra, Cl, Be	Th, Rb, Li, Be, Cs, Tl, Sn, Pb, Cl, Br, F, Ra, K, Ba, Mo, Se, Zn, Hg, J, S, Na, Sr, Ge, As, Si, P, Ag	Cu, Pb, Sr, Ba, Rb, Be, Ge, Th, Ag, Cr, Al, W, Bi, Mo, V, Zn, Ni, Co, J, Ca, Mg, Ra, K, Li, Tl, Si, P, Fe, Mn, F	Mo, V, Cu, Zn, P, Fe, Th, Pb, Hg, Na, Mg, K, Rb, Si, Al	Cl, Mn, Se, Pb, Hg, F, B, Si, As, Al, W	Mo, Zn, F, B, Ca, Na, Mg, Sr	Rb, Se, Sn, As, Sb, Au	F, Na, Sr, Li, Si, Fe

## Интенсивность биогенной и водной миграции элементов

Водная миграция		Биогенная миграция	
		интенсивная	слабая
Интенсивная	Слабо-контрастная	B, S, Ca, Mg, Na, F, Cl, Br, Sr(?), Ra, J	-
	Контрастная (с концентрацией элементов на геохимических барьерах)	Mn, Fe, Cu, Zn, Ag, Pb(?), Co	U, Se, Mo(?), Cd(?), Hg(?)
Слабая	-	P, K	Al, Ti, Sc, Cr, Be(?), Ga, V, Rb, Y, Zr, Nb, Te, Cs, TR, Hf, Ta, W, Pt, Tl, Th

Талассофильность урана низкая, и большая часть металла, принесенная с речным стоком в океан, осаждается из морской воды. Здесь, вероятно, преобладающую роль играют сорбционные процессы, так как по величине КК уран ближе всего к рубидию. Для илов, обогащенных органическим веществом, важна также роль восстановительного барьера.

Уран ядовит и, несмотря на высокую подвижность в водах, живые организмы его не концентрируют. Биогенная миграция в истории этого элемента не играет сколько-нибудь существенной роли.

Таким образом, характерная особенность гипергенной геохимии урана состоит в том, что он представляет собой сильно гидрофильный элемент (с контрастной и энергичной водной миграцией), но слабо биофильный. Подобное сочетание встречается не часто. Как правило, элементы, легко образующие растворимые соединения и энергично мигрирующие в природных водах, концентрируются живым веществом (табл. 10). Таковы B, S, Ca, Mg, Na, F, Cl, Br, J, Fe, Mn' и др. Наоборот, элементы, малоподвижные в водах, слабо захватываются организмами — Al, Ti, Zr, Cr, Ga и др.

Все это позволяет расширить и уточнить ту формулировку основного закона геохимии урана в зоне гипергенеза, которая была нами дана ранее (Евсеева, Перельман, 1962): поведение урана в зоне гипергенеза определяется его слабой биофильностью, энергичной водной миграцией в окислительной обстановке (как Ca, Mg, Na, Sr, F, Zn) и сла-

бой миграцией в восстановительной (как Al, Ti, Zr, Th, TR), что приводит к концентрации урана на восстановительном барьере (сероводородном и глеевом).

### Литература

- Баранов В.И., Ронов А.Б., Кунашева К.Г. К геохимии рассеянного тория и урана в глинах и карбонатных породах Русской платформы. - Геохимия, 1956, № 3.
- Батулин С.Г., Головин Е.А., Зеленова О.И. и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Атомиздат, 1965.
- Батурин Г.Н., Коченов А.В., Ковалева С.А. Некоторые особенности распределения урана в водах Черного моря. - Докл. АН СССР, 1966, 166, № 3.
- Вернадский В.И. Очерки геохимии. 2-е изд., М., 1934. - В кн. "Избранные сочинения", т.1. Изд-во АН СССР, 1954.
- Виноградов А.П. Прим.ред. - В кн. "В.И.Вернадский. Избранные сочинения", т.1. Изд-во АН СССР, 1954.
- 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. Изд-во "Наука", 1967.
- Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. Изд-во "Недра", 1970.
- Гольдшмидт В.М. Главнейшие работы по геохимии и кристаллохимии. - В серии "Основные идеи геохимии", вып.1. Госхимтехиздат, 1933.
- Евсеева Л.С., Перельман А.И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. Госатомиздат, 1962.
- Зеленова О.И., Виселкина М.А., Перельман А.И. Два типа восстановительных барьеров в экзогенных урановых месторождениях. - Атомная энергия, 1970, 28, вып. 1.
- Ковалевский А.Л. Естественные радиоактивные элементы в растениях Сибири. Улан-Удэ, 1966.
- Красников В.И. Основы рациональной методики поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959.
- Наумов Г.Б., Коченов А.В., Герасимовский В.И., Германов А.И. Уран в осадочных породах. - В кн. "Основные черты геохимии урана". Изд-во АН СССР, 1963.
- Перельман А.И. Типоморфные химические элементы в ландшафте. - Природа, 1952, № 4.
- Перельман А.И. Очерки геохимии ландшафта. Географгиз, 1955.
- Перельман А.И. Геохимия ландшафта. 2-е изд. Высшая школа. 1966.
- Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). 3-е изд. Изд-во "Недра", 1968.

Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, изд-во "Наукова думка", 1966.

Рехарский В.И. Особенности распределения молибдена, урана, меди и других элементов в породах на примере юго-западных отрогов Тянь-Шаня. - Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 1.

Рехарский В.И. Периодичность коэффициента распределения и закономерности накопления элементов в изверженных горных породах. - В сб. "Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов". Изд-во "Наука", 1966.

Рехарский В.И. О зависимости между содержанием молибдена, урана и меди в интрузивных и осадочных породах юго-западных отрогов Северного Тянь-Шаня. - В сб. "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе". Изд-во "Наука", 1970.

Сауков А.А. О причинах ограниченности числа минералов. - В сб. "Вопросы минералогии, геохимии и петрографии". Изд-во АН СССР, 1946.

Сауков А.А. Радиоактивные элементы Земли. Госатомиздат, 1961.

Сауков А.А. Геохимия, 3-е изд. Изд-во "Наука", 1966.

Сафронов Н.И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений, Изд-во "Недра", 1971.

Смолин П.П. Прикладное значение петрохимической дисперсии кларков. - Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.

Тугаринов А.И. О причинах образования рудных провинций. - В сб. "Химия земной коры, т.1". Изд-во АН СССР, 1963.

Ферсман А.Е. Геохимия, т.1-4. Госхимтехиздат, 1933-1939; - В кн. "Избранные труды", т.3, Изд-во АН СССР, 1955; т.4 - 1958; т.5 - 1959.

Ферсман А.Е. Химия Земли на новых путях. Изд-во Моск. об-ва испыт.природы, 1944; - В кн. "Избранные труды", т.5. Изд-во АН СССР, 1959.

# ИНВЕРСИОННОСТЬ НАКОПЛЕНИЯ U, W, Mo и Cu В МАГМАТИЧЕСКИХ ДИФФЕРЕНЦИАТАХ И ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

В.И. Рехарский

Молибден, вольфрам, уран и медь являются элементами, образующими различные парагенетические ассоциации на молибденовых месторождениях и рудопроявлениях. Изучение закономерностей накопления молибдена, вольфрама, урана и меди в магматических дифференциатах и послемагматических растворах свидетельствует об изменении порядка - "инверсионности" - данных элементов в рядах миграции при формировании магматических дифференциатов и послемагматических растворов. Это позволяет говорить о специфических чертах поведения рудных элементов в магматических и послемагматических процессах и выявить особенности связи между этими процессами при рудообразовании.

## Закономерности накопления рудных элементов в магматических дифференциатах

Закономерности накопления рудных элементов в магматических дифференциатах во многом зависят от поведения главных петрогенных элементов и кислотных компонентов в процессе развития магматического очага.

С целью получения объективных данных об особенностях накопления в различных магматических дифференциатах рудных элементов, а также петрогенных элементов и галоидов были использованы коэффициенты накопления. При расчете коэффициентов принята следующая схема последовательности образования различных магматических дифференциатов (от ранних к поздним): ультраосновные - основные - средние - кислые и субщелочные. В качестве средних содержаний элементов в магматических дифференциатах использованы кларки элементов, характерные для ультраосновных (Cu), основных (Co), средних (Cs), кислых и субщелочных пород (Ск)<sup>1</sup>. Коэффициенты накопления - начальный (K<sub>I</sub>), промежуточный (K<sub>II</sub>), конечный (K<sub>III</sub>) и средний (K<sub>ср</sub>) - рассчитывались по формулам:

$$K_I = \frac{3Cu}{Co + Cs + Ck}, \quad K_{II} = \frac{Cu + Co}{Cs + Ck}, \quad K_{III} = \frac{Cu + Co + Cs}{3Ck} \quad \text{и}$$

$$K_{ср} = (K_I + K_{II} + K_{III}) : 3.$$

<sup>1</sup> Кларки элементов в изверженных породах взяты из работы А.П. Виноградова (1962)

Коэффициенты накопления позволяют судить о емкости равных масс магматических дифференциатов различного состава по отношению к тому или иному элементу в процессе развития магматического очага. Тем самым они дают возможность получить объективную информацию о преимущественной концентрации каждого элемента в определенных магматических дифференциатах.

$K_I > 1$  свидетельствует о преимущественном накоплении элемента в магматических дифференциатах ультраосновного состава,  $K_{II} > 1$  - основного,  $K_{III} > 1$  - среднего,  $K_{III} < 1$  - кислого и субщелочного составов. В соответствии со значениями начального, промежуточного и конечного коэффициентов накопления типичными элементами для ультраосновных дифференциатов являются Ni, Cr, Co, Mg, Mn, Fe, для основных - Cu, Ca, Ag, Sb, Zn, V, для средних - P, Br, Cd, для кислых и субщелочных - U, W, Mo, Be, Sn, Pb, Si, Al, K, Na, Li, Rb, F, Cl, Tl, Ta и др. На основании изучения величин средних коэффициентов составлен общий ряд накопления элементов в магматических дифференциатах ультраосновного - основного - среднего - кислого и субщелочного составов (табл. 1)<sup>1</sup>

В этом ряду центральное положение занимает кислород, который довольно равномерно концентрируется в различных магматических дифференциатах. Удаляясь от кислорода, элементы располагаются в ряду в порядке возрастания тенденции к накоплению в ранних дифференциатах основного-ультраосновного ( $K_{ср} > 1$ ), или среднего-кислого и субщелочного ( $K_{ср} < 1$ ) состава. Чем больше превышает единицу  $K_{ср}$  любого элемента, тем в более основных ранних дифференциатах он преимущественно концентрируется, а чем меньшей доле единицы равен его  $K_{ср}$ , тем в более поздних кислых и субщелочных продуктах этот элемент накапливается.  $K_{ср}$  для урана равен 0,10, вольфрама - 0,33, молибдена - 0,62 и меди - 1,72.

Медь накапливается в ранних дифференциатах основного состава, а уран, вольфрам и молибден - в поздних кислого и субщелочного. При этом в группе U - W - Mo тенденция элементов к накоплению в поздних дифференциатах увеличивается от молибдена к урану:  $U > W > Mo$ . Из петрогенных элементов в ранних дифференциатах концентрируется Mg (13,74)<sup>2</sup>, Fe (2,29), Mn (1,91), Ca (1,30), а в поздних - K (0,16), Na (0,44), Al (0,46), Si (0,71). Из галоидов для поздних дифференциатов особенно показательны F (0,31) и Cl (0,32).

Указанные особенности накопления элементов в магматических дифференциатах согласуются с данными многих исследователей, изучавших распределения молибдена, вольфрама, урана, меди и других элементов в различных сериях изверженных пород (Виноградов, 1962; Иванова и др., 1968; Курода, Сандел, 1959; Рехарский, 1965; Студенникова и др., 1960; Таусон, 1961; Туровский, 1957, и др.).

<sup>1</sup> Расчеты истинных и приближенных коэффициентов накопления приведены в работе В.И.Рехарского (1966).

<sup>2</sup> В скобках указана величина  $K_{ср}$ , характерная для элемента.

Ряд накопления элементов для серии магматических дифференциатов, охватывающий ультраосновные, основные, средние, кислые и субщелочные породы

№ п.п.	Элемент	K <sub>ср</sub>	№ п.п.	Элемент	K <sub>ср</sub>	№ п.п.	Элемент	K <sub>ср</sub>	№ п.п.	Элемент	K <sub>ср</sub>	№ п.п.	Элемент	K <sub>ср</sub>
1	Ni	51,16	15	V	1,63	28	P	0,78	42	C	0,45	56	Ba	0,19
2	Cr	27,05	16	Sb	1,42	29	Br	0,76	43	Na	0,44	57	Li	0,19
3	Co	14,44	17	Ca	1,30	30	Po	0,74 <sup>*</sup>	44	Ga	0,42	58	K	0,16
4	Mg	13,74	18	Ti	1,15	31	Si	0,71	45	Nb	0,42	59	Rb	0,14
5	Pd	5,12 <sup>*</sup>	19	Ag	1,13	32	As	0,66	46	In	0,37 <sup>*</sup>	60	Cs	0,14 <sup>*</sup>
6	Rh	4,00 <sup>*</sup>	20	Au	1,04 <sup>*</sup>	33	Mo	0,62	47	Bi	0,37	61	Pa	0,11 <sup>*</sup>
7	Sc	3,09	21	Se	1,00	34	Sr	0,61	48	Sn	0,36 <sup>*</sup>	62	Ac	0,11 <sup>*</sup>
8	Pt	2,68 <sup>*</sup>	22	Te	1,00	35	N	0,55	49	Zr	0,36	63	Ra	0,11 <sup>*</sup>
9	Ir	2,51 <sup>*</sup>	23	Zn	0,95	36	Hg	0,50 <sup>*</sup>	50	W	0,33	64	Fr	0,11 <sup>*</sup>
10	Fe	2,29	24	O	0,91	37	S	0,50	51	Cl	0,32	65	U	0,10
11	Ru	2,00 <sup>*</sup>	24	O	0,91	38	Y	0,49 <sup>*</sup>	52	F	0,31	66	Th	0,10
12	Os	2,00 <sup>*</sup>	25	Re	0,88 <sup>*</sup>	39	J	0,48	53	La	0,30 <sup>*</sup>	67	Be	0,10
13	Mn	1,91	26	Cd	0,86 <sup>*</sup>	40	Al	0,46	54	B	0,25	68	Tl	0,09
14	Cu	1,72	27	Ge	0,83	41	Hf	0,45	55	Bb	0,21	69	Ta	0,08

\* Приближенные значения.

Примечание. Элементы расположены в порядке увеличения их тенденции к накоплению в кислых и субщелочных дифференциатах.

Выявленные закономерности накопления рудных элементов в магматических дифференциатах проанализированы с термодинамических позиций. При термодинамическом анализе магма рассматривалась как микрогетерогенный существенно ионный расплав сложного строения, главными структурными мотивами которого являются кремне- и алюмокремнекислородные группировки (Жариков, 1969; Овчинников, 1959; Шипулин, 1968, 1971; и др.). За один из главных критериев, позволяющих судить о миграционной способности - "свободном" перемещении элементов в силикатном расплаве при магматической дифференциации - принята энергия разрыва связи элементов с кислородом.

О величине энергии связи элементов с кислородом можно судить на основании степени ионности связей  $Me - O$ , значений потенциалов ионизации катиона, энтальпии образования окислов, энергии разрыва химических связей  $Me - O$  и т.д. В этой работе уделено внимание энергии разрыва химических связей металл-кислород ( $D_{Me-O}$ ). Энергии разрыва связей были рассчитаны для рудных и петрогенных элементов в интервале температур  $0 - 1300^{\circ}C$  с использованием данных В.И.Веденеева с сотрудниками (Веденеев и др., 1962), Л.В.Гурвича с сотрудниками (Гурвич и др., 1962), В.А.Николаева и В.В.Доливо-Добровольского (Николаев и др., 1961). Значения энергии разрыва химических связей  $Me - O$  для каждого элемента изменяются с температурой, однако положение элементов относительно друг друга по их величинам  $D_{Me-O}$  сохраняется во всем интервале указанных температур (табл. 2).

Кремний и алюминий имеют прочные преимущественно ковалентные связи с кислородом. Достаточно прочные связи наблюдаются также между кислородом и другими катионами ( $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), имеющими большие заряды, малые радиусы и значительные потенциалы ионизации. Эти элементы легко образуют кислородные соединения. Двухвалентные катионы ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и др.), у которых энергия связи с кислородом меньше по сравнению с кремнием и алюминием; преимущественно концентрируются в ранних магматических дифференциатах основного-ультрасоснового состава. У одновалентных петрогенных элементов ( $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ) энергия разрыва химических связей с кислородом минимальна, а значения ионной связи  $Me - O$  высокие. Катионы щелочных металлов могут свободно входить в ассоциацию с гидроксильной группой и кислотными компонентами, из которых необходимо обратить внимание на  $F^{-}$  и  $Cl^{-}$ , характеризующихся большими значениями энергии разрыва химических связей металл-галлоид и потенциалов деионизации. Все это способствует высокой миграционной способности щелочных металлов и их концентрации в поздних магматических дифференциатах кислого и субщелочного составов.

Для высоковалентных катионов рудных элементов ( $U, W, Mo$ ) по сравнению с низковалентными ( $Cu$ ) установлены более высокие по абсолютной величине энтальпии образования окислов, потенциалы ионизации, энергии разрыва химических связей  $Me - O$  и меньшие степени ионности связей  $Me - O$ . В изовалентной группе  $Mo, W$  и  $U$

Таблица 2

Энергия разрыва химических связей Me - O для рудных и петрогенных элементов при температуре 300 и 1300°C (в ккал/г·атом)

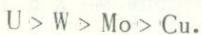
Рудные элементы			Петрогенные элементы					
Катионы	D <sub>300</sub>	D <sub>1300</sub>	Катионы	D <sub>300</sub>	D <sub>1300</sub>	Катионы	D <sub>300</sub>	D <sub>1300</sub>
Mo <sup>6+</sup>	410,8	418,8	Si <sup>4+</sup>	305,2	309,9	Mg <sup>2+</sup>	101,4	101,4
Mo <sup>4+</sup>	263,0	267,0	Al <sup>3+</sup>	264,8	265,9	Fe <sup>2+</sup>	99,6	98,5
W <sup>6+</sup>	443,1	449,1	Ti <sup>4+</sup>	312,3	314,4	Na <sup>+</sup>	72,9	72,3
W <sup>4+</sup>	297,7	305,0	Fe <sup>3+</sup>	196,9	201,3	K <sup>+</sup>	65,2	52,3
Cu <sup>2+</sup>	113,0	115,0	Ca <sup>2+</sup>	116,3	118,3			

с увеличением атомного веса и радиуса элемента происходит уменьшение потенциалов ионизации и увеличение энтальпии образования окислов и энергии разрыва химических связей Me - O.

У молибдена, вольфрама и урана энергия разрыва химических связей сопоставима и больше, чем у кремния и алюминия, кислородные группировки которых являются главными структурными мотивами магматического расплава (табл. 2). Молибден, вольфрам и уран образуют устойчивые соединения с кислородом и слабо связаны с кремне- и алюмо-кремнекислородными каркасами. Входя в ассоциации с легкоподвижными ионами щелочных металлов и кислот, молибден, вольфрам и уран накапливаются в поздних магматических дифференциатах кислого и субщелочного составов: чем больше  $D_{Me-O}$  для суммы Me (VI) + Me (IV) у элемента из группы Mo-W-U, тем более высокой миграционной способностью он обладает в магматическом расплаве.

У меди энергия разрыва химических связей Me - O меньше, чем у кремния и алюминия.  $D_{Me-O}$  у меди сопоставима с  $D_{Me-O}$  Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> (табл. 2). Медь так же, как магний, закисное железо и кальций, обладает сравнительно мелкой миграционной способностью в силикатном расплаве и преимущественно накапливается в ранних магматических дифференциатах основного состава.

Термодинамический анализ подтверждает закономерности накопления рудных элементов в магматических дифференциатах, установленные на основе коэффициентов накопления. Ряд рудных элементов, в котором они расположены в порядке увеличения (справа налево) их тенденции к накоплению в поздних дифференциатах кислого и субщелочного составов, имеет следующий вид:



Показательно дифференцированное поведение рудных элементов изо-валентной группы U-W-Mo, которые преимущественно концентрируются в кислых и субщелочных дифференциатах. Из этих элементов наиболее высокая миграционная способность и тенденция к накоплению в поздних дифференциатах кислого и субщелочного составов характерна для U, за ним идет W, и последнее место занимает Mo.

#### Особенности накопления рудных элементов в послемагматических растворах

На молибденовых месторождениях высокие концентрации молибдена связаны с полевошпат-кварцевой, грейзеновой, кварц-серицитовой, березитовой и аргиллизитовой рудоносными гидротермально-метасоматическими формациями. Для полевошпат-кварцевой формации характерна ассоциация молибдена с вольфрамом и реже медью, для грейзеновой - с вольфрамом, для кварц-серицитовой - с медью, для березитовой и аргиллизитовой - с ураном. При этом на многих месторождениях главным рудным элементом полевошпат-кварцевой формации является молибден, грейзеновой - вольфрам, кварц-серитовой - медь, березитовой и аргиллизитовой - уран.

Под гидротермально-метасоматической формацией понимается парагенетическая совокупность метасоматитов, жил, прожилков и оруденения, образующихся в процессе единого гидротермального процесса. Каждая формация отражает специфику определенного этапа развития послемагматического процесса минералообразования. В связи с этим процессы, которые обуславливают формирование гидротермально-метасоматических образований и оруденения различных формаций, целесообразно называть в соответствии с наименованием формаций (от ранних к поздним): полевошпат-кварцевый, грейзеновый, кварц-серитовый, березитовый и аргиллизитовый. Они являются главными гидротермальными процессами, с которыми на молибденовых месторождениях связано образование высоких концентраций молибдена и ассоциирующих с ним рудных элементов.

Закономерности накопления молибдена, вольфрама, урана, меди и отличие их ассоциаций в гидротермально-метасоматических образованиях различных формаций определяются специфическими условиями формирования минерализующих растворов и изменением их физико-химических характеристик при развитии послемагматических процессов.

Многие исследователи обращали внимание на то, что для молибденоносных районов характерна четкая дифференциация изверженных пород в пределах тектоно-магматических циклов, а также указывали, что молибденовое оруденение парагенетически связано с поздними магматическими дифференциатами кислого и субщелочного составов (Коптев-Дворников и др., 1960; Магакьян и др., 1967; Повилайтис, 1960; Покалов, 1964; Рехарский, 1970; Смирнов и др., 1968; Хрушов, 1961; Чухров, 1960; Шипулин, 1965, и др.).

Наличие парагенетической связи между послемагматическими растворами и поздними магматическими дифференциатами дает основание говорить о том, что до отдаления от магматического очага минерализующие растворы являлись "жидкостной" фазой силикатного расплава кислого и субщелочного составов и представляли вместе с ними единую микрогетерогенную систему. В такой системе в соответствии с условиями равновесия систем, в которых учтены главные характеристические функции, химические потенциалы компонентов должны быть одинаковы для всех фаз (Годлевский, 1965; Коржинский, 1957; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961).

Минерализующие растворы, как и поздние магматические дифференциаты кислого и субщелочного составов, обогащены петрогенными элементами и кислотными компонентами, обладающими высокой миграционной способностью в силикатном расплаве, и бедны элементами с низкой миграционной способностью. Отношение между щелочными металлами и слабыми основаниями в минерализующих растворах сдвинуто в сторону щелочных металлов и является более высоким по сравнению с таковым в поровых растворах вмещающих пород. Последние, как правило, имеют более основной состав, чем магматические дифференциаты, с которыми молибденовое оруденение связано парагенетически.

Перепад активностей компонентов в минерализующих и поровых растворах служил одним из важных факторов, которые способствовали переходу во вполне подвижное состояние вначале слабых оснований, а затем щелочных металлов при образовании метасоматитов. Эта закономерность особенно характерна для метасоматитов ранних высоко- и среднетемпературных формаций: полевошпат-кварцевой ( $420-240^{\circ}\text{C}$ ), грейзеновой ( $380-260^{\circ}\text{C}$ ) и кварц-серицитовой ( $320-200^{\circ}\text{C}$ )<sup>1</sup>. В метасоматитах более поздних формаций — березитовой и аргиллизитовой ( $< 220^{\circ}\text{C}$ ) — при уменьшении активности щелочных металлов они переходят во вполне подвижное состояние в ряде случаев раньше кальция, магния или железа.

При формировании метасоматитов полевошпат-кварцевой формации щелочные металлы (калий или натрий) привносятся вплоть до образования центральной зоны метасоматической колонки. В более поздних метасоматитах щелочные металлы в процессе метасоматизма выносятся. Исключение составляют кварц-альбитовые метасоматиты березитовой формации.

Закономерности поведения петрогенных элементов при образовании метасоматитов различных формаций позволяют говорить о повышении кислотности минерализующих растворов от раннего полевошпат-кварцевого процесса к более поздним. Это подтверждается и данными по относительной кислотности-щелочности минеральных парагенетических ассоциаций внутренних зон метасоматитов (табл. 3).

<sup>1</sup> Температуры указаны на основании определения температур гомогенизации газовой-жидких включений в минералах.

Гидротермально-метасоматические формации	Метасоматиты	Вмещающие породы	Средний минеральный состав внутренних зон метасоматитов с учетом кварцевой зоны, объемн. %	Относительная кислотность-щелочность, * ккал/моль
Полевошпатово-кварцевая	Ортоклаз-кварцевые	Монзониты	Орт-46,0; Аб-14,0; Сер-6,3; Кв-33,7	220,2
		Граниты	Орт-44,2; Аб-11,6; Сер-3,4; Кв-40,8	221,7
Грейзеновая	Кварц-мусковитовые	Аляскитовые граниты	Орт-14,2; Аб-6,0; Му-17,2; Кв-62,6	224,7
	Кварц-топазовые	То же	Орт-14,2; Аб-6,0; Му-8,5; То-5,0; Кв-66,3	225,1
Кварц-серицитовая	Кварц-серицитовые	Монзониты	Орт-3,6; Аб-7,7; Сер-28,7; Кв-60,0	224,1
		Граниты	Орт-10,7; Аб-5,9; Сер-20,5; Кв-62,9	224,5
Березитовая	Кварц-альбитовые	Кварцевые порфиры	Аб-49,9; Сер-3,1; Ка-0,4; Кв-46,6	222,9
	Березиты	То же	Орт-20,4; Сер-16,2; Ка-0,4; Кв-63,0	224,6
Аргиллизитовая	Кварц-каолинитовые	Монзониты	Орт-6,1; Аб-6,7; Сер-14,3; Кт-21,0; Кв-51,9	224,8
		Граниты	Орт-7,5; Аб-5,9; Сер-7,3; Кт-18,1; Кв-61,2	225,7

\* Относительная кислотность-щелочность минеральных парагенетических ассоциаций метасоматитов вычисляется по формуле: Отн. кисл.щел. =  $\Sigma(y \cdot M)$  ккал/моль, где  $y$  - кислотно-основные характеристики (условные потенциалы ионизации) (Жариков, 1967);  $M$  - мольные доли минералов.

Примечание: Символы минералов: Аб-альбит, Ка-кальцит, Кв-кварц, Кт-каолинит, Му-мусковит, Орт-ортоклаз, Сер-серицит, То-топаз.

Из табл. 3 видно, что кислотность-щелочность метасоматических парагенетических минеральных ассоциаций зависит от состава вмещающих пород и характера метасоматического процесса: чем больше основность пород, по которым развиваются метасоматиты одного и того же типа, тем выше щелочность их парагенетических ассоциаций. Еще в большей степени на кислотность-щелочность минеральных ассоциаций влияет характер процесса. Кислотность парагенетических минеральных ассоциаций метасоматитов, развитых по породам одного и того же состава, от ранних послемагматических процессов к поздним увеличивается. Локальное повышение щелочности устанавливается только для березитового процесса при формировании кварц-альбитовых метасоматитов.

Увеличение кислотности минерализующих растворов при развитии послемагматического процесса происходит главным образом вследствие конденсации газовой фазы, обогащенной кислотными компонентами, и изменения активности кислот и оснований при увеличении плотности раствора с уменьшением температуры (Бетехтин, 1953; Коржинский, 1964; Овчинников и др., 1970; Хелгесон, 1967; Хитаров, 1954; Эллис, 1970; Glew, Thompson, 1962; Frank, 1956<sub>2</sub>; Hemley, Jones, 1964, и др.). При конденсации газовой фазы возрастает отношение между кислотами и основаниями, а при повышении плотности раствора степень диссоциации сильных кислот увеличивается на большую величину по сравнению со степенью диссоциации сильных оснований.

Литературные данные о физико-химических свойствах молибдена, вольфрама, меди, урана и их соединений позволяет говорить, что значительная миграционная способность молибдена характерна для растворов, обладающих высокой активностью щелочных металлов. С увеличением в растворах активности кислотных компонентов миграционная способность молибдена в ряде случаев уменьшается. Вольфрам и уран хорошо мигрируют в растворах с высокой активностью щелочных металлов и определенных кислотных компонентов, а медь — в растворах с высокой активностью главным образом кислотных компонентов. Это согласуется с кислотно-основными свойствами самих рудных элементов. Наиболее четко кислотные свойства проявлены у молибдена. Менее они выражены у вольфрама. Потенциалы ионизации шести- и четырехвалентного молибдена выше, чем изовалентного вольфрама. Константы диссоциации молибденовой ( $pK_1 = 1,15$  и  $pK_2 = 3,74$ ) и вольфрамовой ( $pK_1 = 2,20$  и  $pK_2 = 3,70$ ) кислот свидетельствуют о том, что молибденовая кислота более сильная по сравнению с вольфрамовой (Яцимирский и др., 1965). У урана и меди кислотные свойства проявляются слабее, чем основные.

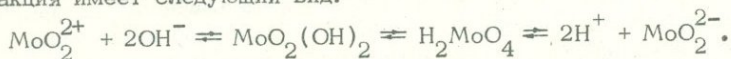
Эти закономерности в общем виде достаточно хорошо отражают особенности поведения рассматриваемых рудных элементов в различных послемагматических процессах. Минерализующие растворы полевошпат-кварцевого процесса, для которого установлена высокая активность щелочных металлов, обогащены главным образом молибденом. В некоторых случаях в этих растворах наблюдается высокая концентрация вольфрама, редко — меди и урана. В более поздних минерализующих

растворах, в которых повышается активность кислотных компонентов, наблюдается увеличение концентрации вольфрама (грейзеновый процесс), меди (кварц-серичитовый процесс) и урана (березитовый и аргиллизитовый процессы).

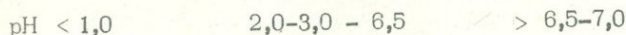
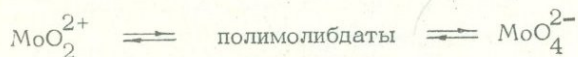
Для каждого из послемагматических процессов характерны свои специфические формы переноса рудных элементов. На основании работ Я.И. Олшанского и В.В. Иваненко (1958), Б.Н. Рыженко (1963), Смита (Smith, 1963), Франка (Frank, 1956<sup>1,2</sup>), Хелгесона (1967), И.Л. Ходаковского (Ходаковский и др., 1965) и других исследователей следует считать, что в определенных интервалах высоких температур и давлений в миграции рудных элементов важную роль играют комплексные соединения. Некоторое представление о формах переноса молибдена и ассоциирующих с ним рудных элементов может быть получено при анализе известных химических соединений этих элементов.

Из многочисленных соединений молибдена при изучении гидротермальных процессов представляют интерес молибдаты тио- и окситиомолибдаты, гидросульфидмолибдатные, оксоголоидомолибдатные, кремнемолибденовые, молибден-урановые комплексы и окисно-закисные молибденовые соединения.

Молибдаты представлены сложным рядом соединений от нормальных молибдатов до полимолибдатов. Первые являются производными молибденовой кислоты -  $H_2MoO_4$ , а вторые - поликислот, главным образом изополикислот типа  $xH_2O \cdot yMoO_3$ , у которых  $x > y$ . Молибдат-ионы устойчивы в щелочной, нейтральной и слабокислотной средах, а молибденил-ионы ( $MoO_2^{2+}$  и  $MoO(OH)_2^{2+}$  - в кислой. Равновесная реакция имеет следующий вид:

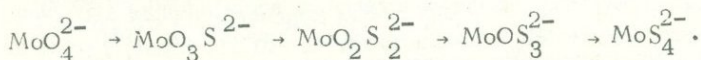


Изменение состояния ионов молибдена в зависимости от кислотности-щелочности водного раствора может быть представлено следующей схемой:



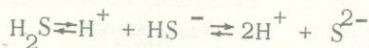
Молибдаты щелочных металлов хорошо растворимы в гидротермальных растворах, что позволило считать их одной из важных форм переноса молибдена в природных условиях (Резников, Нечаева, 1962; Феодотьев, Терёшина, 1963; Хитаров, Иванов, 1937; Чухров, 1960; Шербина, 1956, и др.).

Тио- и окситиомолибдаты - продукты полного и частичного замещения кислорода серой в молибдатах:



Соединения, образующиеся при взаимодействии серы с полимолибдатами, имеют более сложный состав (Srivastova, Ghosh, 1961). Тио- и окситиомолибдаты типа  $Me_2 [ MoO_4 - n S_n ]$  хорошо растворимы в воде и при нормальном давлении и температуре устойчивы в нейтральной и щелочной средах. При подкислении растворов выпадают осадки сульфидов и окисульфидов молибдена (Бусев, 1962; Зворыкин и др., 1961; Bernard, Tridot, 1961, и др.). Экспериментальными работами Л.А. Арутюняна (1966) показано, что в водных растворах (исходное pH 7,5 и более) при высоких температурах (400°C) и давлениях (до 250 атм) тио- и окситиомолибдаты достаточно устойчивы и способны участвовать в переносе молибдена в гидротермальных растворах. В более щелочных средах возможны большие концентрации молибдена. Нашими исследованиями установлено, что условия для миграции молибдена в сероводородных растворах при температуре 20–250°C тем благоприятнее, чем меньше концентрация сульфидных форм серы в растворе и выше pH (Рехарский, Розбианская, 1970). В растворах, насыщенных сероводородом при концентрации молибдена 0,01–0,5 г/л, он удерживается при pH > 5,5, а при концентрации 10 г/л – при pH > 7,5. При высоких температурах устойчивость соединений молибдена в указанных растворах понижается. При наличии восстановителей возможно образование растворимых тио- и окситиомолибдатов Mo(V).

Гидросульфидмолибдатные комплексы могут образовываться при замещении гидросульфидной группой галлоидов и кислорода в сложных галоидомолибдатных и молибдатных аддендах. Теоретическими расчетами и экспериментально показано, что в водных растворах при равновесной реакции



из сульфидных форм серы при pH < 7 главной является  $H_2S$ , при pH > 7 и < 12–13 –  $HS^-$  и при pH > 12–13 –  $S^{2-}$  (Туманова и др., 1957; Шарло, 1965, и др.), т.е. одним из благоприятных условий для образования гидросульфидмолибдатных комплексов служат нейтральная и слабощелочная среды. При понижении pH комплексы должны разрушаться с образованием осадков сульфидов молибдена.

В последние годы на важную роль гидросульфидных соединений в переносе различных металлов обращали внимание многие исследователи (Ольшанский и др., 1958; Онтоев, 1967; Тредвэлл, Гененстрик, 1954; Хельгесон, 1967; Ходаковский, 1966; Феодотьев, Терешина, 1970; Barnes a.o., 1967; Romberger, Barnes, 1970, и др.).

Оксогалоидомолибдатные соединения образуются при частичном замещении галоидами кислорода в молибдатных комплексах. В кислой среде при наличии сульфидных форм серы осаждаются сульфиды молибдена. О возможности миграции молибдена, вольфрама и других металлов в виде оксогалоидных соединений говорится во многих работах. Об этом свидетельствуют и экспериментальные исследования (Буслаев, Давидович, 1965; Брызгалин, 1967; Николаев, Опаловский, 1959, и др.).

Молибден и кремнезем могут совместно присутствовать в растворах в значительных количествах. Это определяется близостью физико-

химических характеристик кремния и молибдена, а также аналогией условий миграции их соединений, на что обратил внимание А.Е.Ферсман (1959). Возможность совместного переноса молибдена и кремнезема в гидротермальных условиях экспериментально показана Н.И.Хитаровым и Л.А.Ивановым (1940). В кислых водных растворах, содержащих кремнезем и молибден, происходит образование кремнемолибденовых комплексов. Для сохранения устойчивости кремнемолибденового комплекса  $[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]^{4-}$  при высоких температурах необходимы значительные давления. При температуре  $200-300^\circ\text{C}$  необходимо давление более 200 атм, а при температуре  $400^\circ\text{C} - 400$  атм (Хитаров и др., 1965). При добавлении щелочей образуются легкорастворимые молибдаты и силикаты. В присутствии сероводорода кремнемолибденовые комплексы разрушаются. Разрушение происходит медленно при комнатной температуре и значительно быстрее при нагревании.

Молибден-урановые комплексные соединения образуются в водных растворах при  $\text{pH} > 5,5 < 11,0$  (Рехарский, Розбианская и др., 1970). При  $\text{pH} > 11-12$  комплексы разрушаются и уран выпадает в осадок; при  $\text{pH} = 3,5-4,5$  происходит почти полное совместное осаждение урана и молибдена. Вероятнее всего, молибден-урановые комплексы представлены сложными ионами типа  $[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)(\text{OH})_2]^{2-}$  и др. При высокой концентрации молибдена и урана в растворах возможно образование полимерных молибден-урановых соединений. Для нахождения молибден-урановых комплексов в растворе благоприятна температура менее  $200-250^\circ\text{C}$ . Сероводород и сульфиды разрушают комплексы. Молибден в виде сульфидов, а уран в виде окислов частично выпадает в осадок. С ростом  $\text{pH}$  количество урана в осадке увеличивается, а молибдена уменьшается. После выпадения осадков часть молибдена и урана остается в сероводородном растворе. Не исключено, что они находятся в этих растворах в виде комплексных соединений окситиомолибдатов с ураном. Экспериментальные исследования, а также сравнения констант неустойчивости  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2\text{F}_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$  и констант диссоциации соответствующих им кислот с константами диссоциации молибденовой кислоты позволяют говорить о том, что молибден-урановые комплексы достаточно устойчивы в солянокислых, сернокислых и сложного состава растворах и менее устойчивы в углекислых. В последнем случае молибден и уран могут совместно находиться в растворах в виде молибдат- и уранил-карбонат-ионов.

Разновалентные кислородные соединения молибдена (молибденовая синь) являются одной из его растворимых форм, характерной для кислых растворов. Они представляют собой сложные соединения, в которых отношение между  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{Mo(V)}$  колеблется в широких пределах (Бусев, 1962; Glemsler, Lutz, 1951; Killeffer, Linz, 1952). Состав этих соединений может быть выражен формулой  $\text{Mo}_2\text{O}_{5+p} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $p < 1$ . Для существования в растворах этих соединений благоприятны  $\text{pH} 1-4$ , температуры  $< 200^\circ\text{C}$  и наличие восстановителей (Рехарский, Крутецкая, 1966).

Представляют интерес также карбонатные соединения молибдена. О важной роли углекислоты в переносе и накоплении молибдена сви-

детельствует ее высокая концентрация в газовой-жидких включениях кварца, находящегося в парагенетической ассоциации с молибденитом. К сожалению, карбонатные соединения молибдена в настоящее время практически не изучены. В литературе имеется только указание на возможность образования молибден-карбонатного комплекса калия (Steele, 1957).

На основе анализа физико-химических свойств минерализующих растворов и химических соединений молибдена могут быть выделены формы миграции молибдена, характерные для каждого из рассмотренных в этой работе послемагматических процессов. Вероятными формами миграции молибдена в минерализующих растворах полевошпат-кварцевого процесса являются молибдаты и окситиомолибдаты, грейзенового - оксогаллоидомолибдаты комплексы, кварц-серицитового - окситиомолибдаты, березитового и аргиллизитового - молибден-урановые комплексы. Для грейзенового и кварц-серицитового процессов вероятны также кремнемолибденовые соединения, а для березитового и аргиллизитового - молибдаты и уранилкарбонаты. В нейтральных и слабощелочных растворах возможно присутствие гидросульфидомолибдатов комплексов, а в кислых низкотемпературных - разновалентных соединений молибдена.

Наиболее благоприятными для миграции Mo являются минерализующие растворы полевошпат-кварцевого процесса, обладающие высокой активностью щелочных металлов. В ряде случаев в этих растворах концентрируется также W, реже встречаются Cu и U. К менее благоприятным для миграции молибдена относятся более поздние минерализующие растворы, в которых увеличивается активность кислотных компонентов. В этих растворах устанавливается увеличение концентрации рудных элементов, у которых основные свойства проявляются сильнее, чем у молибдена. Как указывалось ранее, в грейзеновом процессе главным элементом, наблюдающимся в парагенетической ассоциации с молибденитом, является вольфрам, в кварц-серициновом - медь, в березитовом и аргиллизитовом - уран.

Для детального рассмотрения особенностей поведения указанных парагенетических ассоциаций рудных элементов при изменении физико-химических параметров минерализующих растворов необходимо провести дополнительные углубленные геохимические и экспериментальные исследования, а также определить термодинамические константы для ряда соединений Mo, W, Cu и U, которые могут служить вероятными формами их миграции в природных процессах.

### Заклучение

1. Для магматического и послемагматического процессов характерны свои специфические ряды миграции рудных элементов. Инверсия в накоплении рудных элементов в этих двух процессах особенно четко видна на примере изовалентной группы элементов: урана, вольфрама и молибдена. В группе U-W-Mo миграционная способность элементов и их тенденции к концентрации в поздних магматических диф-

ференциатах кислого и субщелочного состава от урана к молибдену уменьшается. При развитии же послемагматических процессов минерализующие растворы вначале обогащаются, преимущественно молибденом, затем — вольфрамом и, наконец, ураном.

2. Накопление рудных элементов в определенных магматических дифференциатах является благоприятным условием для обогащения ими послемагматических растворов; однако порядок и интенсивность концентрации в минерализующих растворах рудных элементов не зависят от их миграционной способности в магматическом расплаве. Магматический очаг оказывает существенное влияние на физико-химические свойства послемагматических растворов, которые, обладая высокой агрессивностью, могут обогащаться рудными элементами как за счет расплава, так и за счет вмещающих пород.

3. Одними из наиболее важных показателей металлогенической специализации исследуемых районов на молибден, вольфрам, медь и уран следует считать положительные аномальные содержания этих элементов в горных породах, по которым развиты гидротермально-метасоматические образования различных формаций, являющиеся носителями парагенетически связанных с ними высоких концентраций молибдена, вольфрама, меди и урана.

#### Литература

Арутюнян Л.А. Об устойчивости воднорастворимых форм молибдена в серусодержащих растворах при высоких температурах. — Геохимия, 1966, № 4.

Бетехтин А.Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн. "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях". Изд-во АН СССР, 1953.

Брызгалин О.В. О влиянии состава растворов на форму переноса вольфрама в гидротермальных условиях. — В кн. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1967.

Буслаев Ю.А., Давидович Р.Л. О некоторых оксофторомолибдатах и оксофторовольфраматах калия. — Ж. неорг. химии, 1965, 10, вып. 8.

Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. Изд-во АН СССР, 1962.

Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергия разрыва химических связей. — "Потенциалы ионизации и сродство к электрону" (справочник). Изд-во АН СССР, 1962.

Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7.

Годлевский М.Н. Методика составления физико-химических диаграмм. Изд-во "Недра", 1965.

Гурвич Л.В., Хачкурузов Г.А., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I, II. Изд-во АН СССР, 1962.

Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. - Геол.рудн.месторожд., 1967, 9, № 5.

Жариков В.А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение. - В кн.: "Проблемы петрологии и генетической минералогии". Т. I. Изд-во "Наука", 1969.

Зворыкин А.Я., Перельман Ф.М., Тарасов В.В. О сульфид-ах и оксисульфид-ах молибдена и вольфрама. - Ж. неорг.химии, 1961, 6, вып. 9.

Иванова Г.Ф., Бутузова Е.Г. Особенности распределения вольфрама, олова и молибдена в гранитах Восточного Забайкалья. - Геохимия, 1968, № 6.

Коптев-Дворников В.С., Григорьев И.Ф., Долманова Е.И. и др. Интрузивы гранитной формации малых глубин, поведение в их породах элементов-примесей и критерии генетических связей рудообразования с ними. - В кн. "Магматизм и связь с ним полезных ископаемых". Госгеолтехиздат, 1960.

Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.

Коржинский Д.С. Режим кислотности при послемагматических процессах. - В кн. "Проблемы генезиса руд". Изд-во "Недра", 1964.

Куро-да П.К., Санделл Е.Б. Геохимия молибдена. - В сб. "Геохимия редких элементов". Изд-во ИЛ, 1959.

Магакьян И.Г., Мкртчян С.С., Мовсесян С.А., Карамян К.А. Молибден. - В кн. "Геология Армянской ССР", т. У1. Изд-во АН Арм.ССР, 1967.

Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолиздат, 1961.

Николаев Н.С., Опаловский А.А. Соли фтороксимолибденовых кислот. - Докл. АН СССР, 1959, 129, № 4.

Овчинников Л.Н. Некоторые вопросы магматогенного рудообразования. - Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 4.

Овчинников Л.Н., Масалович А.М. Состав, внутреннее строение и некоторые свойства гидротермального рудообразующего раствора. - В сб. "Проблемы метасоматизма". Изд-во "Недра", 1970.

Ольшанский Я.И., Иваненко В.В. Механизм переноса вещества при образовании гидротермальных месторождений сульфидов. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1958, вып. 16.

Онт-оев Д.О. О возможной роли фторогидросульфидных комплексов в переносе металлов рудоносными растворами при образовании некоторых редкометалльных месторождений. - В кн. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений СССР". Изд-во ЛГУ, 1967.

Повилайтис М.М. Основные черты минералогии Джидинского молибденово-вольфрамового месторождения. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 24.

Покалов В.Т. Условия образования эндогенных месторождений молибдена в СССР. Изд-во "Недра", 1964.

Резников А.А., Нечаева А.А. Формы состояния молибдена в водных растворах. Информ.сб. ВСЕГЕИ, 1962, № 56.

Рехарский В.И. Особенности распределения молибдена, урана, меди и других элементов в породах на примере юго-западных отрогов Северного Тянь-Шаня. - Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 1.

Рехарский В.И. Периодичность коэффициента распределения и закономерности накопления элементов в изверженных горных породах. - В сб. "Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов". Изд-во "Наука", 1966.

Рехарский В.И. О месте молибденита и ассоциирующих с ним минералов в молибденовых месторождениях. - В сб. "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе". Изд-во "Наука", 1970.

Рехарский В.И., Крутецкая О.В. Экспериментальные данные о составе и условиях образования ильземаннита. - В сб. "Исследование природного и технического минералообразования". Изд-во "Наука", 1966.

Рехарский В.И., Розбианская А.А. Экспериментальные исследования условий соосаждения молибдена кремнеземом из сероводородных растворов. - Докл. АН СССР, 1970, 192, № 2.

Рехарский В.И., Розбианская А.А., Мельников И.В., Яровая В.С. О некоторых особенностях образования иордизита настуран-молибденитовой парагенетической ассоциации. - В сб. "Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе". Изд-во "Наука", 1970.

Рыженко Б.Н. Физико-химические данные по системе  $MeCO_3 - MeHCO_3 - CO_2 - H_2O$  и некоторые приложения к гидротермальному процессу. - Гебхимия, 1963, № 5.

Смирнов В.И., Годлевский М.Н., Никитин В.Д. и др. Генезис эндогенных рудных месторождений. Изд-во "Недра", 1968.

Студеникова З.В., Глинкина М.И., Корнилова К.И. К геохимии вольфрама и молибдена. - В кн. "Междун. геол. конгресс 21 сессия. Геохимические циклы". Госгеолтехиздат, 1960.

Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.

Тредвэлл В., Генестрик Г. О растворимости сульфида серебра. - В кн. "Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования". Изд-во ИЛ, 1954.

Туманова Т.А., Мищенко К.П., Флис И.Е. О диссоциации сероводорода в водных растворах при различных температурах. - Ж. неорг. химии, 1957, 2, вып. 9.

Туровский С.Д. К геохимии урана и тория. Распределение радиоактивных элементов в изверженных породах Северной Киргизии. - Геохимия, 1957, № 2.

Феодотьев К.М., Терёшина И.А. О некоторых внешних факторах миграции молибдена. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.

Феодотьев К.М., Терёшина И.А. Экспериментальные исследования процессов миграции молибдена в гидротермальных условиях. - В сб. "Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений". Изд-во "Наука", 1970.

Ферсман А.Е., Геохимия, т.4. - В кн. "Избранные труды", т.V. Изд-во АН СССР, 1959.

Хелгесон Г.К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во "Мир", 1967.

Хитаров Н.И. Хлориды Na и Ca как возможный источник возникновения кислых сред в глубинных условиях. - Докл. АН СССР, 1954, 94, № 3.

Хитаров Н.И., Арутюнян Л.А., Рыженко Б.Н. Влияние сероводорода на миграцию молибдена в виде кремнемолибденового комплекса в условиях повышенных температур. - Геохимия, 1965, № 3.

Хитаров Н.И., Иванов Л.А. К геохимии молибдена в условиях окисленной зоны. - В сб. "Геохимия". Л., Изд-во ЦНИГРИ, 1937.

Хитаров Н.И., Иванов Л.А. О взаимосвязи молибдена с кремниевой кислотой. - Докл. АН СССР, 1940, 27, № 7.

Ходаковский И.Л. О гидросульфидной форме переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах. - Геохимия, 1966, № 8.

Ходаковский И.Л., Жогина В.В., Рыженко Б.Н. О константах диссоциации сероводородной кислоты при повышенных температурах. - Геохимия, 1965, № 7.

Хрушов Н.А. Молибден. - В кн. "Оценка месторождений при поисках и разведках", вып. 19. Госгеолтехиздат, 1961.

Чухров Ф.В. Минералогия и зональность Восточного Коунрада. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 50.

Шарло Г. Методы аналитической химии. Изд-во "Химия", 1965.

Шипулин Ф.К. Отщепленные и самостоятельные малые интрузии и их металлогенетическое значение. - В кн. "Критерии связи оруденения с магматизмом применительно к изучению рудных районов". Изд-во "Недра", 1965.

Шипулин Ф.К. Интрузии и рудообразование (на примере Дашкесана). Изд-во "Наука", 1968.

Шипулин Ф.К. О кинетике процессов кристаллизации магмы и рудоносности интрузий. - Геол. рудн. месторожд., 1971, 13, № 1.

Щербина В.В. Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. - В сб. "Вопросы геохимии и минералогии". Изд-во АН СССР, 1956.

Эллис А.Дж. Химия некоторых исследованных гидротермальных систем. - В кн. "Геохимия гидротермальных рудных месторождений". Изд-во "Мир", 1970.

Яцимирский К.Б., Романов В.Ф. Кинетика и механизм реакции окисления п-фенилендиамина йодатом калия в присутствии соединения вольфрама (VI). - Ж. неорг. химии, 1965, 10, вып. 7.

Barnes H.L., Romberger S.B., Stempok M. Ore solution chemistry II. Solubility of HgS in sulfide solutions. - Econ. Geol., 1967, 62, No 7.

Bernard I.G., Tridot G. Contribution à l'étude des thiotungstates et thiomolibdates alcalins. - Bull. Soc. Chim. France, 1961, No 4.

Clew F., Thompson H. The interaction of sodium chloride and silica. - J. Chem. Soc. London, 1922, 121, No 2.

Frank E.U. 1. Hochverdichteter Wasserdampf. II. Ionendissoziation von KCl in  $H_2O$  bis  $750^\circ C$ . – Zeits. Phys. Chem. (N.F.), 1956, 8, H.1/2.

Frank E.U. 2. Hochverdichteter Wasserdampf. III. Ionendissoziation von HCl, KOH und  $H_2O$  in überkritischen Wasser. – Zeits. Phys. Chem. (N.F.), 1956, 8, H. 3/4.

Glemser O., Lutz G. Über Molybdänbau. – Zeits. Anorg. Chem., 1951, 264, H.1.

Hemley J.J., Jones W.R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with the emphasis on hydrogen metasomatism. – Econ. Geol., 1964, 59, No 4.

Killffer D.H., Linz A. Molybdenum compounds. Intersci. publish. New-York – London, 1952.

Romberger S.B., Barnes H.L. Ore solution chemistry. III. Solubility of  $CuS$  in sulfide solutions. – Econ. Geol., 1970, 65, No 8.

Smith F.G. Physical geochemistry, Reding, Mass., Addison-Wesley, 1963. Русск. пер. "Физическая геохимия". Изд-во "Недра", 1968.

Srivastava H.N., Ghosh S. Thiomolybdates. I. Precipitation of molybdenum sulfide. – Chem. Abst. 1961; 55, No 11.

Steele M.C. A carbonate complex of molybdenum  $K_6Mo(CO_3)_5 \cdot 2H_2O$ . – Austral. J. Chem., 1957, 10.

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В ПЕГМАТИТОВОМ ПРОЦЕССЕ

А.И. Тишкин, В.А.Стрельцов

Уран в гранитных пегматитах обнаружен еще в середине XIX в. (Ферсман, 1960). Однако лишь в конце прошлого столетия установлено, что он находится в пегматитах не только в различных титано-тантало-ниобатах, фосфатах и силикатах, но и в уранините (Лабунцов, 1939; Ellsvorth, 1928; Björlykke, 1937, и др.).

Согласно классификации А.Е.Ферсмана (1960), ураноносные гранитные пегматиты отнесены ко второму типу, сформированному в геофазы С и D, а уранинит в них он считал более ранним, чем кварц и микроклин-минералы, слагающие основную массу жильного выполнения. Эти представления А.Е.Ферсмана о месте уранинита в пегматитовом процессе до сих пор поддерживаются большинством геологов. Однако более поздними исследованиями В.Д.Никитина (1955) и других ученых установлено, что уранинит в гранитных пегматитах метасоматически замещает кварц и микроклин, отлагаясь в заключительные фазы пегматитового процесса.

Количество уранинита в пегматитах всегда незначительное, и его добыча производилась лишь в единичных случаях попутно с полевым шпатом и слюдой, причем в балансе добываемых урановых руд роль этих пегматитов была ничтожной.

Положение с запасами этих руд существенно изменилось после детальной разведки в Канаде так называемых незональных пегматитов (Lang, 1952; Lang а.о., 1962), в которых выявлены промышленные концентрации уранинита. Запасы урана в них составили 4% всех запасов урана в стране. Позднее такие пегматиты были выявлены в Соединенных Штатах Америки (Хейнрих, 1962), Советском Союзе и в некоторых других странах.

Несмотря на доказанное промышленное значение урана этих пегматитов, многие вопросы их генезиса, в том числе положение уранинита в процессе минералоотложения, остаются неясными или спорными и большинство исследователей считает его типичным пегматитовым минералом (Lang, 1958, 1962; Котляр, 1961; Хейнрих, 1962, и др.).

В течение ряда лет авторы изучали минералого-геохимические особенности некоторых из таких пегматитов и выясняли условия, благоприятствующие концентрации в них уранинита.

Полученные результаты позволили по-новому осветить особенности генезиса уранинита в этих пегматитах, что представляет определенный научный и практический интерес.

На площади развития ураноносных пегматитов широко представлены разновозрастные граниты, аплиты, мигматиты и различные по составу гнейсы, среди которых преобладают пироксен-биотитовые, заключающие в себе графит-биотитовые прослои. Эти породы относятся к гранулитовой и ультраметаморфической фациям метаморфизма.

Перечисленные породы смяты в крутые складки и разбиты системой древних протяженных долгоживущих разломов глубокого заложения, выполненных милонитами и катаклазитами, а некоторые также жилообразными телами гранитных пегматитов. Последние в основном располагаются среди пироксен-биотитовых гнейсов, группируясь в пояса протяженностью во многие километры при мощности 200–300 м. В пределах поясов отдельные пегматитовые тела простираются на первые сотни метров при мощности, равной первым метрам. Падение тел близкое к вертикальному. На глубину они разведаны на несколько сотен метров, однако ни одно из них не прослежено до выклинивания. Пегматиты чаще всего залегают согласно с гнейсоватостью пород и очень редко, особенно их апофизы, занимают секущее к ней положение.

Контакты пегматитов с вмещающими их пироксен-биотитовыми, реже графит-биотитовыми и другими по составу гнейсами хотя и резкие, но почти всегда со следами метасоматического замещения породообразующих минералов.

Генезис пегматитов трактуется по-разному. Одни исследователи считают их метасоматическими, другие – инъекционными.

Гранитные пегматиты на 70–75% сложены микроклин-пертитом и на 20–25% кварцем. В подчиненных количествах в них отмечаются плагиоклаз, реже биотит, гиперстен. Акцессорные минералы представлены цирконом, монацитом, апатитом, уранинитом, сфеном и некоторыми другими минералами, характерными для гранитных пегматитов.

Большая часть пегматитовых тел незонального строения. Такие участки пегматитов сложены кристаллами микроклина длиной в первые сантиметры, между которыми неравномерно распределены выделения кварца неправильной формы светло- и темно-серого цвета до 1 см в поперечнике. Отдельные участки пегматитов, расположенные асимметрично относительно контактов, имеют письменную структуру. Столь же редко по зальбандам видны оторочки аплита мощностью от первых сантиметров до первых десятков сантиметров. Иногда такие оторочки обогащены пироксеном и биотитом.

Участки с промышленными концентрациями уранинита в пегматитах отмечаются локально, и на их красноватом фоне отчетливо выделяются цветсм, меняющимся от зеленовато-серого до темно-зеленого. В плане такие участки имеют форму сложных гнезд, линз, жил, а по вертикали – чаще всего рудных столбов различной протяженности. Они на 80–85% сложены микроклин-пертитом, на 10–15% гиперстеном и поэтому названы нами пироксен-полевошпатовыми. Остальную часть

жильного выполнения, определяемую первыми процентами, слагают альбит, биотит, уранинит, молибденит, монацит, апатит, циртолит и более поздние — пирит, пирротин, анатаз, магнетит, амфиболы, хлорит, галенит и некоторые другие минералы. Нередко эти участки содержат промышленные концентрации уранинита, т.е. являются рудными телами.

Во многих пироксен-полевошпатовых телах видны более поздние гнезда, линзы, жилы черного кварца, а также одиночные мелкие прожилки кальцитового состава.

Относительный возраст перечисленных образований следующий: (от ранних к поздним) гранитные пегматиты, пироксен-полевошпатовые тела, кварцевые гнезда, карбонатные прожилки.

Для пироксен-полевошпатовых тел чрезвычайно характерно гигантозернистое строение калиевых полевых шпатов, достигающих 10–15 см в поперечнике. Из других минералов наиболее крупными оказываются кристаллы пироксена и биотита, имеющие 3–5 см по длинной оси. Выделения остальных минералов не превышают 1–5 мм. Данные химического состава главных породообразующих минералов рудных тел приведены в табл. 1.

Наиболее ранним минералом пироксен-полевошпатовых тел является гиперстен, кристаллы которого обрастают и нередко корродируют калиевый полевой шпат (фиг. 1). Иногда по пироксену развиваются также пирит и магнетит, а по выделениям калиевого полевого шпата — тонкочешуйчатый серицит, карбонаты. Биотит иногда замещается анатазом.

Альбит является характерным минералом пироксен-полевошпатовых тел, хотя и составляет в них в среднем 2–3%, достигая максимально 10% жильного выполнения. Он представлен мелкими линзочками, вытянутыми по одной или двум системам микротрещин в калиевых полевых шпатах (фиг. 2), также развивается по спайности в них или окаймляет интенсивно измененные вкрапленники плагиоклаза андезин-олигоклазового состава.

Уранинит — единственный промышленный урановый минерал месторождений. Представлен одиночными кристаллами, реже их агрегатами, рассеянными среди нерудных минералов, образуя руды вкрапленного типа. Обычные кристаллы уранинита достигают 0,5 мм в поперечнике. Цвет минерала смоляно-черный, в отраженном свете серый. Отражательная способность, измеренная при длинах волн 440–740 нм, равна 18,4–18,0%.

В полированных шлифах видно, что кристаллы разбиты редкими микротрещинами, выполненными полевыми шпатами и сульфидами, главным образом галенитом, пирротинном, иногда пиритом, очень редко молибденитом. Многие кристаллы заметно корродированы (фиг. 3).

Полный химический анализ двух образцов уранинита приведен в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что уранинит содержит повышенное количество тория, редких земель и особенно свинца. Отношение молекулярных количеств серы и свинца, равное 9, показывает, что весь свинец не может быть связан в галените, отмечаемом под микроскопом, и поэтому необходимо допустить наличие других его форм, сведения

Таблица 1

Химический состав главных нерудных минералов  
пироксен-полевошпатовых тел

Компоненты	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	65,83	50,64	49,74	37,64
TiO <sub>2</sub>	He обн.	0,12	0,12	3,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,10	2,53	4,71	15,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	1,29	2,09	12,31
FeO	0,31	28,35	25,00	8,11
MnO	He обн.	0,44	0,22	0,13
MgO	0,21	15,25	17,48	12,13
CaO	1,87	0,68	0,54	0,24
Na <sub>2</sub> O	2,65	0,12	0,006	0,21
K <sub>2</sub> O	11,03	0,14	0,002	8,94
Li <sub>2</sub> O	He опр.	He опр.	He опр.	0,0311
Rb <sub>2</sub> O	"	"	"	0,0963
Cs <sub>2</sub> O	"	"	"	0,0036
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,37	0,08	0,45	1,08
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	-	0,37		
F	He опр.	He опр.	He опр.	0,40
Сумма	100,05	100,01	100,37	100,22

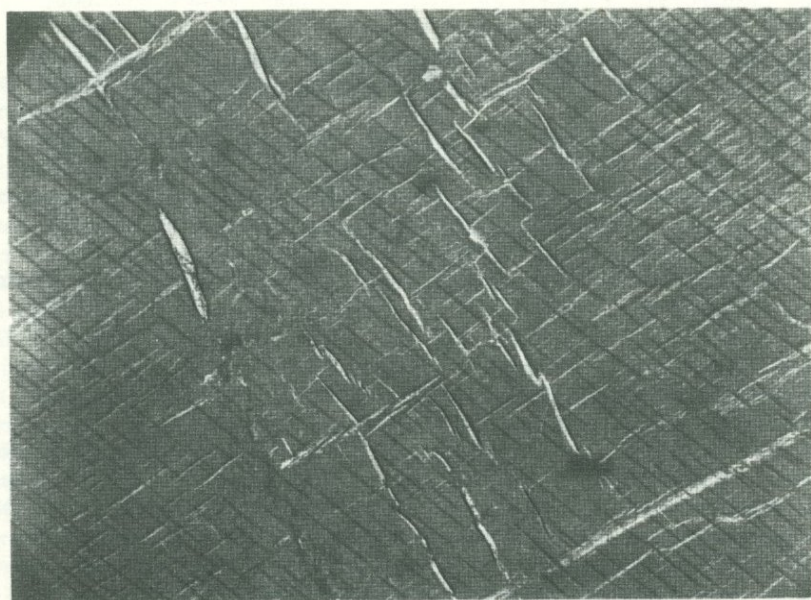
1 - калиевый полево шпат, аналитик Н.И. Степанова; 2,3 - пироксены, аналитик С.И. Гундиенкова; 4 - биотит, аналитик А.И. Гусева.

о которых приведены у ряда авторов (Ветман, 1957; Киркинский, Макаров, 1965). Значительные количества свинца, избыточного по отношению к сере, подтверждают геологические наблюдения о древнем возрасте уранового оруденения. За это же говорят два определения абсолютного возраста уранинита, выполненные урано-свинцовым методом, согласно которым возраст минерала находится в пределах 1750-2000 млн. лет.

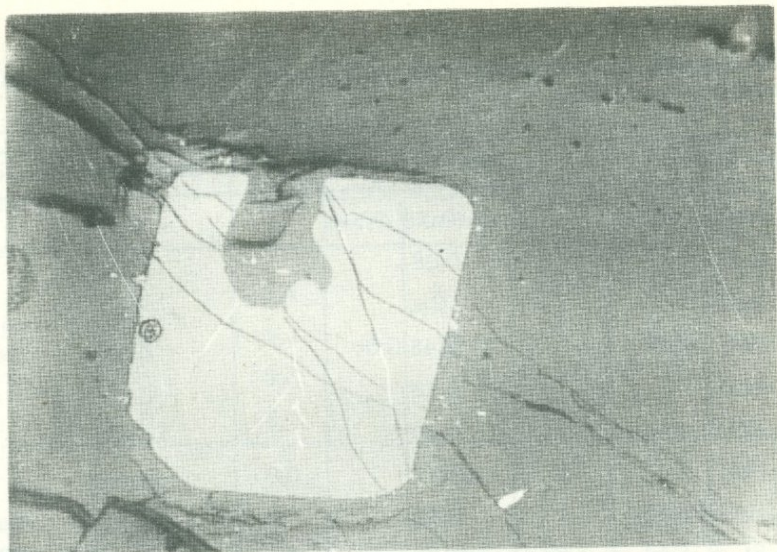
Анализ редких земель, входящих в ураниниты, приведен в табл. 3, в которой, согласно А.И. Гинзбургу (Гинзбург и др., 1972), элементы разделены на три подгруппы.



Фиг. 1. Кристаллы гиперстена (светло-серое) среди калиевого полевого шпата (темно-серое). Прозр. шлиф., без анализатора, увел. 70



Фиг. 2. Линзочки альбита (светлое) в калиевом полево м шпате (темное). Прозр. шлиф, без анализатора, увел. 70



Фиг. 3. Корродированный кристалл уранинита (светло-серое) с просечками галенита (белое) в калиевом полево шпате. Поляр. шлиф, без анализатора, увел. 165

Подавляющее количество кристаллов уранинита приурочено к пироксенам; несколько реже они отмечаются среди полевых шпатов и еще реже среди темного кварца, наложенного на пироксен-полевошпатовые тела.

Изучение кристаллов уранинита в аншлифах показало, что их морфология в плоскости шлифа разнообразна. Чаще всего видны квадратные, треугольные и прямоугольные сечения, что отвечает различным срезам кристаллов кубической сингонии (фиг.4). Нередко в прямоугольных сечениях длинная сторона в три и более раза превышает короткую. Отмечаются также сечения ромбической и других форм, которые для кристаллов кубической сингонии не реальны. Эти факты могут быть объяснены двояко: 1) современные кристаллы уранинита возникли путем превращения некубических окислов урана (гексагональный, тетрагональный, ромбической и других сингоний) в кубические с сохранением исходных форм; 2) кристаллы уранинита в процессе образования псевдоморфно замещали различные, прежде всего темноцветные минералы — такие, как слюды, пироксены и др. Второе объяснение, вероятно, более правильно.

Определенный интерес представляют данные по характеру контактов уранинита и ассоциирующих с ним минералов. Так, уранинит постоянно отделен от пироксена каймой, мощностью в доли миллиметра, бурого цвета, сложенной тонкочешуйчатой слюдой или хлоритом. В пироксене на границе с этой каймой часто видны новообразования пирита (фиг.5), реже магнетита. Иногда последние два минерала

Химический состав (в вес.%) и физические свойства уранинитов

Таблица 2

Компоненты	Обр. № 184-68	Обр. № 267-68
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,22
K <sub>2</sub> O	0,08	0,06
MgO	Сл.	Сл.
CaO	0,43	0,30
MnO	0,15	0,20
SrO	0,0016	0,003
PbO	21,17	20,95
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	0,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	0,59
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,23	2,85
SiO <sub>2</sub>	0,91	1,09
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,03
ZrO <sub>2</sub>	0,04	0,0046
ThO <sub>2</sub>	6,05	5,95
UO <sub>2</sub>	38,52	39,77
UO <sub>3</sub>	26,35	25,55
MoO <sub>3</sub>	0,14	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,065
S	0,28	0,32
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,64	0,98
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	Не обн.
Сумма	99,50	99,75
-S = O	<u>0,14</u> 99,35	<u>0,16</u> 99,63
Аналитик	Д.Н.Князева	
(UO <sub>2</sub> +UO <sub>3</sub> ): ThO <sub>2</sub>	10,7	10,16
UO <sub>2</sub> : UO <sub>3</sub>	1,50	1,55
(UO <sub>2</sub> + UO <sub>3</sub> ): TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,10	22,9
a <sub>0</sub>	5,47 <sup>±</sup> 0,01 Å	5,50 <sup>±</sup> 0,01 Å
Уд. вес	9,03	9,16

Таблица 3

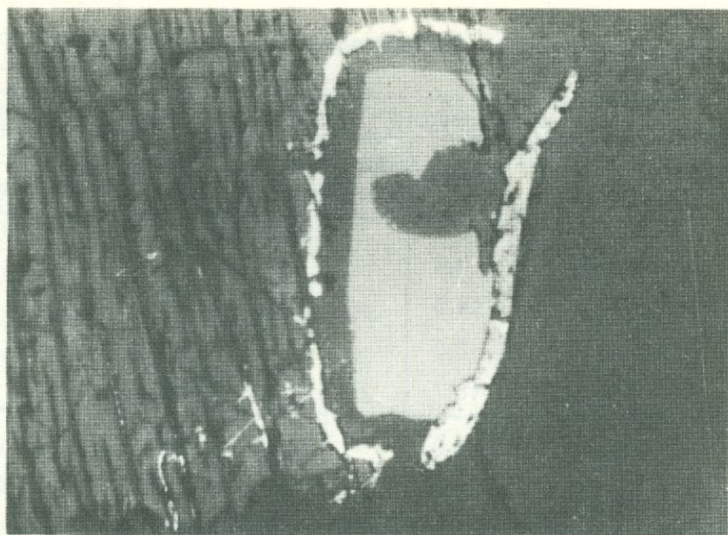
Данные химического разделения редких земель в уранинитах

Под- группа	Окислы	Обр. № 184-68			Обр. № 267-68		
		вес. %	сумма		вес. %	сумма	
			вес. %	мол. %		вес. %	мол. %
Церо- вая	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4			3,4		
	CeO <sub>2</sub>	14,6	40,0	33,8	14,7	42,5	36,0
	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3,3			3,8		
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,7			20,6		
Сама- рие- вая	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0					
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8			8,1		
	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,0	57,6	64,5	32,6	54,1	61,4
	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2			3,9		
	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6			0,2		
Иттер- биевая	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0			3,1		
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,2	1,7		3,3	2,6
	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2			0,2		
Сумма		99,8	99,8	100,0	99,9	99,9	100,0

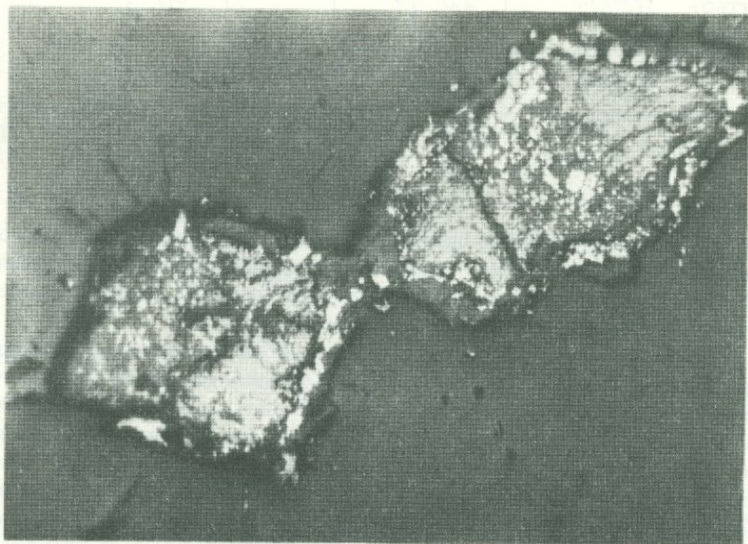
вместе, а чаще обособленно нарастают на уранинит и выполняют микро-трещинки в нем. Уранинит обычно непосредственно контактирует с полевыми шпатами и кварцем, особенно с последним. Граница между уранинитом и этими минералами коррозионная.

Молибденит-весьма характерный минерал ураноносных пироксен-полевошпатовых тел. Представлен вкрапленниками, неравномерно распределенными среди пироксена и полевого шпата. Количество молибденита всегда незначительное и даже в наиболее обогащенных участках не превышает 2-3% жильного выполнения. Средний размер вкрапленников в поперечнике близок к 1 мм с колебаниями от долей миллиметра до 5-7 мм. Между молибденом и ураном обычно отмечается прямая количественная зависимость.

Вкрапленники молибденита состоят из чешуек длиной в тысячные доли миллиметра. Электронографическое изучение показало, что минерал относится к гексагональной модификации 2Н с совершенной структурой.



Фиг.4. Корродированный кристалл уранинита (светло-серое) на границе пироксена (серое слева) и кварца (серое справа). По пироксену развивается пирит (белое); в кварце на контакте с уранинитом - молибденит. Полир. шлиф, без анализатора, увел. 150



Фиг.5. Коффинит (темно-серое), развивающийся по ураниниту (светло-серое). В коффините (белое) - галенит. Основное поле кварц (серое). Полир. шлиф, без анализатора, увел. 150

Молибденит отлагается несколько позднее уранинита. Он нарастает на него и выполняет корродированные участки. В участках замещения кварцем пироксен-полевошпатовых тел в кварцевой массе нередко сохраняются реликты нерудных минералов, а также наблюдается уранинит и иногда молибденит. По морфологии, величине зерен, физическим константам этот уранинит аналогичен вкрапленному в пироксен-полевошпатовых телах, но по сравнению с ним многие его кристаллы более интенсивно корродированы и замещены другим урановым минералом, условно названным нами коффинитом (фиг.5). Нередко кристаллы коффинита образуют линейно-вытянутые зонки, видимые под микроскопом; а иногда и макроскопически.

Кристаллы уранинита, заключенные в кварцевой массе, могут представлять собою вторую генерацию этого минерала или являться реликтами, сохранившимися при замещении кварцем пироксен-полевошпатовых тел. Второе объяснение, кажущееся более вероятным, основывается на наблюдении различной интенсивности замещения кварцем разных минералов, слагающих пироксен-полевошпатовые тела. Наиболее интенсивно, а чаще полностью замещаются полевые шпаты, пироксен, биотит. Молибденит замещается слабее, а уранинит еще меньше. Это приводит к сохранности в кварце некоторых ранее образованных минералов, в том числе и уранинита. Аналогичный генезис настурана в ряде настуран-кварцевых месторождений предполагается И.П.Ермолаевым с соавторами (Ермолаев и др., 1965).

Приведенные данные показывают, что ураноносные участки в пегматитах сложены разновозрастными ассоциациями минералов и что уранинит в них постпегматитовый и по времени связан с более поздними пироксен-полевошпатовыми телами.

Для определения калий-аргоновым методом абсолютного возраста разновозрастных минеральных ассоциаций было собрано три образца биотита. Возраст пегматитов оказался равным 1860 млн. лет, пироксен-полевошпатовых тел - 1820 млн. лет, а биотита из пироксен-полевошпатовых тел с наложенными гнездами черного кварца - 1720 млн лет. Полученные результаты подтверждают геологические наблюдения о более древнем возрасте пегматитов по сравнению с пироксен-полевошпатовыми телами. Относительно низкое значение абсолютного возраста третьего образца биотита по сравнению со вторым объясняется внедрением гидротермальных растворов, из которых отложился более поздний черный кварц, и характеризует время их воздействия на пироксен-полевошпатовые тела.

О температурах образования пироксен-полевошпатовых тел и кварцевых жил можно судить по данным гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений в минералах, приведенных в табл.4.

Несомненно, что приведенные температуры не являются истинными температурами минералоотложения, но они подтверждают правильность отнесения месторождений к высокотемпературным.

О глубинах формирования месторождений можно судить по составу минеральных ассоциаций, слагающих рудные тела и вмещающие их породы - пироксен-биотитовые гнейсы. Из работ Тёрнера, Ферхугена (1961), Н.А.Елисеева (1963), и других геологов известно, что

Таблица 4

Температуры гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений в минералах

Место взятия	Минерал	Температура го- могенизации, °С		Температура де- крепитации, °С	
		пределы	среднее	пределы	среднее
Пироксен- полевошпато- вые тела	Калиевый полевоый шпат	-	-	470-510	490
	Молибденит	-	-	380-400	390
	Уранинит	-	-	360-375	370
Кварцевые жилы	Кварц черный	330-360	345	390-420	410
	Кварц серый	-	-	380-420	400
	Кварц темно- коричневый	330-360	345	390-410	400

Изучение выполнено Е.И.Котовым.

пироксен-биотитовые гнейсы характерны для гранулитовой фации метаморфизма. Пироксен и биотит постоянно отмечаются также в пегматитах и в развивающихся по ним пироксен-полевошпатовых телах, что дает основание считать глубины формирования этих образований близкими между собой и, согласно А.И.Гинзбургу и Г.Г.Родионову (1960), равными 8-10 км.

Сравнение геологических особенностей изученных авторами месторождений с месторождениями уранинитсодержащих пегматитов Канадского кристаллического щита показывает, что между ними имеется много общего. Наиболее многочисленные месторождения этого типа выявлены в Канаде на площади Банкрофт, сложенной тремя главными группами пород - гранитами, парагнейсами и кристаллическими известняками, прорванными протяженными поясами гранитных пегматитов. Участки повышенной ураноносности приурочены к гранитным пегматитам, залегающим в основном среди парагнейсов, или к контактам этих пород. Форма рудных тел гнездовая, линзообразная, столбообразная, жилообразная.

Наиболее типичные из этих участков состоят из грубозернистого красного полевого шпата и обогащенных пироксеном краевых зон, к которым приурочены скопления уранинита. Широко развиты также урано-

носные участки, у которых внешние зоны сложены пироксен-полево-шпатовым агрегатом разной зернистости, а внутренние — кальцит-флюорит-апатитовым. Иногда апофизы, отходящие от внутреннего кальцит-апатит-флюоритового ядра, пересекают внешнюю зону. Отмечаются также жилы кальцит-апатит-флюоритового состава без каймы силикатных минералов.

Главным радиоактивным минералом рудных тел является уранинит, который установлен как во внешней зоне, так и во внутреннем ядре. Он содержит в своем составе 11-13% тория и редких земель. Акцессорные минералы представлены ураноторитом, сфеном, цирконом, ортитом, иногда пироксеном, а рудные — магнетитом, гематитом, пирротинитом, пиритом, халькопиритом, молибденитом.

Таким образом, главное отличие геологического строения месторождений района Банкрофт от геологического строения изученных нами месторождений выражается в широком развитии карбонатных пород на площади рудного поля и кальцит-флюорит-апатитовых образований в жильном выполнении. В этом можно видеть зависимость жильного выполнения ураноносных рудных тел от пород, в которых или вблизи которых они залегают. К этому же типу можно отнести ураноносные мигматиты, широко распространенные в пределах Канадского кристаллического щита в районе озер Большое Невольничье, Блек, Шарлебуа, Херб и др. (Хейнрих, 1962).

Анализ геологической литературы показывает, что минерализация описываемого типа выявлена также в пределах Балтийского, Индийского и некоторых других кристаллических щитов, однако степень ее изученности там крайне незначительна.

## Выводы

Из приведенных данных вытекает несколько положений.

1. На ураноносных площадях древних кристаллических щитов развиты аляскистые граниты и щелочные породы, представленные гранитами и сиенитами, а также гнейсы, богатые темноцветными минералами. В ряде рудных полей широко распространены метаморфизованные известняки и графитсодержащие гнейсы.
2. Характерно широкое развитие гранитных пегматитов, образующих пояса протяженностью в несколько километров при мощности несколько сот метров. Отдельные тела пегматитов в пределах этих поясов достигают по простиранию сотен метров при мощности несколько метров.
3. Рудные тела локализованы в пегматитах или на контакте последних с гнейсами. Они имеют гнездовую, линзовидную, жило- и столбообразную формы.
4. Рудные тела сложены разновозрастными минеральными ассоциациями, в которых наиболее широко представлены калиевые полевые шпаты и пироксены, реже — биотит. Промышленные или повышенные концентрации радиоактивных минералов на всех рудоносных площадях связаны с постпегматитовыми минеральными ассоциациями, сформиро-

ванными метасоматическим процессом. Вновь образованные минеральные ассоциации на разных площадях различные и в определенной мере зависят от состава вмещающих пород. В силикатных породах в ассоциациях широко представлен кварц. В породах, образованных силикатами с широким участием карбонатов, среди поздних ассоциаций резко преобладает кальцит-флюорит-апатитовая, в то время как кварц развит незначительно и не всегда.

5. Главным радиоактивным минералом является уранинит, содержащий заметные количества тория и редких земель. Акцессорные радиоактивные минералы представлены торитом, цирколитом, монацитом, ксенотимом, ортитом, сфеном, апатитом, а иногда также и эксенитом, пирохлором. Из рудных — наиболее характерны молибденит, пирит, пирротин.

Сопоставление опубликованных в литературе данных о химическом составе уранинитов в типичных гранитных пегматитах (Минералы, 1965) и в так называемых ураноносных незональных пегматитах показывает достаточно полное сходство между ними. Аналогия наблюдается также во времени выделения уранинита и способе его отложения (Никитин, 1955). Сказанное позволяет видеть определенные элементы сходства в генезисе уранинита в рассматриваемых пегматитах. Однако для формирования промышленных концентраций этого минерала необходимы специфические условия, главные из которых перечислены выше.

Таким образом, мы приходим к выводу, что уранинит в незональных пегматитах является постпегматитовым минералом, а охарактеризованные выше месторождения этого минерала относятся по генезису к особому типу, переходному от пегматитового к высокотемпературному гидротермальному, а по способу минералоотложения — к метасоматическому. Несомненно, что дальнейшие целенаправленные поисково-разведочные работы в пределах древних кристаллических щитов приведут к открытию новых подобных месторождений и к пополнению минерально-сырьевой базы урана комплексным уран-торий-редкоземельными рудами.

## Литература

Гинзбург А.И., Родионов Г.Г. О глубинах образования гранитных пегматитов. — Геол. рудн. месторожд., 1960, № 1.

Елисеев Н.А. Метаморфизм. Изд-во "Недра", 1963.

Ермолаев Н.П., Жидикова А.П., Заринский В.А. О силикатной форме переноса урана в водных растворах. — Геохимия, 1965, № 7.

Киркинский В.А., Макаров Е.С. Форма нахождения свинца в уранините и настуранах по экспериментальным данным. — В сб. "Проблемы геохимии". Изд-во "Наука", 1965.

Котляр В.Н. Геология и генетические типы промышленных месторождений урана. Госгеолтехиздат, 1961.

Лабунцов А.Н. Пегматиты Северной Карелии и их минералы. — В сб. "Пегматиты СССР", т.2. Изд-во АН СССР, 1939.

- Минералы. Справочник, т. 2, вып. 2. Изд-во "Наука", 1965.
- Невский В.А., Гинзбург А.И. и др. Геология постмагматических ториево-редкометалльных месторождений. Атомииздат, 1972.
- Никитин В.Д., К теории генезиса пегматитов. - Записки Ленингр. горного ин-та, 1955, 30, вып. 2.
- Тернер Ф., Ферхуген Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород. Изд-во ИЛ, 1961.
- Ферсман А.Е. Пегматиты. - В кн. "Избранные труды", т. 6. Изд-во АН СССР, 1960.
- Хейнрих Э. Минералогия и геология радиоактивного сырья. Изд-во ИЛ, 1962.
- Berman R.M. The role of lead and excess oxygen in uraninite. - Amer. Min., 1957, 42, No 11/12.
- Björlykke H. Mineralparagenese einiger Granit-pegmatite Sud-Norwegens. - Norsk. Geol. Tidsskr., 1937, 17.
- Ellsworth H.V. Thucholite and uraninite from the Wallingford mine near Buckingham, Quebec. - Amer. Min., 1928, 13, No 8.
- Lang A.H. Canadian deposits of uranium and thorium. - Geol. Surv. Can. Bull., Econ. geol. ser., 1952, No 16.
- Lang A.H. On the distribution of the Canadian uranium occurrences. - Bull. Can. Min. and Metall., 1958, 51.
- Lang A.H., Griffith J.W., Steacy H.R. Canadian deposits of uranium and thorium. - Geol. Surv. Can. Bull., Econ. geol. ser., 1962, No 16.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ УРАНА И ФОСФОРА В МАГМАТИЧЕСКИХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССАХ

И.Г. Ченцов

Геохимии урана в магматических породах и гидротермальных месторождениях посвящены работы многих авторов (Сауков, 1955, 1961, 1966; Виноградов, 1962; Ларсен и др., 1958; Щербина, Наумов, 1963; Таусон, 1961; Сморгчов, 1966; Барсуков и др., 1963; Вольфсон, 1962; Тишкин, 1966; Мельников, 1966; Наумов и др., 1965; Щербаков, 1966; Рафальский, 1963; Герасимовский, 1963; Ченцов, 1959, и др.). В них было показано, что ультраосновные породы по сравнению с другими имеют наименьший кларк урана - 0,01, базальты - 0,4, диориты и сиениты - 1,5, граниты - 3 г/т. Аналогичная закономерность установлена для тория и циркония. Во многих регионах устанавливается повышение содержания урана, тория, редких земель, циркония от начальных к последующим и конечным дифференциатам отдельных гранитоидных магматических комплексов. Наряду с этим имеются данные о понижении содержания урана, тория и их спутников в наиболее кислых фазах и дифференциатах изверженных пород гранитоидных комплексов некоторых регионов.

Наша статья затрагивает некоторые вопросы геохимии урана и фосфора, которые обсуждались А.А.Сауковым (1966) в его исследованиях по геохимии этих элементов.

### Поведение урана в магматическом и послемагматическом процессах

В магматическом и послемагматическом процессах в поведении урана, как и в поведении фосфора, отмечаются две основные тенденции. Одна из них приводит к фиксации основных масс урана и фосфора в породах, в различных минералах прото-, мезо- и телокристаллизации, а другая, которая осуществляется не всегда, ведет к накоплению и миграции урана и фосфора в остаточных дериватах магм и гидротермальных растворах, главным образом, в форме щелочнокарбонатных комплексов и фиксации их в основном в форме настуранов, но также и других минералов в амикроскопическом и эндокриптном рассеянии в минералах других элементов и растворах.

В соответствии с геологическими и геохимическими данными источниками рудообразующих растворов для большинства гидротермальных урановых месторождений принимаются глубинные очаги кислых гранитных магм. В процессе их кристаллизации большая часть урана в четырехвалентной форме входит в состав различных аксессуарных минералов тория, циркония, ниобия и других элементов в виде изоморфной примеси. Меньшая часть урана входит в виде примесей в породообразующие минералы. Содержание урана в главных аксессуарных минералах на несколько порядков выше, чем в породе в целом.

Близость свойств и ионных радиусов  $U^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $(Ti^{4+})$  обус-

ловливает их сходное поведение в магматическом процессе и образование смешанных минералов. Происходит вовлечение  $U^{4+}$  в минералы этих ведущих по отношению к урану элементов. Образование собственно урановых минералов наблюдается весьма редко и лишь на самых поздних стадиях магматической кристаллизации, когда активность тория, циркония очень низка. Отсутствие же самостоятельных минералов урана в гранитоидах обусловлено его низкими концентрациями в магме.

Нахождение урана в гранитоидной магме, главным образом в четырехвалентной форме, коррелирует с высоким отношением в магме в породах и минералах  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  с низким окислительно-восстановительным потенциалом. В заключительные стадии магматической кристаллизации, когда ведущие по отношению к  $U^{4+}$  элементы большей частью связаны в минералах и  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  резко уменьшается, повышается щелочность, а повышение окислительно-восстановительного потенциала может вызвать повышение валентности остаточного урана до шестивалентного, шестивалентный же уран почти не входит в акцессорные и породообразующие минералы. Соединения  $U^{6+}$  характеризуются значительно большей растворимостью, чем соединения  $U^{4+}$  ( $Zn^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$  и др.).

В пегматитах, грейзенах, гидротермальных жилах, контактовых месторождениях и многих других образованиях уран концентрируется в уранинитах и настуранах в четырех- и шестивалентной форме. Свойства четырех- и шестивалентного урана различны; резко различны и их миграционные способности. Это играет важную роль при образовании урановых минералов, часто содержащих уран в двух степенях окисления. Окисление урана до шестивалентной формы и образование уранила ( $UO_2^{2+}$ ) — условие, благоприятное для его накопления и переноса в послемагматических гидротермальных растворах в форме различных комплексных соединений. Неспособные к окислению торий и цирконий почти не переходят в гидротермальные растворы — их комплексные соединения менее устойчивы, чем комплекс шестивалентного урана — уранил. Этим объясняется почти полное отсутствие тория и циркония в большинстве средне- и низкотемпературных гидротермальных урановых месторождений и достаточное редкое нахождение гидротермальных ториевых и циркониевых месторождений вообще.

Важные результаты по геохимии урана, показывающие возможные пути накопления его в гидротермах, получены при экстракции урана из различных пород углекислыми растворами  $K$ ,  $Na$ ,  $NH_4$ . При этом образуются устойчивые комплексные соединения в весьма широком интервале физико-химических условий. То же наблюдается при экстракции разбавленными кислотами ( $HCl$  и др.). При обработке порошков гранитов и других пород щелочно-углекислыми растворами или разбавленными кислотами в течение 1,5–3 час. и нагревании до 50–80°С извлекается значительная часть урана — до 25–50% от общего содержания в породе (Таусон, 1956, 1961; Ченцов, 1959, и др.). Так как акцессорные и породообразующие минералы при этом слабо или почти совершенно не растворимы, предполагается, что извлекаемый в растворы ("подвижный") уран может принадлежать некоторым растворимым видимым под микро-

скопом минералам и амикроскопическим выделениям урановых и уран-содержащих минералов. Часть урана, выщелачиваемого из пород, может происходить из соединений, которые образовались из остаточных гидротермальных растворов, насыщавших породы (граниты) в конечные стадии их формирования. В раствор переходит уран, который может находиться в эндогенных поровых и межзерновых растворах в виде пленок в слоистых минералах (слюдах, хлоритах): в плоскостях спайности; в различных трещинках; в жидких включениях внутри минералов; в выделениях высшей дисперсии и рассеянии в породах и минералах; в минералах, претерпевших метамиктные превращения; в образованиях эндогенного происхождения, поскольку многие изучаемые образцы пород могли быть взяты из верхней зоны.

Заметное количество урана может выщелачиваться из пород в связи с коррозией и незначительным растворением урансодержащих минералов, в особенности их тонкодисперсной фракции. Предполагается, что большая часть или почти весь выщелачиваемый из пород (гранитов) уран — растворимый в углекислых щелочах — находится в шестивалентной форме, в которой при благоприятных условиях мог концентрироваться в гидротермальных растворах. Наряду с шестивалентным ураном в гидротермальных растворах присутствует и четырехвалентный уран.

#### Поведение фосфора в магматических условиях

Геохимии фосфора в магматических и гидротермальных процессах посвящены работы очень многих авторов (Сауков, 1966; Виноградов, 1962; Ферсман, 1959; Герасимовский, 1968; Щербина, 1966; Арсеньев, 1968; Смирнов, 1968; Сердюченко, 1968; Ченцов, 1963; Шипулин, 1968, и др.

В одной из статей (Ченцов, 1963) нами кратко рассмотрены условия формирования различных генетических типов высокотемпературных апатитовых месторождений, находящихся в связи с основными (габброидами), кислыми (гранитоидами) и щелочными породами.

Детальные исследования показывают, что главный минерал фосфора — апатит, выделяется в различные стадии кристаллизации магмы и участвует в пегматитовом и гидротермальном минералообразовании.

Отмечаются две основные тенденции в поведении фосфора в магматических, позднемагматических и послемагматических процессах. Одна приводит к фиксации фосфора в породах, главным образом, в виде апатита, в процессе прото- и мезокристаллизации, а другая ведет к накоплению фосфора в остаточных дериватах магм и гидротермальных образованиях и фиксации фосфора также в основном в форме апатита.

Вопросы генезиса, главным образом, высокотемпературных апатитовых месторождений Советского Союза, освещаются многими авторами в последнем сборнике "Апатиты" (Воробьева, Петров, 1968; Смирнов, 1968, и др.) и в других публикациях.

Некоторые петрографы и геохимики считают, что представление о ранней кристаллизации апатита, циркона и других аксессуариев в ходе кристаллизационной дифференциации должно быть отвергнуто на основании

физико-химических данных (Смит, 1968, и др.), что не согласуется с геологическими фактами.

О времени кристаллизации апатита  
в различных магматических породах

Выяснение причин и условий выделения апатита в различные стадии магматической кристаллизации и возможного накопления фосфора в гидротермальных растворах – вопрос сложный.

Кривые частотного распределения фосфора в изверженных породах имеют резко асимметричный характер, причем средние значения (приведенные ниже) в несколько раз превышают наиболее вероятную концентрацию, особенно для габброидов.

Среднее содержание фосфора в главных типах пород (Виноградов, 1962) дано ниже.

Типы пород	Количество фосфора, кг/т
Ультраосновные – дуниты, перидотиты, пироксениты	0,17
Основные – базальты, габбро, нориты, диабазы	1,4
Средние – диориты, андезиты	1,6
Кислые – граниты, липариты, риолиты	0,7
Осадочные – глины, сланцы	0,7

Апатит в магматических породах из-за низкого содержания фосфора и по другим причинам не является надэвтектическим или эвтектическим компонентом. Он образует рассеянные кристаллы среди минералов различных стадий кристаллизации. В гидротермальных образованиях апатит обычно также не образует эвтектик и часто выделяется в мономинеральных прожилках и агрегатах. Отчетливо отмечается, что в различных магматических породах апатит по отношению к другим минералам кристаллизуется в разной последовательности. В большинстве гранитоидов и других магматических пород значительная часть апатита кристаллизуется раньше или совместно с основной массой плагиоклазов, а иногда, хотя и редко, включения апатита встречаются в порфириовидных вкраплениях плагиоклазов. Апатиты в ассоциации с поздними породообразующими минералами – ортоклазом, кварцем, мусковитом и другими – здесь встречаются редко и в небольшом количестве. В щелочноземельных гранитоидах, породах нормального состава (где  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3$ ) апатит в большей части кристаллизуется в виде ранних протовыделений; остальная часть его кристаллизуется одновременно с главной массой породообразующих силикатов и алюмосиликатов и наблюдаются лишь редкие выделения апатита в интерстициях поздних минералов. В таких породах, как правило, отмечается высокое содержание кальция, который, кроме плагиоклазов, в заметном количестве входит в состав амфиболов.

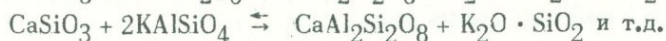
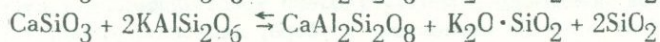
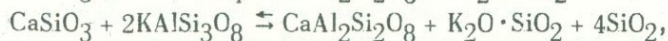
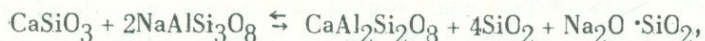
В диоритах и гранодиоритах с относительно высоким содержанием кальция, часть апатита кристаллизуется раньше или совместно с амфиболами и ранними плагиоклазами. В них обнаруживается незначительная часть апатита, ассоциирующего с поздними выделениями алюмосиликатов — плагиоклазами, калиевым полевым шпатом и кварцем, и очень редко наблюдаются выделения апатита в интерстициях минералов.

Для большинства щелочноземельных пород характерна ранняя кристаллизация основной массы апатита, происходящая до первых выделений плагиоклаза и цветных кальцийсодержащих минералов — пироксенов, амфиболов и других — или параллельно с ними. Как отмечалось, к ним относятся в первую очередь породы, относительно богатые известью, такие, в которых, кроме плагиоклаза, кальций в заметном количестве находится в темноцветных минералах в ассоциации с магнием, а глинозем является подчиненным элементом или лишь примесью.

В породах, насыщенных и пересыщенных глиниземом, при относительно невысоком содержании извести выделение части апатита приурочено к средней стадии кристаллизации главной массы породообразующих минералов. Значительная часть апатита выделяется в заключительные этапы кристаллизации в ассоциации с ортоклазом и кварцем поздних генераций и со слюдами. Апатит в микрошлифах отмечается в интерстициях полевых шпатов и кварц-полевошпатовых агрегатов. Часть апатита и в этих породах представляют собой ранние выделения. В породах, насыщенных щелочами, в которых  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3$  (миаскитовый тип), но содержащих заметные количества извести, апатит также выделяется на всем протяжении кристаллизации породообразующих минералов; причем в ранние стадии выделяется его меньшая часть, а заметно большая — приурочена к выделениям средней стадии и некоторая часть — к поздней стадии кристаллизации. В миаскитовых породах, бедных известью, апатит кристаллизуется в среднюю и позднюю стадии. В щелочных породах с  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$ , бедных кальцием, кристаллизация апатита еще более отодвигается к области средних и поздних выделений. Заметная часть апатита здесь отмечается в виде неправильных выделений между зернами породообразующих минералов.

В породах, пересыщенных щелочами, время кристаллизации апатита также регулируется главным образом активностями кальция и алюминия. Если концентрация и активность кальция невелики (отсутствует ассимиляция пород, содержащих кальций), известь почти полностью входит в алюмосиликаты, а выделение апатита отодвигается к поздней стадии кристаллизации, когда фосфор достаточно заметно накапливается в магматическом остатке в виде щелочнофосфатных комплексов и концентрируется в поздних выделениях апатита и в специфических безкальциевых минералах группы ломоносовита, рабдофанита, карнасуртита, гидроцерита и др. (Герасимовский, 1968). В таких породах апатит часто приурочен к интерстициям поздних агрегатов минералов, к поздним шпировидным и прожилковым выделениям. Наблюдаются реакционные отношения апатита с ранее выделившимися минералами — плагиоклазами, кальцийсодержащими пироксенами и амфиболами, за счет которых образуются апатит, альбит, хлорит и рудные. Ввиду высокого содержания кремнекислоты в кислых силикатных магмах ее роль в на-

копления фосфора менее выразительна, чем других компонентов (поскольку кремнекислота в кислых породах имеется в избытке по отношению ко всем основаниям). Однако невысокие содержания кремнекислоты в основных и средних породах при повышенных содержаниях извести приводят к раннему осаждению главной массы апатита. В кислых гранитоидных и щелочных породах отмечается особая роль глинозема, который оказывается главным партнером—"соосадителем" кальция в плагиоклазах по схеме  $\text{NaSi} = \text{CaAl}$ , в пироксенах и амфиболах по схемам  $\text{SiMg}-\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}$ ;  $\text{SiCa}-\text{Al}^{\text{IV}}\text{Al}^{\text{VI}}$ ;  $\text{MgCa}-\text{NaAl}^{\text{VI}}$ ;  $2\text{Mg}-\text{NaAl}^{\text{VI}}$ ;  $2\text{Ca}-\text{NaAl}^{\text{VI}}$ ;  $\text{Si}-\text{NaAl}^{\text{IV}}$ ; в слюдах по схеме  $\text{Si}-\text{Al}^{\text{IV}}\text{K}$  и т.д. В связи с вхождением Ca и Al в пироксены и амфиболы имеется тенденция к обогащению остаточных дифференциатов магмы щелочами и кремнекислотой и обеднению щелочными землями и глиноземом. Особенно важны следующие реакции (плагиоклазовый эффект):



Собственно силикаты кальция не кристаллизуются из магматических расплавов. В пироксенах и амфиболах и некоторых других минералах важным партнером—"соосадителем" кальция, увлекающим его в кристаллические постройки, является магний. Щелочные элементы, хотя и "связывают" алюминий, т.е. конкурируют в этом отношении с кальцием, но являются одновременно элементами, удерживающими фосфор в магматическом остатке в форме одно- и двузамещенных щелочных комплексов совместно с карбонатами щелочей, на что указывают интенсивные апатитизация, альбитизация и карбонатизация пород при отложении поздних апатитов.

Главная масса кальция в минералах магматической кристаллизации связывается в пироксенах, амфиболах и плагиоклазах. Количества кальция, которые входят в эти главные породообразующие минералы, могут варьировать в широких пределах. Это в значительной мере регулируется действующими массами элементов и различными изо- и гетеровалентными изоморфными замещениями, в которых участвуют кальций и его партнеры. Как отмечалось, в пироксенах и амфиболах осуществляют схемы изоморфизма с участием кальция:  $\text{Al Al}-\text{SiCa}$ ,  $\text{Mg}$ ;  $\text{NaSi}-\text{CaAl}$ ;  $\text{NaAl}-\text{CaMg}$  и некоторые другие. Схема  $\text{NaSi}-\text{CaAl}$  аналогична плагиоклазовой: альбит-анортит. Паре  $\text{Na}-\text{Si}$  соответствует меньший пай энергии в решетке, чем паре  $\text{Ca}-\text{Al}$ , и потому  $\text{Na}-\text{Si}$  накапливается к концу кристаллизации, а главная масса кальция связывается в породообразующих минералах ранней кристаллизации.

Известно, что разнообразие парагенезисов породообразующих минералов обусловлено и, в первую очередь, зависит от общего состава и относительных действующих масс компонентов магматических расплавов и геологических условий формирования пород.

Последовательность кристаллизации темноцветных и лейкократовых породообразующих минералов зависит от количественного соотношения элементов, образующих эти минералы.

В щелочноземельных, плюмазитовых ( $Na+K < Al$ ) породах в ранние и средние стадии магматической кристаллизации при относительно высокой активности кальция образуются пироксены и амфиболы, которые кристаллизуются раньше плагиоклазов и калиевых полевых шпатов. В миаскитовых ( $Na+K=Al$ ) и щелочных ( $Na+K > Al$ ) породах при высокой активности натрия и калия по сравнению с активностью кальция, кроме кислых плагиоклазов, натрий входит в состав щелочных пироксенов и амфиболов параллельно с трехвалентным железом и алюминием в октаэдрической координации. Натрий может образовывать нефелин, калий — ортоклаз (или калиофиллит и лейцит). Вхождение или невхождение в пироксены и амфиболы алюминия в октаэдрической координации может быть причиной различной последовательности их выделения и образования в одних случаях габбровых и гранитных структур, а в других — офитовых (диабазовых) (Лебедев, 1962). С пониженным содержанием кальция относительно алюминия и щелочей может быть связано различное поведение в магматической кристаллизации и пути накопления многих важных элементов: фосфора, циркония, урана, тория, редких земель, молибдена и многих других.

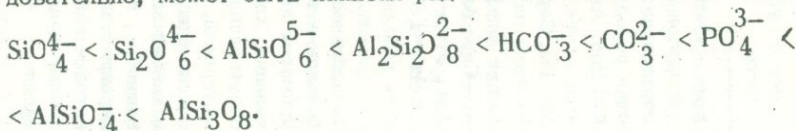
В связи с тем что пай энергии  $Na-Si$  меньше, чем пай энергии  $Ca-Al$ , а пай  $Fe-Si$  меньше пая  $Al-Si$ , в щелочных породах щелочные пироксены и амфиболы могут кристаллизоваться позже кислых плагиоклазов и калиевых полевых шпатов. Здесь оказываются избыточными натрий, алюминий и трехвалентное железо. Последние в шестерной координации входят в пироксены и амфиболы поздней кристаллизации. Этим регулируются порядок и условия образования агпаитовых, миаскитовых и плюмазитовых минеральных ассоциаций и последовательность кристаллизации в них меланократовых и лейкократовых минералов.

Сила некоторых кремнекислородных и алюмокислородных кислот рассмотрена В.В. Щербиной (1966) с точки зрения различных парагенезисов породообразующих минералов при учете правила, что в общей физико-химической системе более сильные основания соединяются с более сильными кислотами, оставляя в той же смеси более слабые кислоты более слабым основаниям.

Отмечено, что кислотные свойства  $SiO_4^{4-}$  слабее, чем  $(Si_2O_6)^{4-}$ , а комплексная кислота  $AlSiO_3O_8^-$  более сильная, чем кислота  $AlSiO_4^-$  и так как калий — более сильное основание, чем натрий, калиевый полевой шпат (микроклин)  $KAlSi_3O_8$  часто ассоциирует с нефелином  $Na[AlSiO_4]$ , но альбит и калиофиллит  $K[AlSiO_4]$  устойчивого парагенезиса не образуют ( $KAlSiO_4 + NaAlSi_3O_8 \rightarrow NaAlSiO_4 + KAlSi_3O_8$ ). Анионы слюд в зависимости от соотношения в них алюминия и кремния обладают различной степенью кислотности, но они, очевидно, сильнее аниона  $[AlSi_3O_8]^-$  и поэтому обычно природные слюды по преимуществу калиевые, а не натриевые. Как отмечено нами (Ченцов, 1963, и др.) кислота  $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$  значительно слабее  $(AlSi_3O_8)^-$ .

Степень диссоциации комплекса  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  в расплаве ниже, чем диссоциация  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

Нами отмечалось (Ченцов, 1963), что в условиях магматического и постмагматического минералообразования при наличии избытка кальция и дефицита алюминия фосфорная кислота соединяется с кальцием, образуя апатит, а щелочные элементы соединяются с комплексными анионами  $\text{AlSi}_3\text{O}^{1-}_8$  и  $\text{AlSiO}^{1-}_4$ , образуя твердые фазы — альбит, калиевый полевой шпат, нефелин. Здесь фосфорная кислота условно при сравнении присоединенного основания кальция со щелочными элементами, присоединенными к алюмосиликатным комплексам, представляется более слабой кислотой, чем последние. Но при кристаллизации плагиоклазов, пироксенов и амфиболов, при дефиците кальция фосфорная кислота может оставаться в расплаве-растворе в форме щелочно-фосфорнокислых комплексов (например,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и др.), а кальций выводится из расплава в твердые фазы алюмосиликатов и силикатов, в связи с чем фосфорная кислота условно представляется более сильной кислотой, чем  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}^{2-}_8$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ ,  $\text{SiO}^{4-}_4$  и т.д. Следовательно, может быть написан ряд относительной силы кислот:



В.В. Щербина (1966) на основании парагенезисов апатита в магматических породах ионных потенциалов ( ) алюмокремневых и кремнекислых комплексов и фосфорной кислоты охарактеризовал этот ряд кислотности и также поместил фосфорную кислоту после алюмокремневых полевошпатового и нефелинового комплексов, но ранее метасиликатного и ортокремневого комплекса;  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^- > \text{AlSiO}_4^- > \text{PO}^{3-}_4 > \text{Si}_2\text{O}_6^{4-} > \text{SiO}^{4-}_4$ . В этом ряду отсутствует комплекс  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ , главный осадитель кальция, конкурент фосфорной кислоты.

Анализ парагенезисов апатита с пироксенами и амфиболами позволяет сделать вывод, что фосфорная кислота сильнее большинства апитоидных кремневых и алюмокремневых комплексов этих минералов, в которых алюминий в том или ином небольшом количестве находится в тетраэдрической координации, заменяя кремний. Однако и в этих минералах в условиях повышенной щелочности среды, там, где появляется возможность замещения  $\text{Si} \rightarrow \text{Na} + \text{Al}$ , кислотная сила алюмокремневых комплексов может приближаться к силе фосфорной кислоты или быть выше ее ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ).

Миграция фосфора в форме щелочных и щелочноземельных однодвузамещенных солей совместно с карбонатными комплексами щелочных Na, K и щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Sr, Ba) и многих других элементов (Zr, Th, U, Y, Sc, TR и др.) осуществляется, по-видимому, также в карбонатитовом процессе, в котором апатит образует иногда богатые и значительные, почти мономинеральные тела.

Вмещающие породы	Внешняя зона околорудных и рудных метасоматитов	Средняя зона околорудных и рудных метасоматитов	Внутренняя зона рудных метасоматитов
<p>1. Туфы андезитовых порфиритов, граувакки, диабазы, иногда пропилитизированные. Главные минералы пород: Лабр-Анд (№ 40-60) Аг, Акт, Эп, Хл, Тмт, Ап, Аб, Ка, Сер, Гм и др.</p>	<p>Менее 25% первичных минералов замещено новообразованиями. Пржилков-цементационная рудная минерализация. Реакции замещения: Пл замещается Аб, Сер+Ап, Ка (Кт), Аг (Акт)→Хл, Мт, Сф, Лейк, Панк, Анк, Гм, Дол, Кв</p>	<p>Более 50-60% первичных минералов замещено новообразованиями. Рудные участки пород сложены Аб, Ап, Ка, Дол. Анк. В небольшом количестве присутствуют Мт, Гм, Сер, Кт, Рдк, Пт, Хл. Реакции замещения: Акт→Хл+Ка+Кв+Ап; Пл→Аб+Сер+Ап+Ка; Хл+Ка→Аб+Анк; Мт→Пт, Гм; Мш→Мт→Ге</p>	<p>Рудные метасоматиты сложены Аб, Ап, Ка, Панк и реже Анк, Гм, Лейк-Рт и Ант. В отдельных участках отмечается окварцевание. Реакции замещения: Сер (Мн) почти нашлао замещается Аб; Хл→Ка→Дол +Анк+Аб→Гм (Пт) +Кв; Ка+Дол→Анк→Аб; Ап→Аб. Рудные альбититы; Аб-Ап-Кв-бедные руды</p>
<p>2. Известковистые доломиты и доломиты с примесью туфогенного порфиритового материала и небольшого количества глинистого вещества. Органическое вещество (С) до 1-1,5% и более; Пт и другие минералы</p>	<p>Цементационная, прожилковая и пятнистоочковая апатитизация, альбитизация, хлоритизация, карбонатизация, пятнистая перекристаллизация известняка и доломита в среднезернистые агрегаты. Второстепенные минералы: рудные; Фл</p>	<p>Интенсивное замещение карбонатов, а также туфогенных примесей апатитом, альбитизация, хлоритизация, карбонатизация туфогенного материала, частичная гидрослюзидизация, серицитизация и альбитизация глинистого вещества, гидротермальная перекристаллизация карбонатов - кальцитизация, доломитизация, анкеритизация</p>	<p>Рудные метасоматиты. Почти полное замещение брекчий пород апатитом и редким флюоритом, интенсивная гидротермально-метасоматическая доломитизация, анкеритизация, альбитизация, хлоритизация, аргиллизация, гематитизация, туфового и глинистого вещества. Сопутствующие рудные минералы: Пт, Клн, Гал, Хлт и др.</p>

3. Известняки пелитоморфно-микросталлические афанитовые. Примеси доломита (0,5-1,0%), углистое вещество около 1,0% и более, очень небольшие количества примеси глинистого и туффогенного пеплового материала

4. Известняки глинисто-туффитовые с незначительной примесью доломитового материала и органического вещества (до 1-2%)

Слабая вкрапленно-прожилковая перекристаллизация известняка и доломита; вкрапленно-прожилковая апатитизация, слабая гематитизация (порозовение). Замещение известняка карбонат-фтор-apatитом с редкими Фл, Пт. Слабая альбитизация. Кальцитовые прожилки

Зона слабого дробления и трещиноватости. Прожилково-вкрапленные и цементационные формы перекристаллизации известняка и доломита. Слабые альбитизация, апатитизация, хлоритизация, карбонатизация

Интенсивное замещение брекчий известняка карбонат-фтор-apatитом, альбитизация, слабая гематитизация, флюоритизация. Апатит-кальцитовые прожилки с редким Фл, секущие апатитовые руды первой генерации

Трещиновато-брекчированные породы в значительной мере замещены метасоматически микросталлическими агрегатами Ап, Хл, Аб, Кв, Дол, Ка, Фл. Различные прожилки, секущие рудные образования первой стадии

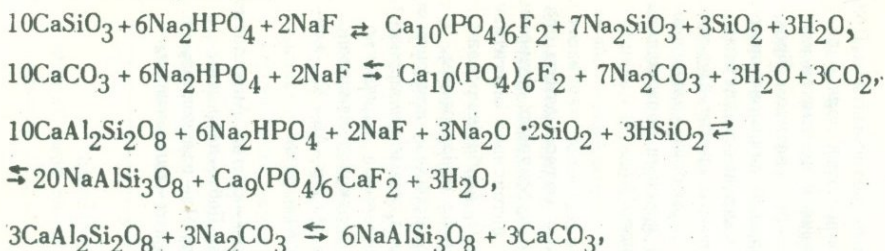
Рудные метасоматиты. Полное или почти полное замещение известняков карбонат-фтор-apatитом. Брекчиевидные анхимономинеральные микросталлические апатиты с апатит-кальцитовыми, флюорит-кальцитовыми и другими прожилками. Немного Аб

Рудные метасоматиты глинисто-туффитовых известняков; интенсивно апатитизированы, альбитизированы, локально окварцованы, аргиллизированы, анкеритизированы, гематитизированы. Значительное количество Дол перекристаллизовано. В целом Ап-Аб-Хл-карбонатные руды

---

Символы минералов: Аб-альбит, АГ-авгит, Акт-актинолит, Анд-андезин, Анк-анкерит, Ант-анатаз, Ап-apatит, Гал-галенит, Гм-гематит, Дол-доломит, Ка-кальцит, Кв-кварц, Кт-каолинит, Клн-клеофан, Лабр-лабрадор, Лейк-лейкоксен, Мт-магнетит, Мн-микроклин, Мш-мушкетовит, Панк-паранкерит, Пт-пирит, Пл-плаггиоклаз, Рдк-редкие минералы, Рт-рутил, Сер-серицит, Сф-сфен, Тмт-титаномагнетит, Фл-флюорит, Хат-халькопирит, Хл-хлорит, Эп-эпидот.

Здесь важны реакции:



и другие аналогичные им, ввиду чрезвычайно малой растворимости апатита, протекающие слева направо. Кроме того, при формировании альбититов и карбонатитов натрий может переходить в твердую фазу и выводиться из реакции при альбитизации, а уголекислота при этом расходоваться на карбонатизацию вмещающих пород с образованием трудно растворимых карбонатов — кальцита, доломита, анкерита и т.д.

Написанные уравнения показывают, что при возможности образования нерастворимых соединений система обычно стремится к минимуму свободной энергии образующихся соединений. Фосфорная кислота по третьему водороду слабее угольной кислоты по второму водороду, так что между карбонатом кальция и фосфатами натрия (калия, аммония и т.д.) происходит обменная реакция с осаждением апатита и выведением из реакции фосфорной кислоты. В реакциях альбитизации и апатизации плагиоклазов по тем же причинам в связи с выведением из реакции фосфорной кислоты в форме апатита и натрия в форме альбита система стремится к минимуму свободной энергии. В реакциях фосфорнокислых щелочей с силикатами кальция в связи с кристаллизацией апатита освобождающаяся кремневая кислота и ее полимеры временно сочетаются со щелочными элементами. Эти кремнешелочные соединения легко гидролизуются с выносом щелочей и образованием кварца, могут вступить во взаимодействие со свободной угольной кислотой с образованием растворимых карбонатов щелочей. Последние, в свою очередь, могут вступать во взаимодействие с силикатами и алюмосиликатами с образованием альбита, карбонатов кальция, магния, железа и т.д. Константы диссоциации ортофосфорной кислоты:  $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 7,5 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$ , фтористоводородной кислоты:  $K = 7 \cdot 10^{-4}$ , угольной кислоты:  $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 4,4 \cdot 10^{-11}$ , т.е.  $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{PO}_4^{2-} > \text{H}^+ \cdot \text{HCO}_3^- > \text{H}^+ \cdot \text{F}^- > 2\text{H}^+ \cdot \text{HPO}_4^{2-} > 2\text{H}^+ \cdot \text{CO}_3^{2-} > 3\text{H}^+ \cdot \text{PO}_4^{3-}$ .

Повышение температуры почти не изменяет это соотношение. Но падение давления может оказывать большое влияние на ход реакций образования фосфатов, фторитов и карбонатов, если возможно удаление уголекислого газа от сферы реакции. Из написанного ряда следует также, что растворимые щелочные соли этих кислот образуют сложные буферные системы. При метасоматическом замещении карбоната кальция апатитом решающее значение имеет более низкая растворимость апатита по сравнению с кальцитом, особенно бикарбонатом кальция, так что реакции обычно идут в направлении образования апатита. Буферные свойства этих систем иногда сглаживают зональ-

ность в распределении минералов, способствуя отложению их на значительном протяжении рудных тел.

Реакции обмена и образования нерастворимых соединений сильного основания с менее сильной кислотой используются в химии и технологии. Например, для производства соды аммиачным методом по Сольвэ основное значение имеет реакция:  $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , ввиду сравнительно малой растворимости  $\text{NaHCO}_3$ , протекающая вправо;  $\text{NaHCO}_3$  как твердый продукт вывредится из сферы реакции.

В таблице дано краткое описание метасоматических колонок для различных типов пород, вмещающих гидротермальные апатитовые проявления.

### Выводы

Условия, стимулирующие накопление урана и фосфора в одних и тех же гидротермальных растворах, осуществляются очень редко. Уран-фосфорные (уран- апатитовые) месторождения мало распространены. Большая часть апатитовых месторождений содержит лишь весьма незначительные концентрации урана и большая часть месторождений урана почти не содержит накоплений фосфора.

Поведение урана и фосфора в магматических и гидротермальных процессах регулируется различными и лишь частично совпадающими факторами. Так, окисление урана до шестивалентной формы является условием, благоприятным для накопления и переноса его комплексных соединений в гидротермальных растворах, в то время как формой нахождения фосфора является фосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$ , который в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий существенно не изменяется. Широко распространенный и достаточно обильный кальций — осадитель фосфора имеет влияние на поведение урана в гидротермальную фазу как осадитель углекислоты, отнимающий ее от углекислых комплексов урана при осаждении настуронов в гидротермальных жилах.

Условия высокой щелочности и карбонатности благоприятны как для миграции фосфора, так и для миграции урана. Щелочные карбонаты подавляют активность кальция в гидротермальных растворах и способствуют миграции в буферных карбонатно-фосфорнокислых системах, щелочно-фосфорнокислых, щелочно-карбонатно-урановых [типа  $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ ], щелочно-карбонатно-циркониевых, щелочно-карбонатно-ториевых, щелочно-карбонатно-редкоземельных комплексах и т.д.

### Литература

- Арсеньев А.А. Апатитовые месторождения и рудопроявления Восточной Сибири. — В кн. "Апатиты". Изд-во "Наука", 1968.
- Барсуков В.А., Наумов Г.Б., Сяколов Н.Г. Поведение урана в процессах образования гидротермальных жильных месторождений. — В кн. "Основные черты геохимии урана". Изд-во АН СССР, 1963.
- Белов Н.В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы. — В кн. "Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса". Изд-во АН СССР, 1959.

Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 7.

Вольфсон Ф.И. Проблемы изучения гидротермальных месторождений. Госгеолтехиздат, 1962.

Воробьева О.А., Петров В.П. Главные типы магматических и метаморфических пород, концентрирующих апатитовое оруденение. - В кн. "Апатиты". Изд-во "Наука", 1968.

Герасимовский В.И. Геохимия урана в магматическом процессе. - В кн. "Основные черты геохимии урана". Изд-во АН СССР, 1963.

Герасимовский В.И. Геохимия фосфора в нефелинсодержащих магматических породах. - В кн. "Апатиты". Изд-во "Наука", 1968.

Ларсен Е.С., Фэр Д., Готфрид Д., Смит В.Л. Уран в магматической дифференциации. - В сб. "Материалы Междун. конф. по мирному использованию атомной энергии", т.6, Госгеолтехиздат, 1958.

Лебедев В.И. Понятие об агпаитности и его значение. - Ученые записки ЛГУ, 1962, № 312, серия геол., вып. 13.

Мельников И.В. Некоторые минералого-геохимические особенности процесса формирования месторождений урановой смолки среднего структурного этажа. - В кн. "Геология гидротермальных урановых месторождений". Изд-во "Наука", 1966.

Наумов Б.Г., Миронова О.Ф. О миграции урана в карбонатных гидротермальных растворах. - В сб. "Проблемы геохимии". Изд-во "Наука", 1965.

Рафальский Р.П. Физико-химические исследования условий образования урановых руд. Госатомиздат, 1963.

Сауков А.А. Поиски урановых месторождений радиогидрогеологическим методом. - В сб. "Доклады на Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии". Изд-во АН СССР, 1955.

Сауков А.А. Радиоактивные элементы Земли. Госатомиздат, 1961.

Сауков А.А. Геохимия. Изд-во "Наука", 1966.

Сердюченко Д.П. Генетический ряд месторождений фосфоритов и апатитов (осадочных, метаморфических, гидротермальных и палингенных). - В кн. "Апатиты". Изд-во "Наука", 1968.

Смирнов Ф.Л. Роль фосфора и условия его концентрации в магматических горных породах. - В кн. "Апатиты". Изд-во "Наука", 1968.

Смит Ф.Г. Физическая геохимия. Изд-во "Недра", 1968.

Сморчков И.Е. Роль магматических процессов в образовании гидротермальных урановых месторождений. - В кн. "Геология гидротермальных урановых месторождений". Изд-во "Наука", 1966.

Таусон Л.В. В геохимии урана в гранитоидах Черновинского массива (Горный Алтай). - Геохимия, 1956, № 3.

Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.

Тишкин А.И. Особенности минерального состава гидротермальных урановых месторождений, залегающих в различных структурных этапах и ярусах. - В кн. "Геология гидротермальных урановых месторождений". Изд-во "Наука", 1966.

Ферсман А.Е. Геохимия отдельных элементов. - В кн. "Избранные труды", т.5, Изд-во АН СССР, 1959.

Ченцов И.Г. О вхождении урана в некоторые породообразующие минералы. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 28.

Ченцов И.Г. О некоторых формах миграции фосфора. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.

Шипулин Ф.К. Интрузии и рудообразование. Изд-во "Наука", 1968.

Щербина В.В. Критерии степени кислотности фосфатного аниона в силикатных расплавах. - В кн. "Исследования природного и технического минералообразования". Изд-во "Наука", 1966.

Щербина В.В., Наумов Г.Б. Основные особенности урана, определяющие его геохимию. - В кн. "Основные черты геохимии урана". Изд-во АН СССР, 1963.

Щербаков Д.И. Успехи изучения урановых месторождений. - В кн. "Геология гидротермальных урановых месторождений". Изд-во "Наука", 1966.

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ УРАНОВЫХ АНОМАЛИЙ В АРИДНЫХ ОБЛАСТЯХ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ

С.Г. Батулин

Одну из актуальных задач в области теории геохимических поисков составляет разработка принципов оценки природы неоднородностей содержания элементов-индикаторов. Неравномерное же распределение урана в породах в верхней части зоны гипергенеза является следствием высокой подвижности этого элемента: участки с высоким содержанием урана (уранометрические аномалии) могут оказаться либо выходами рудных тел, либо ореолами рассеяния, либо безрудными аномалиями, образование которых происходит вне влияния рудных концентраций. Поэтому оценка уранометрических аномалий связана со значительными затруднениями.

Понятие об ореолах рассеяния родилось из представления об образовании концентрационных полей рудных элементов с убывающим содержанием по направлению от рудных тел. Такое представление, введенное в тридцатых годах Н.И. Сафроновым, развил А.П. Соловов (1959), определивший ореол рассеяния как локальную зону повышенных концентраций элемента, непосредственно примыкающую к залежи полезного ископаемого.

А.А. Сауковым (1966) была предложена простая генетическая классификация ореолов рассеяния по формам миграции элементов-индикаторов. Кроме механических ореолов, А.А. Сауков выделил водные и газовые ореолы рассеяния. В дальнейшем были разработаны более сложные классификации, включавшие в себя характеристику опробуемого объекта и его параметры или метод опробования и вследствие этого страдающие известной эклектичностью. В классификации В.И. Красникова (1965) выделены солевые ореолы рассеяния, к которым он отнес как ореолы, развивающиеся в водной среде, так и продукты отложения из вод (минералы). К солевым ореолам В.И. Красников отнес и ореолы в живом веществе (биохимические по его терминологии). Характерно, что А.А. Сауков в рамках своей классификации не выделил биохимических (биогеохимических) ореолов, хотя и описал в указанной монографии биогеохимический метод поисков. Дело в том, что аномальные содержания элементов в растениях появляются не только вследствие рассеяния, но и вследствие концентрации элементов органами растений.

По мере накопления фактического материала выяснилось, что и многие гипергенные ореолы в горных породах также представляют собой не только результат рассеяния рудных скоплений, но и результат некоторого концентрирования элементов в определенных условиях зоны гипергенеза. Многолетняя практика проверки гипергенных урановых аномалий показывает, что они часто отделены от коренного источника (руды) пространством с меньшими содержаниями металла,

чем в руде и в контуре аномалии. Это обстоятельство отразилось в появлении термина "оторванный ореол".

Таким образом, открываемые при поисках аномалии рудной природы в большинстве случаев не удовлетворяют приведенному выше определению ореола рассеяния и, по-видимому, следует выделять, кроме ореолов рассеяния, еще и аккумулятивные образования, которые можно называть аккумулятивными ореолами.

Достижения гипергенной геохимии урана, в особенности данные, полученные при изучении экзогенных эпигенетических месторождений (Батулин, Головин и др., 1965), привели к представлению о том, что концентрация урана в первичном источнике, где формируется раствор, не является главным фактором формирования гипергенных эпигенетических скоплений урана в породах, необходимо прежде всего наличие геохимических барьеров, резко понижающих миграционную способность урана в природных водах.

Многие урановорудные провинции расположены частично или полностью в районах с засушливым климатом. Поиски месторождений в этих районах проводятся с расчетом на обнаружение ореолов рассеяния урана. Среди ореолов большое место занимают так называемые солевые вторичные ореолы, эпигенетические по отношению к вмещающим их образованиям — четвертичным отложениям и древним корам выветривания. Они образуются в специфических гидрогеологических условиях — в зоне аэрации, которая в пустыне имеет значительную мощность и характеризуется разнообразием физико-химических условий и сезонными изменениями, затрагивающими как химический состав поровых растворов в этой зоне, так и направление их движения. Помимо ореолов рассеяния, в зоне аэрации образуются многочисленные аномалии, выраженные высокими содержаниями урана в породах, не имеющими никакого отношения к разрушающимся рудным концентрациям. Они получили название безрудных аномалий. Если подходить к вторичным рудным и безрудным аномалиям с позиций генетической классификации, между ними нельзя установить разграничений высокого систематического ранга — для возникновения тех и других наиболее важными условиями оказываются условия переноса урана к участкам осаждения и факторы осаждения. Источник урана с позиций систематики имеет более низкое значение.

Условия переноса урана в зоне аэрации невозможно понять без изучения динамики влаги в этой зоне. Исследования режима влажности пород применительно к условиям образования приповерхностных урановых аномалий до последнего времени не проводилось. Автором в одном из районов с широким развитием подобных аномалий были получены данные о влажности пород в зоне аэрации, о направлении движения и составе поровых растворов в этой зоне.

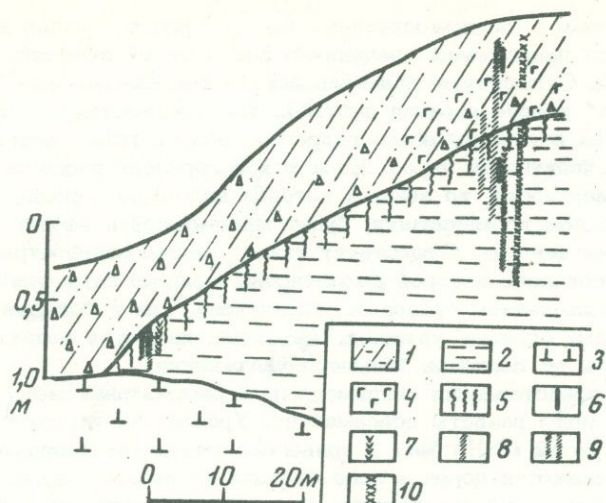
Район представляет собой равнину с врезанными в нее долинами пересыхающих ручьев. Местами рельеф приобретает холмистый характер — на таких участках обнажаются коренные осадочно-вулканогенные, иногда интрузивные породы палеозоя. На равнинных участках эти породы прикрыты третичными глинистыми отложениями и изменены

древними процессами выветривания. Древние коры выветривания имеют мощность до 3–5 м, а в зонах тектонических нарушений – до 30 м. Аномальные содержания урана вблизи поверхности встречаются как в третичных глинах, так и в древних корках выветривания. В приповерхностной зоне породы в той или иной степени засолены, причем в распределении засоления по вертикали выявлены определенные закономерности. Установлено несколько типов солевых профилей, которые характеризуются определенным положением горизонтов максимального содержания урана относительно горизонтов засоления.

На фиг. 1 показано сопряжение двух типов строения зоны аэрации в районе. Разрезы расположены в 40 м один от другого. Слева в условиях пониженного рельефа зона аэрации сложена корой выветривания кислых эффузивов и полуметровым слоем, сохранившихся от размыва третичных глин. Породы в коре выветривания слабо изменены, находятся на стадии гидрослюдизации. Количество солей в зоне аэрации невелико, они сосредоточены на глубине 60–70 см в виде белых нитчатых выделений, называемых в почвоведении псевдомицелием. Представление о распределении солей в разрезе дают результаты измерения электропроводности водных вытяжек, приготовленных по стандартной методике с соотношением твердой и жидкой фазы 1:5; в данном разрезе даже в горизонте "псевдомицелия" электропроводность водных вытяжек низкая ( $< 2 \cdot 10^{-3}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>). Заметного накопления здесь достигают лишь карбонаты (содержание CO<sub>2</sub> карбонатов  $> 5\%$ ).

В некоторых случаях в понижениях рельефа ослаблено и карбонатонакопление. Содержание урана в разрезе распределено довольно равномерно со слабым максимумом в горизонте соленакопления (около  $1 \cdot 10^{-3}\%$  в данном конкретном разрезе; в слабовыветрелых эффузивах в нижней части разреза содержание урана около  $8 \cdot 10^{-4}\%$ ). Таким образом, понижения рельефа, выработанные новейшей эрозией, отличаются небольшим соленакоплением в зоне аэрации и слабой концентрацией урана в этой зоне. Это заключение не относится к таким понижениям рельефа, которые представлены опущенными тектоническими блоками, где будут наблюдаться противоположные явления.

В правой части разреза, представленного на фиг. 1, зона аэрации сложена третичными глинами, мощность которых достигает 10–12 м. Рельеф на этом участке относительно повышен. Глины характеризуются присутствием песчанистого материала и неравномерной пятнистой лимонитизацией. В кровле глины изменены наложенными концентрациями солей. Глины приобретают характерную вертикально-призматическую глыбовую отдельность. Не только в горизонте "псевдомицелия", но и в более глубоких слоях глин наблюдаются выделения солей, в результате чего связность, пластичность и другие свойства глин в кровле нарушены. Основным солевым новообразованием является гипс. В ходе засоления сорбированный натрий в глинах замещается кальцием, в результате чего среда за пределами гипсового горизонта становится резко щелочной. На фиг. 1 видно, что в правой части имеются два максимума засоления и два горизонта развития щелочной обстановки. Верхний максимум связан с однонаправленным передвижением



Фиг. 1. Геологическое строение верхней части зоны аэрации и некоторые геохимические характеристики

1 - четвертичные щебенисто-супесчаные отложения; 2 - неогеновые глинистые отложения; 3 - кислые эффузивные породы, слабыветрелые; 4 - крупнокристаллический гипс в "сухих" четвертичных отложениях; 5 - мелкокристаллический новообразованный гипс в кровле влажных глин; 6 - горизонты с сильнощелочными условиями (рН суспензий  $> 9$ ); 7 - горизонты с содержанием урана  $> 1 \cdot 10^{-3}\%$ ; 8 - горизонты с содержанием карбонатов  $> 4\%$ ; 9 - то же,  $> 10\%$ ; 10 - горизонты с электропроводностью водных вытяжек  $> 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (вытяжки 1:5)

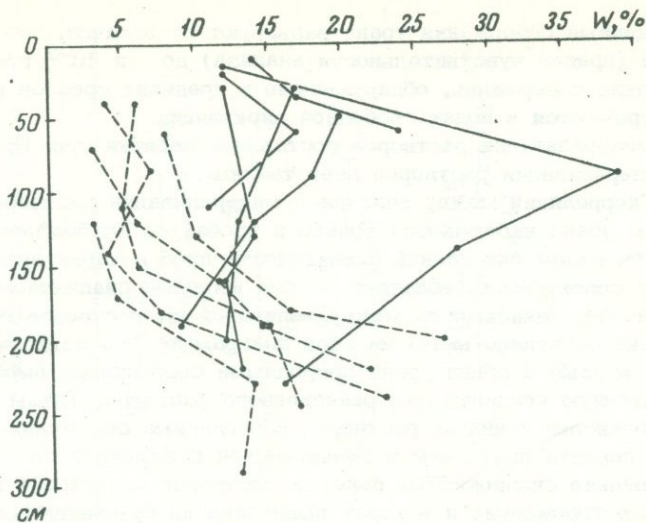
солей при фазовых переходах воды выше основной поверхности испарения. Верхний солевой максимум образуется не повсеместно и только в сезоны резких колебаний температуры. В момент охлаждения поверхности почвы поровый раствор поднимается до уровня этого слоя, а при последующем нагреве происходит перегонка водяного пара в более глубокие горизонты. Это приводит к небольшому засолению верхнего слоя.

При наличии третичных глин зона аэрации характеризуется большими запасами солей, распределенных в большем интервале глубин. Интервал наибольших содержаний урана (до  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ) совпадает с интервалом выделения солевых новообразований, за исключением верхних солевых максимумов. По данным водных вытяжек, распределение воднорастворимого урана в разрезе полностью воспроизводит кривую распределения валового урана, но уран, перешедший в вытяжку, составляет в каждой пробе около 1% всего урана.

Изложенные данные достаточно убедительно свидетельствуют, что накопление урана во вторично засоленных породах вблизи земной по-

верхности связано с соленакоплением; но это явление трудно интерпретировать без привлечения сведений о современной динамике влаги в зоне аэрации. Существуют представления о так называемых "мертвых горизонтах" в зоне аэрации пустынь, т.е. горизонтах, в которых содержание воды в течение всего гидрологического года ниже максимальной гигроскопичности пород. Если такой горизонт расположен неглубоко от поверхности, то зона, в которой возможно передвижение солей при сезонном промачивании, будет маломощной и эффект такого передвижения невелик. Существует также широко распространенная точка зрения, согласно которой большинство солевых аккумуляций пустыни (за исключением грязевых солончаков), как и большинство приповерхностных солевых урановых аномалий, являются реликтовыми, унаследованными от периодов большего увлажнения.

Указанные представления неприменимы к рассматриваемому району, где грунтовые воды развиты повсеместно. Уровень их находится на глубинах от 4 до 12 м. На фиг. 2 приведены результаты двукратного определения влажности пород в зоне аэрации по нескольким разрезам. Одна серия определений относится к весеннему периоду, другая — к осеннему. Выпадение атмосферных осадков и пополнение запасов влаги в зонах аэрации происходят в основном весной. При всем разнообразии влажностных характеристик разрезов обнаруживается их сезонная группировка. Накопленные весной запасы влаги расходуются к концу лета на инфильтрацию и испарение. Таким образом, сезонная подвижность влаги в зоне аэрации не вызывает сомнения. Влажность пород на глубине 1,5–3 м от поверхности 10–15%, что близко к состоянию наименьшей влагоемкости. За исключением глин такое содержание влаги намного превышает величину, обычно принимаемую за "нерастворяющийся объем", т.е. эта влага в грубодисперсных породах и структурных корках выветривания представляет собой природный раствор, долго удерживаемый силами сцепления с твердой фазой; на что расходуются некоторая доля его внутренней энергии. В условиях засушливого климата этот раствор подвержен сезонному испарению, что приводит к его концентрированию. Из трех известных механизмов испарения в капиллярно-пористых телах для нас наибольший интерес представляет так называемое менисковое испарение, т.е. испарение с поверхности менисков (Дерягин и др., 1964). Такое испарение происходит в некотором объеме капиллярно-пористого тела без переноса раствора к поверхности испарения, что обеспечивает постепенное концентрирование раствора. Сезонное просачивание сверху менее минерализованных растворов приводит к проталкиванию более концентрированных растворов в зону полного водонасыщения. О том, что при этом происходит именно вытеснение растворов, а не смешение их, свидетельствуют данные мелиоративного почвоведения (Панин, 1968). Вначале восходящее движение поровых растворов в зону с высоким градиентом влажности, а затем вытеснение сформировавшегося сильно минерализованного раствора вниз составляют сущность явления, получившего название "испарительная концентрация редких элементов" (Батулин, 1962). Вследствие этого на участках инфильтрационно-испарительного



Фиг. 2. Распределение влажности по глубине в верхней части зоны аэрации (пустынная равнина, глинисто-щебнистые коры выветривания). Сплошные линии — начало лета, пунктирные — конец

режима грунтовых вод их верхний горизонт часто бывает наиболее минерализованным и содержит больше урана, чем более глубокие слои грунтовых вод при сохранении окислительных условий.

Изучение химического состава поровых растворов в породах и почвах проводится уже в течение нескольких десятилетий. Существуют два основных метода извлечения поровых растворов; метод вытеснения некоторыми жидкостями и метод отпрессовывания; причем Н.А. Комаровой (1956) было показано, что растворы, выделяемые обоими методами из грубодисперсных пород, близки по химическому составу. Последующие работы по отпрессовыванию показали, что в тонкодисперсных породах существует зависимость между приложенным давлением и составом выделенного раствора (Крюков, Жучкова, 1963). Это интерпретируется как результат изменения структуры и энергетических характеристик воды по мере приближения к поверхности твердой фазы (Блох, 1969, Злочевская, 1969).

Методом вытеснения нами было получено несколько проб поровых растворов из пород зоны аэрации (главным образом из структурных кор выветривания, обладающих высокой пористостью). При анализе растворов необходимо было учитывать их небольшие объемы (3–10 мл). Оптимальная влажность, при которой выделение растворов происходило без осложнений, составляет 12–18%, что меньше величины наименьшей влагоемкости для глинисто-щебнистых структурных кор выветривания. Таким образом, выделенные растворы характеризуют так называемую "подвешенную" влагу в зоне аэрации.

Обнаруженные содержания урана варьируют от величин, меньших  $3 \cdot 10^{-5}$  г/л (предел чувствительности анализа) до  $п \cdot 10^{-2}$  г/л. Столь высокие содержания, обнаруженные в пределах ореолов рассеяния, не встречаются в водах свободной циркуляции.

Общая минерализация растворов составляет десятки г/л. Представление о минерализации растворов дает таблица.

Прямая корреляция между величиной минерализации растворов и содержанием урана наблюдается только в пробах со слабощелочной реакцией и в целом для данной совокупности проб нехарактерна, поскольку эта совокупность обладает весьма широким диапазоном величин pH (фиг. 3). Зависимость между величиной pH растворов и содержанием урана отчетливо видна на этой диаграмме. Эта зависимость напоминает кривые сорбции урана природными сорбентами, выраженной через остаточную концентрацию равновесного раствора. Таким образом, в слабокислых поровых растворах равновесные содержания урана на два-три порядка ниже, чем в сильнокислой и щелочной среде.

Формирование сильнокислых поровых растворов происходит в зоне окисления месторождений и в корках выветривания сульфидизированных пород. Очевидно, большая часть растворенного урана в этих условиях представлена катионными формами. Сильнощелочные растворы характерны для участков рассоления пород зоны аэрации, например, при переходе солончаков в солонцы. В этих условиях происходит активный вынос урана из верхней части зоны аэрации. Закрепление урана возможно в слабокислых участках зоны аэрации. Слабокислая обстановка в поровых растворах распространена значительно шире, чем в грунтовых водах; поэтому можно ожидать на некоторых участках перапада концентраций урана между слабокислыми поровыми растворами и слабощелочными грунтовыми водами, а также между поровыми растворами с различным значением pH. Это может привести к сорбционному закреплению урана в твердой фазе, причем не только при инфильтрационном, но и при диффузионном привносе урана.

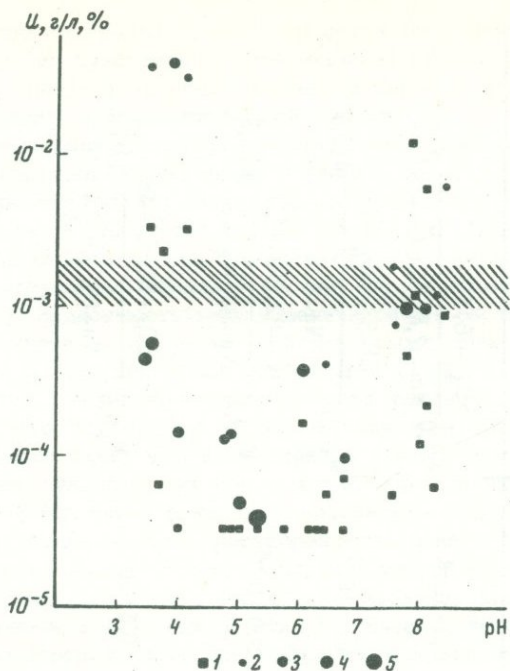
Очень важно отметить, что при диффузионной миграции на слабокислом барьере могут накапливаться элементы с существенно различными свойствами, так как миграция одних происходит со стороны щелочной обстановки, других — со стороны кислой обстановки. Этим, в частности, может объясняться вторичная ассоциация урана со свинцом. Слабокислая реакция поровых растворов, благоприятная для закрепления урана в зоне аэрации, может иметь различную природу. Она может быть обусловлена наличием органических кислот, растворением кислых солей или влиянием водородных ионов, слабо связанных с поверхностью глинистых минералов (обменная кислотность). Наличие хорошего соответствия между реакцией выделенных растворов и водных суспензий показывает, что в большинстве случаев реакция раствора задается свойствами твердой фазы. Накопление урана из поровых растворов на кислом барьере наблюдается независимо от природы кислотности и может происходить вне полей развития ореолов рассеяния урановых месторождений. В одном из пустынных районов нами было обнаружено накопление урана до  $4 \cdot 10^{-3}\%$  в почвах, характеризующихся гидролитической кислотностью вследствие наличия

Химический состав поровых растворов, выделенных методом вытеснения из пород, слагающих зону аэрации полупустынного района

Таблица

Порода, глубина опробования, см	Влажность, %	Содержание урана		Химический состав раствора (формула Курлова)
		в породе, %	в растворе, г/л	
Пролувиальный песок глинистый, разнозернистый, 180	17	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$M_{7,0} \frac{SO_4-75, Cl-17}{Na-57, Mg-24, Ca-19} pH 6,7$
Глинистая кора выветривания порфиритов, 140	9	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$M_{10,8} \frac{Cl-53, SO_4-41}{Na-93} pH 7,9$
Глинистая кора выветривания пиритизированных фельзитов, 120	18	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$M_{59,1} \frac{Cl-82, SO_4-17}{Na-80, Mg-17} pH 3,5$
Древнечетвертичный суглинок с галькой, 80	9,5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$M_{89,6} \frac{SO_4-51, Cl-48}{Na-85, Mg-14} pH 7,8$

Аналитики Э.Ф. Калашникова, В.Д. Сидельникова.



Фиг. 3. Содержание урана и значение pH поровых растворов в зоне аэрации пустынно-степного равнинного района.

1 - содержание урана в поровых растворах, г/л; то же в % от суммы растворенных солей; 2 - растворы с минерализацией менее 20 г/л; 3 - с минерализацией 20-40 г/л; 4 - с минерализацией 40-80 г/л; 5 - с минерализацией более 80 г/л.

Заштрихованная полоса соответствует границе фоновых и аномальных значений содержания урана в сухом остатке трещинно-грунтовых вод (Германов, Батулин и др., 1959)

в почвообразующих породах алунита. Содержание урана в этих породах меньше кларка литосферы. Современное пустынное почвообразование направлено на продуцирование главным образом карбоната кальция (карбонатный элювий), благодаря чему в верхних горизонтах почв создается щелочная реакция среды (pH 8-9). Но нижние горизонты, где накапливается уран, в указанном случае обладают значительной кислотной буферностью и характеризуются присутствием подвижного алюминия. Щелочно-кислотный геохимический барьер в подобных почвах может существовать в течение геологически длительного времени.

Итак, урановые аномалии в зоне аэрации районов засушливого климата в современных условиях возникают под воздействием двух основных факторов: 1) концентрирования растворенного урана при менисковом испарении поровых растворов и 2) выпадения урана на участках

подкисления среды. Передвижение урана к участкам кислой среды может осуществляться как при движении растворов, так и диффузионным путем.

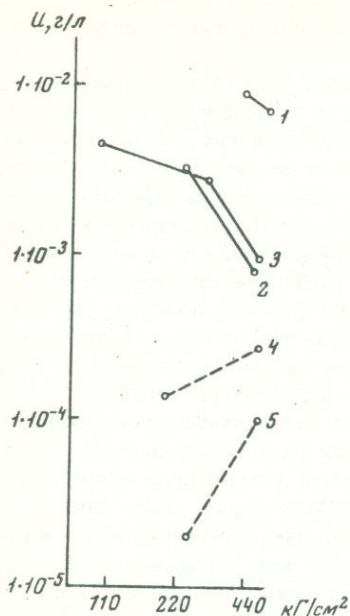
На диаграмме (фиг. 3) содержание урана (ордината) выражено двойным образом: в объеме раствора (в г/л) и в процентах от суммы солей в поровом растворе. Как известно, среднее значение последнего показателя для трещинно-грунтовых вод районов засушливого климата близко к  $1 \cdot 10^{-3}\%$  (Германов, Батулин и др., 1959). Более высокие значения характерны для водных ореолов рассеяния. Горизонтальной штриховкой нанесена полоса, соответствующая этому граничному значению. Все точки, располагающиеся выше этой полосы, взяты над эндогенными рудопроявлениями урана. Однако этот показатель в поровых растворах не может служить инструментом отбраковки аномалий, так как ранее сформированные разрушающиеся безрудные аномалии также могут иметь повышенное значение этого показателя в поровом растворе.

Выше уже упоминалось о том, что при отпрессовывании поровых растворов при разном давлении обнаруживается их неоднородность, связанная с объемным характером межфазового слоя и изменением свойств воды на различном удалении от твердой фазы. Вследствие этого данные по вытесненным растворам, в том числе и данные, помещенные на нашей диаграмме (фиг. 3), следует рассматривать как усредненные. Проверка показала, что это положение вполне справедливо для урана. Отпрессовывание проводилось в интервале давлений от 50 до  $500 \text{ кг/см}^2$  в две или три ступени в зависимости от влажности и влагоемкости пород.

Наиболее характерным результатом ступенчатого отпрессовывания является последовательное понижение содержания урана в растворе с увеличением давления, особенно заметное для проб, отобранных с участков менискового испарения. Этим подтверждается изложенное выше представление о том, что на этих участках происходит концентрирование поровых растворов и обогащение их растворенным ураном. Понятно, что испарительное концентрирование прежде всего сказывается на внешних слоях рыхло связанной воды, т.е. в крупных порах, чем и объясняется такое поведение урана при отпрессовывании. Отметим, что если зона менискового испарения располагается в породах с остаточной или гидротермической кислотностью, это может привести к закреплению урана на поверхности твердой фазы по мере концентрирования раствора. Примеры изменения содержания урана в растворах, отжатых при разном давлении из засоленных пород в верхней части зоны аэрации, показаны на фиг. 4.

При ступенчатом отжатии раствора из кор выветривания глубже зоны испарения часто обнаруживается обратная закономерность — увеличение содержания урана с переходом к более глубоким слоям рыхло связанной воды (фиг. 4). Как правило, поровые растворы глубже зоны испарения характеризуются меньшими содержаниями урана как во внешнем, так и во внутреннем слое раствора.

Пять возможных схем взаимодействия между поровыми растворами и грунтовыми водами представлены на фиг. 5. Последствия такого взаимодействия для миграции и концентрации урана зависят не только от гидрологического режима зоны аэрации, но и от физико-химических



Фиг. 4. Изменение содержания урана в поровых растворах при ступенчатом отжатии (масштаб логарифмический). Сплошные линии соответствуют процессу в зоне испарения, пунктирные — в более глубокой зоне

1,2 — огипсованная каолиновая кора выветривания гранитов; 3 — глинистая кора выветривания кислых эффузивов; 4,5 — гидрослюдистая кора выветривания порфиритов

условий в поровом растворе. На схемах показаны усредненные значения pH и содержаний урана в поровом растворе  $C_U$  в пределах порядка величин.

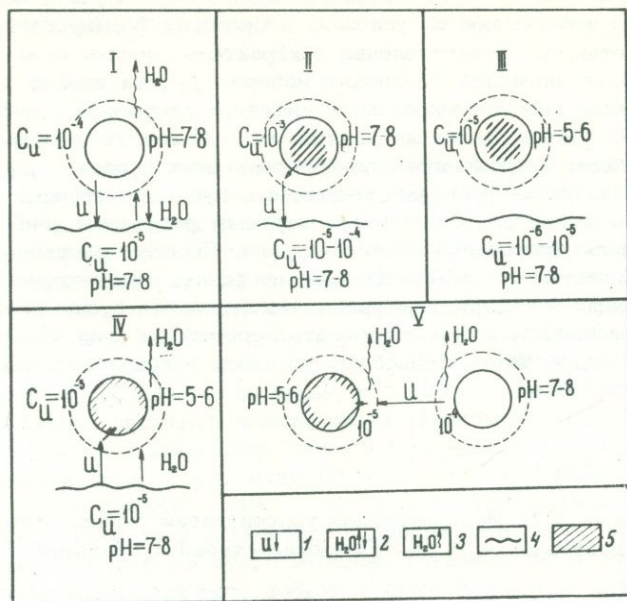
Первая схема (фиг. 5) иллюстрирует изложенный выше механизм формирования повышенных фоновых содержаний урана в грунтовых водах (ниже волнистой горизонтальной линии) путем попеременного вертикального передвижения растворов в зоне аэрации с частичным испарением их на участках инфильтрационно-испарительного режима грунтовых вод.

Вторая схема, в принципе аналогичная первой, применима к условиям образования водных ореолов рассеяния на участке инфильтрационного режима. Схема может быть осложнена испарением, но оно не имеет существенного значения.

Третья схема показывает, что если концентрации урана находятся в породах, обеспечивающих слабокислую реакцию поровых растворов, то водные ореолы могут быть слабо выражены: содержание урана в поровом растворе сопоставимо с его фоном в грунтовых водах. Этот случай часто встречается на уран-сульфидных рудопрооявлениях.

Четвертая схема иллюстрирует условия образования безрудной сорбционной ("солевой") аномалии при наличии выветрелых пород с остаточной кислотностью и подаче раствора из грунтовых вод повышенной щелочности.

Пятая схема применима к механизму диффузионной миграции урана из участка со щелочными поровыми растворами к участку со слабо-



Фиг. 5. Взаимоотношения между поровыми растворами зоны аэрации и грунтовыми водами и возможные пути миграции урана (в условиях засушливого климата).

1 - основные направления миграции урана; 2 - пути движения водных растворов; 3 - испарение воды: (1-3 показаны только на тех схемах, где они имеют существенное значение); 4 - уровень грунтовых вод или капиллярного насыщения; 5 - концентрация урана в твердой фазе (на схемах II, III - остаточная, на схемах IV, V - новообразованная).

Кружками обозначены твердые частицы пород, окруженные пленкой воды.  $C_U$  - концентрация урана, г/л

кислой обстановкой. Отметим, что диффузионное движение урана к сорбционному барьеру возможно и со стороны сильноокислой среды, где мигрируют катионные формы.

## Выводы

1. Гипергенные урановые аномалии рудной природы в большинстве случаев не отвечают представлению о геометрической модели ореола рассеяния, согласно которой концентрации непрерывно убывают от границы рудного тела. Гипергенные урановые аномалии солевого или сорбционного типа, как рудные, так и безрудные, приурочены к геохимическим барьерам.

2. Для оценки природы аномалий необходимо получать более разнообразную информацию об условиях в среде их формирования, с тем, чтобы составить представление о характере геохимического барьера. Формирование аномалий с широким набором рудных элементов возможно при сочетании гидродинамического движения растворов с диффузионной миграцией; причем движение разных элементов к геохимическому барьеру может происходить с противоположных сторон.

3. Для изучения урановых аномалий в пустынно-степных районах необходимо привлечение данных по поровым растворам зоны аэрации, которые являются средой переноса урана. Поровые растворы существенно отличаются от свободной воды по физико-химическим условиям, минерализации и содержанию урана. Исследования с применением методов, позволяющих дифференцировать поровый раствор по степени связи с твердой фазой, позволяют уточнить условия миграции урана в зоне гипергенеза.

### Литература

Батулин С.Г. Испарительная концентрация редких элементов в степях и пустынях. - В сб. "Геохимия степей и пустынь". Географгиз, 1962.

Батулин С.Г., Головин Е.А., Зеленова О.И. и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана (условия образования). Атомиздат, 1965.

Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. Изд-во "Недра", 1969.

Германов А.И., Батулин С.Г., Волков Г.А. и др. Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах. - В кн. "Труды Второй межд. конф. по мирн.использ. атомн. энергии", т.3, Госатомиздат, 1959.

Дерягин Б.В., Нерпин С.В., Чураев Н.В. Испарение воды из капиллярно-пористых тел. - В сб. "Физика, химия, биология и минералогия почв СССР". (Доклады к VIII Междун. конгрессу почвоведов). Изд-во "Наука", 1964.

Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах. Изд-во МГУ, 1969.

Комарова Н.А. Вытеснение почвенных растворов методом замещения жидкостями. - Труды Почв. ин-та АН СССР, 1956, 51.

Красников В.И. Основы рациональной методики поисков рудных месторождений. Изд-во "Недра", 1965.

Крюков П.А., Жучкова А.А. Физико-химические явления, связанные с выделением растворов из горных пород. - В сб. "Современные представления о связанной воде в породах". Изд-во АН СССР, 1963.

Панин П.С. Процессы солестдачи в промываемых толщах почв. Новосибирск, Изд-во "Наука", 1968.

Сауков А.А. Геохимия. Изд-во "Наука", 1966.

Соловов А.П. Основы теории и практики металлометрических съемок. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1959.

## ТЕХНОФИЛЬНОСТЬ УРАНА

А.И. Перельман

История добычи и практического применения урана делится на три этапа. В первый, продолжавшийся более столетия, уран использовался только для лабораторных экспериментов, и его добыча практически была равна нулю. Этот этап начался в 1789 г., когда немецкий химик Клапрот впервые выделил желтый окисел урана (металлический уран был получен лишь в 1841 г.) и закончился с открытием радиоактивности. Второй этап начался с даты этого открытия (1896 г.). Уже первые опыты М. Кюри-Склодовской и П. Кюри (1898 г.) по извлечению радия потребовали тонны урана, а с 1906 г., когда стала развиваться радиевая промышленность, резко увеличилась и добыча урана. Всего до 1940 г. в мире было добыто 4 000–7 000 т урана, из которого извлекли около 1 кг радия (Попов, Лобанов, 1970).

Третий этап начался в 1942 г. в связи с открывшейся возможностью использовать уран в качестве ядерного горючего, что привело к резкому росту добычи этого металла. Перспективы атомной энергии сулят еще больший рост добычи в ближайшие годы (табл. 1).

Таблица 1

Добыча урана в капиталистических странах (в т)

Радиевый этап		Урановый этап					
год	добыча	год	добыча	год	добыча	год	добыча
1910	4	1956	10000	1962	25000	1975	38000
1930	200	1958	24000	1964	20000	1980	68000
1939	600	1960	28000	1968	18000	1985	84000

Примечание. Таблица составлена на основе данных, приведенных Г.И. Поповым и Д.П. Лобановым (1970). Прогноз на 1975–1985 г.г. дан с учетом развития атомной энергетики.

Можно ли оценить эти величины с геохимических позиций и есть ли смысл в такой оценке? "Много" или "мало" добывают урана, каков критерий оценки? Такая постановка вопроса нам представляется правильной в связи с анализом геохимической деятельности человечества, начатым еще В.И. Вернадским и А.Е. Ферсманом. По терминологии Вернадского, поставленные вопросы относятся к геохимии ноосферы, по терминологии Ферсмана – к геохимии техногенеза.

Добыча урана, как и всякого другого элемента, во многом определяется его свойствами, его полезностью. Это доказывается режимом

ростом добычи урана после 1942 г. Играет роль и способность элемента образовывать концентрации в земной коре, т.е. рудные месторождения.

Однако, оперируя только потребностью производства, способностью к концентрации и аналогичными понятиями, мы никогда не поймем, почему, например, ежегодно добыча урана составляет десятки тысяч тонн, железа – сотни миллионов тонн, а золота – сотни тонн. Здесь сказывается действие другого фактора – распространенности элемент в земной коре, их кларков. В связи с этим рационально ввести в геохимию новую функцию – степень использования химического элемента относительно его кларка, которую мы предлагаем именовать технофильностью. Она характеризуется отношением ежегодной добычи химического элемента в тоннах к его весовому кларку в литосфере. Можно рассчитывать технофильность для отдельной страны, группы стран, всего мира. Технофильность очень динамична для некоторых элементов, в том числе для урана, – она способна изменяться в течение нескольких лет.

Используя данные табл. 1, мы подсчитали технофильность урана в капиталистических странах (табл. 2), исходя из величины кларка урана в литосфере, равного  $2,5 \cdot 10^{-4}$  (по А.П.Виноградову).

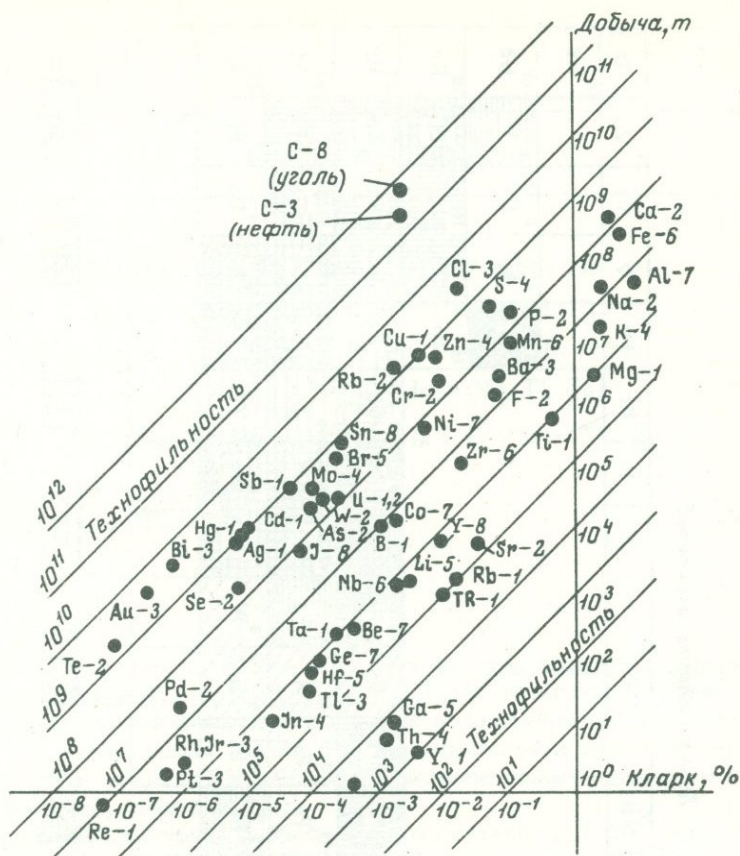
Таблица 2

Динамика технофильности урана в капиталистических странах

Радиевый этап		Урановый этап			
год	технофильность	год	технофильность	год	технофильность
1910	$16 \cdot 10^3$	1956	$4 \cdot 10^7$	1975	$1,5 \cdot 10^8$
1930	$8 \cdot 10^5$	1958	$1,2 \cdot 10^8$	1980	$2,7 \cdot 10^8$
1939	$2,4 \cdot 10^6$	1964	$8 \cdot 10^7$	1985	$3,3 \cdot 10^8$

Как видим, технофильность урана в "радиевом этапе" измерялась величинами  $p \cdot 10^3$  –  $p \cdot 10^6$ , а в "урановом этапе" (после 1942 г.) выросла на два порядка – до  $p \cdot 10^7$  –  $p \cdot 10^8$ . Оценить эти цифры мы, очевидно, сможем, если сравним значение технофильности урана с величинами технофильности других элементов, представленными на фиг. 1. Полученные данные по технофильности вычислены на основании цифр, взятых из работ разных авторов (Бьховер, Кобахидзе, 1968; Дыбков, Карякин и др., 1968; Магакьян, 1961; Мейсон, 1971).

На фиг. 1 приводится диаграмма технофильности. По оси абсцисс нанесены кларки элементов в логарифмическом масштабе, по оси ординат – добыча элементов в тоннах (также в логарифмическом масштабе). Суммарная добыча руд пересчитана на количество элемента.



Фиг. 1. Технофильность элементов

Наибольшей технофильностью обладает углерод (уголь, нефть):  $10^{11}$ , так как его соединения служат главными источниками энергии для человечества.

В табл. 3 приведены ряды технофильности, а на фиг. 2 показано их положение на таблице Периодической системы Менделеева. Хорошо видно, что элементы, близкие по химическим свойствам, образуют компактные группы по технофильности, хотя их кларки и резко различны, например: Cr, Mo, V, U; Mn, Fe, Ni; P, S, As, Se, Br, J; Cu, Ag, Au, Hg и т.д. Особенно близки технофильности у родственных элементов. Например, у железа кларк 4,65, у марганца - 0,1, а технофильность одинаковая -  $6 \cdot 10^7$ . Близки величины технофильности алюминия и магния, молибдена и вольфрама, ртути и сурьмы, золота и серебра. Но имеются и существенные различия, например, у натрия и калия ( $1,3 \cdot 10^8$  и  $4 \cdot 10^6$ ).

## Технофильность элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								I	II	III	IV	V	VI	VII	0								
1	<sup>1</sup> H																													<sup>2</sup> He	
2	<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be	<sup>5</sup> B															<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne									
3	<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg	<sup>13</sup> Al															<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar									
4	<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr													
5	<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Hg	<sup>51</sup> Tl	<sup>52</sup> Pb	<sup>53</sup> Bi	<sup>54</sup> Po	<sup>55</sup> At	<sup>56</sup> Rn											
6	<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	<sup>57</sup> La	<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn													
7	<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	<sup>89</sup> Ac	<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U																									



Фиг. 2. Ряды технофильности, наложенные на таблицу периодической системы Менделеева  
 1 -  $n \cdot 10^{11}$ ; 2 -  $n \cdot 10^9 + 8 \cdot 10^8$ ; 3 -  $5 \cdot 10^8 - 6 \cdot 10^7$ ; 4 -  $3 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^7$ ; 5 -  $n \cdot 10^6$ ;  
 6 -  $n \cdot 10^5$ ; 7 -  $n \cdot 10^4$ ; 8 -  $n \cdot 10^3$ ; 9 -  $n \cdot 10^1$

## Ряды технофильности

Техно- фильность	Ряды технофильности
$n \cdot 10^{11}$	C
$n \cdot 10^9$	(Cl, Au, Bi) > (Pb, Te) > (Hg, Ag, Cu, Sb, Cs)
$n \cdot 10^8$	Sn > Br > (Mo, Zn, S) > (Ca, W, Cr, As, Se, P) > U
$n \cdot 10^7$	J > Ni > (Fe, Mn) > Ba > (Na, F, Pd) > (B, Re) >
$n \cdot 10^6$	(Al, Co) > Zr > K > (Pt, Rh, Ir) > (Mg, Ti, Ta)
$n \cdot 10^5$	V > (Ge, Be) > Nb > (Li, Hf) > In > Tl > Sr > (TR, Rb)
$n \cdot 10^4$	Ru > Os
$n \cdot 10^3$	Ga > Th > Cs > Y
$n \cdot 10^1$	Sc

Приведенные данные показывают, что человек в своей хозяйственной деятельности вынужден считаться с кларками: во многих случаях родственные элементы извлекаются из недр пропорционально их кларкам. Необходим дальнейший анализ этих зависимостей и их осмысливание; возможно, мы здесь сталкиваемся с фундаментальными законами геохимии ноосферы (техногенеза).

Технофильность урана в 50–60-е годы составляла  $1 \cdot 10^8$  –  $n \cdot 10^7$ , т.е. он попадал в одну группу с Cr, Mo, W, Ca, Se, As, P, Zn, S, J и Ni.

Уран по технофильности выше алюминия, калия, магния, многих редких элементов (таллия, германия, ванадия, платины, бериллия и т.д.) и значительно ниже свинца, хлора, золота и тем более углерода.

Интересно, что в радиевый этап уран попадал в группу наименее технофильных металлов. С началом использования атомной энергии технофильность урана резко увеличилась, и он обогнал в этом отношении такие важнейшие металлы, как железо и марганец.

Использование урана в атомных электростанциях выдвигает этот элемент в группу энергетического сырья, к которой принадлежит и углерод, обладающий наивысшей технофильностью ( $n \cdot 10^{11}$ ).

Анализ технофильности показывает, что уран относительно своего кларка извлекается из недр слабее, чем многие другие элементы. Это позволяет с геохимических позиций прогнозировать значительный рост его добычи в ближайшие десятилетия.

Прогнозирование использования элементов на основании их технофильности приводит нас к заключению также и относительно магния. По технофильности ( $1 \cdot 10^6$ ) он сильно отстал от других щелочнозе-

мельных элементов — кальция ( $2 \cdot 10^8$ ), бария ( $3 \cdot 10^7$ ), а также натрия, хлора, свинца, меди, цинка, олова, никеля, молибдена, ртути и др. Это свидетельствует о слабом использовании магния человечеством, о том, что в ближайшем будущем, оно, вероятно, сильно возрастет. И, действительно, технофильность магния растет стремительно: если до второй мировой войны добывалось лишь несколько тысяч тонн магния, то в 1957 г. было получено уже 140 тыс. т (без СССР) (Магакьян, 1961).

### Литература

- Быховер Н.А., Кобахидзе Л.Н. и др. Экономика минерального сырья и геолого-разведочных работ. Изд-во "Недра", 1968.
- Дыбков В.Ф., Карякин А.Е. и др. Курс месторождений неметаллических полезных ископаемых. Изд-во "Недра", 1968.
- Магакьян И.Г. Рудные месторождения. Ереван, Изд-во Арм.ССР, 1961.
- Мейсон Б. Основы геохимии. Изд-во "Недра", 1971.
- Попов Г.И., Лобанов Д.П. Разработка месторождений радиоактивных руд. Атомиздат, 1970.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ МИГРАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПЯТИВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА

А.А.Розбианская, В.И.Рехарский

В геологической литературе при рассмотрении возможных форм переноса молибдена в природных процессах главное внимание уделяется соединениям шестивалентного молибдена (молибдатам, тио- и оксотиомолибдатам, оксогалонидным соединениям, гетерополикислотам и др.). При изучении условий образования основного промышленного минерала — молибденита — рассматриваются его кристаллизация непосредственно из сероводородных гидротермальных растворов и формирование молибденита в результате термической диссоциации трисульфида молибдена.

Данные о миграции молибдена в гидротермальных растворах в более низких степенях окисления и образовании непосредственно из этих растворов сульфидов разновалентного молибдена практически отсутствуют.

Несомненно, Мо (VI) играет значительную роль в природных процессах. Однако сравнительно высокий окислительно-восстановительный потенциал системы Мо (VI) — Мо (V) и легкость образования низших степеней окисления молибдена в восстановительной среде позволяют говорить о том, что низшие валентности молибдена, особенно пятивалентный молибден, могут играть существенную роль в переносе и концентрации молибдена в природных условиях.

В связи с этим в настоящей статье рассматриваются условия нахождения пятивалентного молибдена в растворах, а также условия образования пентасульфида и его перехода в дисульфид.

### Получение и свойства пятивалентного молибдена

Пятивалентный молибден может быть получен при восстановлении шестивалентного или при окислении низших валентностей молибдена.

Восстановление шестивалентного молибдена до пятивалентного многократно изучалось в связи с его количественными титрометрическими методами определения. В умереннокислой среде восстановление протекает строго до Мо (V) такими металлами, как ртуть (Анкудимова, Петрашень, 1956), серебро (Birnbau, Walden, 1938), висмут (Сырокомский, Клименко, 1950), а также двухвалентным оловом (Land, Gottlieb, 1936), трехвалентным титаном (Николаева, Агасян и др., 1968), аскорбиновой кислотой (Лазарев, Лазарев, 1958), гидразином (Бусев, Чжан Фань, 1959) и др. Степень восстановления строго определяется условиями опыта и зависит главным образом от кислотности раствора.

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал  $E$  системы  $\text{Mo(VI)} - \text{Mo(V)}$  по Турки и Эль-Шеми (Tourky, El-Shamy, 1949), равен 0,4828 в. В.С. Сырокомским и В.Б. Авиловым (1950) опубликована величина реального потенциала той же системы, равная 0,53 в. При добавлении фосфорной кислоты потенциал системы уменьшается на 0,36 в, щавелевой - на 0,055 в, винной - на 0,124 в, силиката натрия - на 0,07 в.

Роданид, как известно, образует окрашенное комплексное соединение с  $\text{Mo(V)}$ . В присутствии роданида потенциал системы  $\text{Mo(VI)} - \text{Mo(V)}$  настолько сдвигается в положительную сторону, что  $\text{Mo(V)}$  не окисляется даже марганцевокислым калием (Нейман, Михайловская, 1953). Введением комплексообразователей окислительно-восстановительный потенциал молибдена может быть изменен от 0,63 до 0,406 в (Сырокомский, Авилов, 1950), благодаря чему создаются условия для восстановления  $\text{Mo(VI)}$  растворами двухвалентного железа (Потенциал системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  изменяется от 0,714 до 0,416 в при добавлении пиррофосфорной кислоты).

Растворы  $\text{Mo(V)}$ , не содержащие посторонних ионов, можно приготовить в кислой среде по реакции  $2\text{Mo(VI)} + \text{Mo(III)} = 3\text{Mo(V)}$  (Бусев, 1962, Бусев, Ли Гын, 1960; Ruis, Coronas, 1949). При избытке  $\text{Mo(III)}$ , возможно образуется  $\text{Mo(IV)}$  по реакции:  $\text{Mo(V)} + \text{Mo(III)} = 2\text{Mo(IV)}$  (Müller, 1927; Guibé, Souchay, 1957; Рехарский, Розбианская, 1966). Красная форма  $\text{Mo(III)}$  имеет потенциал, не превышающий +0,12 в, зеленая форма (-0,18) - (-0,20)в (Foerster, Fricke, 1923; Латимер, 1954). Чрезвычайно легкая окисляемость  $\text{Mo(III)}$  кислородом воздуха требует специальных условий его получения в атмосфере очищенного азота.

Серноокислые и солянокислые растворы  $\text{Mo(V)}$ , не содержащие посторонних ионов, были получены нами восстановлением  $\text{Mo(VI)}$  металлическим молибденом и электролизом. Восстановление металлом протекает медленно на холоду и быстрее при нагревании. Образование  $\text{Mo(V)}$  заметно по характерной винно-красной окраске солянокислого раствора (оранжево-коричневой окраске серноокислого раствора) и контролируется определением общего содержания молибдена и восстановленной формы. Восстановление следует считать законченным, когда содержание  $\text{Mo}_{\text{общ}} = \text{Mo(V)}$ . Такие растворы сохраняются длительное время, если для стабилизации опустить кусочки металлического молибдена. Металл очень медленно растворяется, обогащая раствор молибденом; перед употреблением следует контролировать общее содержание молибдена и  $\text{Mo(V)}$ . Восстановление следует проводить в 6-8 н. кислоте без особых предосторожностей. Если необходимо, кислотность снижается разбавлением раствора перед употреблением. В более концентрированных растворах серной кислоты восстановление протекает медленнее, что вероятно, связано с более медленным образованием зеленой формы  $\text{Mo(V)}$  и сравнительно пассивным состоянием металлического молибдена в концентрированных растворах серной кислоты.

Из работ Форстера и Фрике (Foerster, Fricke, 1923; Foerster, Fricke, Hausswald, 1930) и Хёлтзе и Гейера (Höltje, Geyer, 1941)

известно, что электролитическое восстановление кислых растворов молибдена протекает в две стадии: сначала образуется  $\text{Mo(V)}$ , а затем  $\text{Mo(III)}$ .

Электролиз проводился нами в низком цилиндрическом сосуде емкостью 500 мл, закрытом крышкой из оргстекла с резиновой прокладкой. Анодное и катодное пространства изолировались. Через отверстие в крышке укреплялись: сосуд со стеклянным пористым дном, который служил анодной камерой, с анодом в виде платиновой спирали; платиновый катод в виде гладкой платиновой пластинки; бюретка для периодического отбора проб жидкости в отсутствие воздуха и последующего титрования; трубка для подвода углекислого газа (или азота).

Восстанавливался раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 4 н. серной кислоте; им заполнялось катодное и анодное пространство. Концентрация молибдена составляла 2 г/л. Электролиз проводили длительно и непрерывно, чередуя питание прибора в электросети и от аккумулятора, при силе тока 0,5–0,7 а и напряжении 5–6 в. Температура опыта 20–25°C. Перемешивание электролита осуществлялось током углекислого газа.

Процесс восстановления  $\text{Mo(VI)}$  на гладкой платине протекает со значительной поляризацией, сопровождающейся заметным падением силы тока. Форстер и Фрике (Foerster, Fricke, 1923) объясняют поляризацию образованием на поверхности катода диафрагмы, состоящей из осадка синего соединения, рассматриваемого обычно как соединение пяти- и шестивалентного молибдена, в котором отношение молибдена к кислороду  $<1:2,5$ , но  $>1:3$  (Killeffer, Linz, 1952). Если катод вынуть, сполоснуть и начать электролиз снова, то на короткое время поляризация устраняется (пока синее соединение не образуется вновь). С увеличением концентрации  $\text{Mo(V)}$  поляризация почти исчезает. Процесс восстановления в солянокислой среде протекает почти так же, как в сернокислой. При равных плотностях тока и концентрации кислоты в сернокислой среде отмечена меньшая поляризация, чем в солянокислой. Кислотность раствора существенно влияет на процесс восстановления. Скорость восстановления в 3–6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  больше, чем в более концентрированных растворах кислоты.

Во время электролиза следили за силой тока, окраской раствора и степенью восстановления. Образование яркого красно-коричневого раствора служит признаком полного восстановления до  $\text{Mo(V)}$ . Чтобы определить степень восстановления, необходимо прежде всего знать общее содержание молибдена. Для определения его содержания в исходном растворе ( $\text{Mo(VI)}$ ) осаждали в виде  $\text{MoS}_3$  и после прокаливания взвешивали, как обычно, в виде  $\text{MoO}_3$  или же  $\text{Mo(VI)}$  восстанавливали в висмутовом редукторе; образующийся  $\text{Mo(V)}$  титровали марганцевокислым калием, который окисляет любую восстановленную форму молибдена до шестивалентного. Пробу анализируемого раствора вливали в раствор, содержащий избыток железных квасцов, так как под конец титрования в отсутствие квасцов окисление протекает очень медленно, затем титровали раствором  $\text{KMnO}_4$ . Растворы  $\text{Mo(V)}$  можно титровать также ванадатом аммония, сульфатом церия и бихроматом калия с соответствующими индикаторами или потенциометрически (Tourky, El-Shamy, 1949).

Растворы Mo(V) ярко окрашены. Цвет восстановленного раствора зависит от природы и концентрации кислоты и концентрации Mo(V) в растворе. В 2–4 н. HCl Mo(V) окрашен в красновато-коричневый цвет, в 6 н. кислоте – буровато-зеленый, в еще более кислой среде – изумрудно-зеленый. Из изумрудно-зеленых растворов Форстер и Фрике (Foerster, Fricke, 1923) выделили с помощью хлоридов щелочных металлов зеленое кристаллическое соединение типа  $Me_2(MoOCl_5)$ , которое содержит Mo(V) в виде комплексного аниона –  $(MoOCl_5)^{2-}$ . Изменение окраски растворов от красновато-коричневой в зеленую, объясняется изменениями состава ионов пентавалентного молибдена с изменением кислотности раствора.

Основные сведения о формах Mo(V) в растворе получены методами электронного парамагнитного резонанса (Гарифьянов и др., 1963; Рябчиков и др., 1966; Sacconi, Cini, 1954) и спектрофотометрии (Бабко, Гетьман, 1959; El-Shamy, El-Aggan, 1953; Tourky, El-Shamy, 1949). Существующие в растворе разные ионные и молекулярные формы Mo(V), обладают различными оптическими и магнитными свойствами.

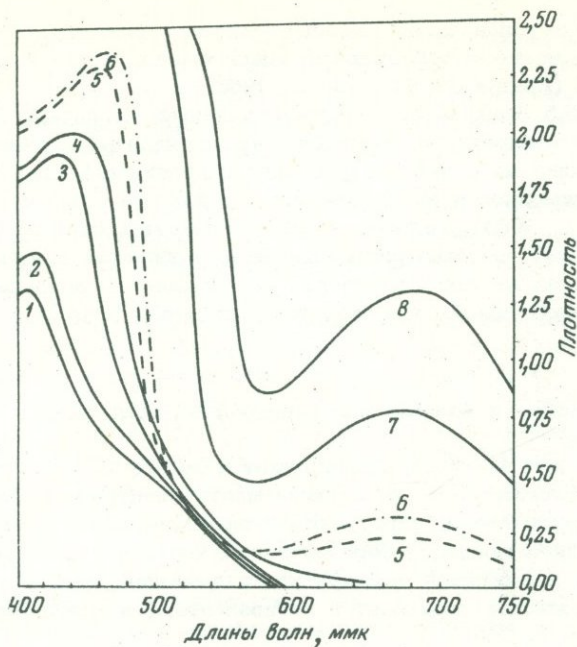
Анализируя спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, А.К. Бабко с сотрудниками (Бабко, Гетьман, 1959) пришли к выводу, что красновато-коричневая форма Mo(V) в 2 н. соляной кислоте отвечает ионам  $MoO_3^+$ . При концентрации HCl выше 3 н. доминирующей формой является  $MoO_3^{3+}$ . При большом избытке ионов хлора образуется интенсивно окрашенная молекула  $MoOCl_3$ . В еще более концентрированных растворах кислоты образуется комплексный анион  $(MoOCl_5)^{2-}$ , слабее окрашенный по сравнению с комплексной молекулой.

Методом электронного парамагнитного резонанса было установлено, что в солянокислой среде с концентрацией выше 7 н., Mo(V) существует как мономер  $MoO_3^+$ , при кислотности, близкой к 2 н., – как димер  $(MoO_3^+)_2$  (Sacconi, Cini, 1954). Обе формы – мономер и димер – находятся в равновесии, что подтверждается обратимым изменением окраски раствора из изумрудно-зеленой в красновато-коричневую, при изменении кислотности раствора.

Вопрос о составе ионов пентавалентного молибдена и соответствующем изменении окраски полного объяснения еще не получил. Данные о составе ионов Mo(V) в сернокислых растворах почти отсутствуют.

Спектры поглощения, полученные нами для Mo(V) при различной концентрации серной кислоты, указывают на наличие двух групп соединений, отличающихся наиболее сильно. Одно из них характеризуется максимумом светопогашения 420 мкм, соответствует оранжево-коричневой форме, другое имеет максимум с широкой полосой светопогашения 660–680 мкм, соответствует зеленой форме (фиг. 1).

Сернокислые растворы пентавалентного молибдена устойчивы на воздухе; с ними можно работать без особых предосторожностей, если раствор использовать быстро. С увеличением кислотности устойчивость Mo(V) повышается. Действительно, после хранения растворов Mo(V) в открытых колбах на воздухе в течение 2 час. происходит окисление: в 1 н.  $H_2SO_4$  на 16,5%; в 2 н.  $H_2SO_4$  на 9,8%; в 4 н.  $H_2SO_4$  на 9,5%; в 10 н. серной кислоте раствор Mo(V) не окислился.



Фиг. 1. Спектры поглощения сернокислых растворов Mo(V), выполненные на спектрофотометре СФ-10,  $l = 2$  см

1 - концентрация  $H_2SO_4$  2 н. 2 - 4 н. 3 - 6 н. 4 - 8 н. 5 - 10 н. 6 - 12 н. 7 - 16 н. 8 - 20 н. Кривые 1-6 для  $C_{Mo} = 1,62 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 7 - 8 - для  $C_{Mo} = 6,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Устойчивость растворов Mo(V) значительно повышается в присутствии шестивалентного молибдена. В этом случае и слабокислые растворы Mo(V) длительное время не окисляются.

Такие явления, как повышение устойчивости Mo(V) в присутствии Mo(VI), неполное осаждение сероводородом Mo(VI) из растворов, содержащих Mo(V), изменение магнитных свойств ионов Mo(V) при добавлении к ним Mo(VI) (Sacconi, Cini, 1954), свидетельствуют об образовании химического соединения Mo(V) с Mo(VI) в довольно широком интервале кислотности. О способности Mo(VI) вступать в химические реакции с его низшими валентностями неоднократно указывалось в литературе (Killeffer, Linz, 1952; Muller, 1927).

При низких значениях кислотности раствора, при различных соотношениях концентраций Mo(VI) и Mo(V) может, как известно, образовываться мало диссоциированное соединение пяти- и шестивалентного молибдена (Mo-синь), где Mo(V), вероятно, играет роль основания, а Mo(VI) - кислоты. Индивидуальные свойства каждой степени окисления в какой-то мере теряются.

В природных условиях встречаются растворы молибденовой сини и минерал — ильземаннит, содержащие одновременно пяти- и шестивалентный молибден (Рехарский, Крутецкая, 1966).

При pH 2–6,5 осаждается светло-коричневый, хлопьевидный осадок гидроокиси пятивалентного молибдена, нерастворимый в щелочах, но хорошо растворимый в кислотах; осадок гидроокиси не образуется в присутствии лимонной и винной кислот. По данным Сушо с соавторами (Souchay а. о., 1960), гидроокись Mo(V) имеет состав  $MoO(OH)_3$ . Гидроокись Mo(V) хорошо растворяется в карбонатах щелочных металлов. Сероводород из таких растворов не осаждает молибдена; образуется красновато-коричневый раствор тиомолибдатов Mo(V).

### Сульфид Mo(V) и условия его перехода в дисульфид

Молибден, как известно, принадлежит к металлам сероводородной группы. При осаждении сероводородом шестивалентный молибден частично восстанавливается, образуются синие коллоидные растворы, из которых выделить молибден сероводородом удастся только после окисления или при повышенной температуре и давлении, когда, вероятнее всего, весь молибден переходит в пятивалентный и осаждается в виде пентасульфида.

О сульфиде пятивалентного молибдена известно очень мало. Имеется одна единственная статья, датированная 1916 г. (Mawrow, Nikolow, 1916), на которую имеются ссылки во всех справочниках по химии молибдена.

Как показали наши опыты, получение сульфида Mo(V) не представляет затруднений. Mo(V) осаждается полностью из сернокислых растворов Mo(V), полученных восстановлением металлическим молибденом или электролитически.

Для осаждения применяли оранжево-коричневую форму Mo(V); из концентрированных растворов кислоты зеленая форма Mo(V) сероводородом практически не осаждается.

В раствор, содержащий 2 н. серную кислоту и не более 70–100 мг Mo(V), пропускали водород в течение 30 мин., после чего раствор разбавляли равным объемом воды и снова пропускали сероводород в течение 15–20 мин. Раствор с осадком оставляли под стеклянным колпаком на несколько часов до полной коагуляции. Осадок отфильтровывали через стеклянный фильтр № 3 при слабом вакууме, промывали теплой водой и спиртом, несколько раз сероуглеродом для растворения серы, загрязняющей осадок, и, наконец, на фильтре промывали последовательно спиртом и эфиром. Отсасывание продолжалось 10–15 мин., тогда осадок хорошо отделяется от фильтра. Промытый осадок высушивали в вакууме при 60–70°C в течение 1 часа и сохраняли в бюксе в вакуум-эксикаторе. По характеру осадка пентасульфид отличается от сульфидов других металлов и от трисульфида молибдена. Он не слизистый, небольшие осадки хорошо фильтруются, их легче получить чистыми. Влажный осадок почти черный, высушенный — темно-коричневый.

При нагревании на воздухе сульфид окисляется, при высокой температуре воспламеняется, горит голубоватым пламенем, с образованием  $\text{MoO}_3$ . Нагревание следует производить очень осторожно. Реакция окисления идет настолько бурно, что осадок может быть выброшен из тигля.

Высушенный при  $70^\circ\text{C}$  осадок содержит 47,6% Mo, 39,6% S и 13,1%  $\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует формуле  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Пентасульфид молибдена нерастворим в воде; свежесозаженный при нагревании растворяется в щелочах с образованием желтовато-коричневого раствора; с сульфидами щелочных металлов образует красно-коричневый раствор.

Нагревание  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  производили в вакууме. Навеску сульфида помещали в кварцевую пробирку — вкладыш, который вводили в кварцевую пробирку значительно большего размера. Пробирку помещали в трубчатую печь и через систему поглотителей и манометр соединяли с вакуумным насосом. Воздух откачивали до разряжения 3–5 мм ртутного столба. Опыты проводили при температуре  $200\text{--}700^\circ\text{C}$  с интервалами в  $100^\circ\text{C}$ . Температуру измеряли при помощи термометры. Температуру до заданной повышали очень медленно — в течение 1,5–2 час., при достигнутой температуре каждую навеску выдерживали 1 час.

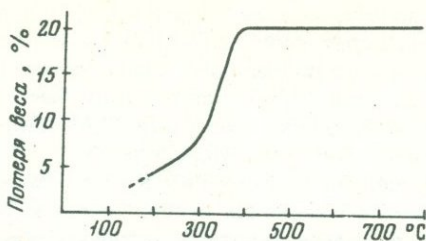
После охлаждения в вакууме вкладыш из пробирки осторожно извлекали, взвешивали и рассчитывали потерю веса. Часть осадка использовали для определения молибдена и серы, в другой части рентгеноструктурным анализом и электронографией устанавливали характер осадка после прокаливания.

Результаты химического анализа продуктов нагревания приведены в таблице. Зависимость потери веса от температуры представлена на фиг. 2.

Как следует из результатов химического анализа (см. таблицу), вода достаточно прочно удерживается в сульфиде, что характерно для веществ с высокоразвитой поверхностью (лиофильные коллоиды). При нагревании в вакууме в интервале температур  $100\text{--}350^\circ\text{C}$  наблюдается постепенная дегидратация продукта. При нагревании  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до  $200^\circ\text{C}$  теряется одна молекула воды (4,6%) и образуется соединение  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Анализом установлено 49,48% Mo и 41,2% S (теоретически в  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Mo = 49,48%, S = 41,23%). От  $200^\circ$  до  $300^\circ\text{C}$  теряется вторая молекула воды, но отношение молибдена к сере сохраняется характерным для  $\text{Mo}_2\text{S}_5$ . Данные химического анализа и потери веса в зависимости от температуры подтверждают возможность существования гидратов  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , на что указывали Мавров и Николов (Mawron, Nikolow, 1916).

В интервале температур  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  имеет место необратимое термическое разложение продукта, сопровождающееся окислительно-восстановительной реакцией с изменением степени окисления молибдена:  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \rightarrow 2\text{MoS}_2 + \text{S}$ .

На холодной части кварцевой пробирки оседает сублимат элементарной серы. Происходит резкое изменение потери веса, но, как показывает анализ, при  $400^\circ\text{C}$  продукт еще содержит избыток серы. Скорость реакции велика; она может сопровождаться выбросом вещества из вкладыша. Чтобы этого не случилось, температуру следует повышать



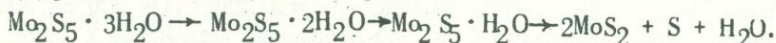
Фиг. 2. Кривая потери веса  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры

Результаты химического анализа продуктов нагревания пентасульфида молибдена

№ опыта	Температура, °C	Потеря веса, %	Mo, %	S, %	Атомные отношения Mo к S
1	200	4,61	49,5	41,2	1:2,48
2	300	8,35	51,7	42,9	1:2,49
3	400	20,28	56,2	41,1	1:2,2
4	500	20,78	59,6	39,8	1:2
5	700	21,77	59,8	39,8	1:2

медленно с длительными выдержками при 200 и 300°C. Термическая диссоциация почти обезвоженного прожукта проходит спокойно.

Постепенное превращение пентасульфида молибдена при нагревании можно представить следующим образом:



Горизонтальный участок на графике зависимости потери веса от температуры (см. фиг. 2) указывает на достижение постоянного веса при температуре 500–700°C. Химическим анализом установлен состав продукта прокаливания: Mo – 59,8%, S – 39,8%, что соответствует дисульфиду молибдена.

Рентгено-структурным методом показано (Лаборатория ИГЕМ АН СССР), что образцы пентасульфида молибдена, прокаленные в течение нескольких часов при 200–300°C, рентгеноаморфны. При 400°C появляются первые линии молибденита, которые качественно и количественно усиливаются с повышением температуры до 500–700°C.

Как показали электронографические исследования, выполненные в Лаборатории ИГЕМ АН СССР, полученный дисульфид является поликристаллическим веществом.

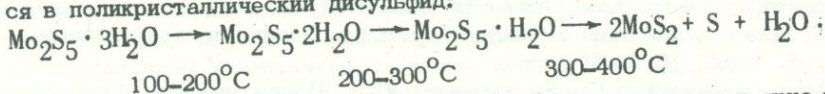
## Выводы

1. Mo(V) образуется при восстановлении Mo(VI), при окислении низших валентностей молибдена и при взаимодействии Mo(VI) с Mo(III). В лабораторных условиях наиболее простым является метод восстановления Mo(VI) металлическим молибденом в кислых растворах.

2. Пятивалентный молибден может находиться в сернокислых и солянокислых растворах при pH ниже 2, а также в щелочных – как в карбонатных, так и в сероводородных растворах.

3. При pH 2–8 осаждается гидроокись – MoO(OH)<sub>3</sub>, растворимая в карбонатах щелочных металлов. Из кислых сероводородных растворов осаждается пентасульфид, растворимый в сернистых щелочах.

4. При высоких температурах пентасульфид молибдена превращается в поликристаллический дисульфид:



5. Все соединения пятивалентного молибдена в растворах ярко окрашены. Соединения Mo(VI) с Mo(V), встречающиеся в природе в виде растворов молибденовой сини и минерала ильземаннита, могут служить поисковым признаком на молибденовое оруденение.

## Литература

Анкудимова Е.В., Петрашень В.И. О некоторых методах объемного определения молибдена. – Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, 1956, 41.

Бабко А.К., Гетьман Т.Е. Хлоридные комплексы Mo(V). – Ж. неорг. химии, 1959, 4, вып. 3.

Бусев А.И. Аналитическая химия элементов. Молибден. – Изд-во АН СССР, 1962.

Бусев А.И., Чжань Фань. К вопросу о комплексометрическом определении молибдена после его восстановления до пятивалентного состояния. – Ж. аналит. химии, 1959, 14, вып. 4.

Бусев А.И., Ли Гын. Молибденометрия. Сообщение 2. Титрование шестивалентного молибдена при помощи раствора соли трехвалентного молибдена. – Ж. аналит. химии, 1960, 15, вып. 2.

Гарифьянов Н.С., Кучерявенко Н.С., Федотов В.Н. Исследование некоторых растворов пятивалентного молибдена методом Э.П.Р. – Докл. АН СССР, 1963, 150, № 4.

Лазарев А.И., Лазарев В.И. Применение аскорбиновой кислоты при определении молибдена роданидным методом. – Зав. лаб., 1958, 24, № 7.

Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – Изд-во ИЛ, 1954.

Нейман Р.Э., Михайловская М.И. Влияние реакции комплексобразования молибдена на окислительно-восстановительный потенциал системы Mo<sup>6+</sup>/Mo<sup>5+</sup>. – Труды Воронежск. ГУ, 1953, 28.

Николаева Е.Р., Агасян П.К., Таренова К.Х., Бойкова С.И. Некоторые электрохимические методы определения Мо (VI) ионами титана (III). - Вестн. МГУ, серия химия, 1968, № 4.

Рехарский В.И., Крутецкая О.В. Экспериментальные данные о составе и условиях образования ильземаннита. - В сб. "Исследование природного и технического минералообразования". Изд-во "Наука", 1966.

Рехарский В.И., Розбианская А.А. Очетырёхвалентном молибдене в растворе. - Автореф. работ сотрудников ИГЕМ АН СССР, 1966.

Рябчиков Д.И., Маров И.Н., Дуброва Ю.Н., Беляева В.К., Ермакова А.Н. Исследование реакции ступенчатого комплексообразования методом электронного парамагнитного резонанса. - Докл. АН СССР, 1966, 166, № 3.

Сырокомский В.С., Авилов В.Б. Влияние комплексообразования на величину потенциала систем, имеющих аналитическое значение. - Зав. лаб., 1950, 16, № 1.

Сырокомский В.С., Клименко Ю.В. Ванадометрия. Металлургиздат, 1950.

Birnbaum N., Walden G.H. The determination of molybdenum with the silver reductor. - J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, No 1.

El-Shamy H.K., El-Aggan A.M. The oxidation-reduction potential of hexa- and quinquevalent molybdenum system. - J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, No 5.

Foerster F., Fricke E. Elektrolytische Reduktion von Molybdänsäurelösungen. - Zeits. angew. Chem., 1923, 36.

Foerster F., Fricke E., Hausswald R. Über die elektrolytische Reduktion saurer Molybdänlösungen. - Zeits. physik. Chem., 1930, 146.

Guibé L., Souchay P. Réduction électrochimique et comportement polarographique des solutions molybdiques. - Chim. phys. 1957, 54, No 9.

Holtje R., Geyer R. Das Verhalten von Molybdänlösungen gegen Reduktionsmittel. - Zeits. anorg. allgem. Chem., 1941, 246.

Killefer D.H., Linz A. Molybdenum compounds. Intersci. publish. N. Y. - London, 1952.

Lang R., Gottlieb S. Neue Wege zur oxydimetrische Bestimmung von Molybdän. - Zeits. analit. Chem., 1936, 104, H. 1-2.

Mawrow F., Nikolow M. Über neue Sulfide des Molybdäns. - Zeits. anorg. allgem. Chem., 1916, 95.

Ruis A., Coronas I.M. The reaction between Molybdenum (VI) and Molybdenum (III) in hydrochloric acid solution. - Anal. fis. y quim. (Madrid), 1944, 40. Цит. по Chem. Abst., 1949, 43, 5686, i.

Sacconi L., Cini R. Magnetic evidence of monomer-dimer equilibrium of molybdenum (V) ions in hydrochloric solution. - J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, No 16.

Souchay P., Cadiot M., Duhamiaux M. Détermination par spectrophotométrie des domaines d'existence des composés Mo (V)-thiocyanates. - Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1965, Gr. 8, 260, No 1.

Tourky A.R., El-Shamy H.K. The oxidation-reduction potential of hexa- and quinquevalent molybdenum ions. - J. Chem. Soc., 1949, 45.

## МИГРАЦИЯ И КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕДИ ПРИ ГЛЕЕВОМ КАТАГЕНЕЗЕ В ПОРОДАХ КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ

Е.Н.Борисенко, И.Б.Никитина

Осадочные породы красноцветной формации, широко распространенные в отложениях всех систем от докембрия до неогена, повсеместно изменены эпигенетическими процессами, связанными с деятельностью подземных вод (катагенезом).

Наиболее характерен для этих пород катагенез, обуславливающий осветление красных пород с одновременным изменением окраски до голубоватой, зеленоватой и серой. А.И.Перельман (1959) назвал этот тип катагенеза глеевым. Он первый обратил внимание на то, что процесс изменения окраски пород в красноцветной формации, связанный с восстановлением и частичным выносом железа (Гейслер, 1949; Перельман, 1959), 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 развивается в заболоченных районах влажных зон при недостатке кислорода под влиянием грунтовых вод. При этом в грунте создаются восстановительные условия, окислительно-восстановительный потенциал понижается до 200 мв и ниже, происходит восстановление трехвалентного железа и четырехвалентного марганца в двухвалентные и частичный вынос их из оглеенного горизонта (Сердобольский, 1950; Веригина, 1953). Оглеенный горизонт имеет голубовато-зеленовато-серую или пеструю окраску. Переход  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  и  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$  при оглеении осуществляется в результате жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов, питающихся растворенными органическими веществами и получающих необходимый им кислород при распаде в процессе восстановления окисных и гидроокисных соединений металлов.

Процессы современного оглеения сопровождаются повышением дисперсности, коллоидальности, вязкости, уменьшением пористости и водопроницаемости почв и пород (Веригина, 1953; Скворцов, 1957).

### Процесс оглеения в породах красноцветной формации

Исследованиями В.И.Вернадского, С.Н.Виноградского, А.М.Овчинникова, М.В.Федорова, Е.М.Альтовского, С.И.Кузнецова и других показано, что условия, благоприятные для жизнедеятельности бактерий, могут возникнуть на любой стадии развития осадка и породы: в седиментогенезе, диагенезе и катагенезе. Анаэробные бактерии могут как развиваться в захороненных водных растворах, так и привноситься циркулирующими подземными водами. Оптимальным для их жизнедеятельности является следующий комплекс условий: 1) наличие органического вещества, 2) отсутствие свободного кислорода, 3) нейтральная или слабощелочная реакция среды (рН 6–8,5), 4) температура 25–35°С.

По-видимому, наиболее часто этот комплекс условий выдерживался в раннем эпигенезе.

С погружением пород в область больших температур процессы оглеения, вероятно, прекращались.

Оглеение в породах красноцветной формации развивалось под воздействием подземных вод в былых водоносных горизонтах и примыкающих частях водоупоров в период прогибания, когда породы были погружены на различную глубину и когда в них создавались условия затрудненного водообмена, благоприятные для развития анаэробной микрофлоры. В циркулировавших в этих породах водах было мало или совсем не было свободного кислорода. Восстановительные условия в водоносных горизонтах, так же как и при современном оглеении, возникали под влиянием жизнедеятельности анаэробных бактерий (Перельман, 1959; Перельман, Борисенко, 1962).

В большинстве изученных нами красноцветных отложений оглеение имеет раннеэпигенетический характер, хотя при благоприятных условиях оно могло протекать и в позднем эпигенезе вплоть до активизации тектонических процессов, нарушивших горизонтальное залегание слоев.

Породы, измененные глеевым катагенезом, фиксируются в разрезе красноцветных толщ в виде хорошо прослеживающихся полос и пятен голубовато- и зеленовато-серого цвета. К оглеенным горизонтам в красноцветной формации приурочены рудные тела в месторождениях и рудопроявлениях типа медистых песчаников. Это позволяет предполагать определенную роль глеевого катагенеза в экзогенном рудообразовании и обуславливает необходимость его изучения.

Оглеение характерно как для бескарбонатных, так и для карбонат-содержащих красноцветов. Соответственно выделяются бескарбонатный и карбонатный типы глеевого катагенеза, имеющие сходные внешние признаки (Перельман, 1961). Наиболее распространено карбонатное оглеение, которое и изучалось нами в нижнекаменноугольных отложениях Киргизского хребта, в пермо-карбоновых отложениях Центрального Казахстана и на месторождении Джезказган, в отложениях верхней перми Приуралья, мела и палеогена хребтов Дарваз, Каратегин, Петра Первого в Средней Азии, меловых отложениях Ферганы, Восточной Туркмении, отложениях мела и палеогена Таджикской депрессии и в других районах. Во всех изученных красноцветных толщах карбонатный глеевый катагенез имеет единый характер проявления независимо от возраста толщ, генезиса и принадлежности к геотектоническим структурам.

Изменения, происходящие в породах под влиянием оглеения, изучались путем сравнения сопряженных проб красно-бурых и оглеенных пород. Пробы отбирали на участках литологически однородных пород, например: красновато- и розовато-бурые песчаники - продукты их оглеения (зеленовато- и голубовато-серые песчаники); красно- и розово-бурые глины и глинистые алевролиты - продукты их оглеения (голубовато-, зеленовато-серые глины и глинистые алевролиты).

Расстояние между сопряженными пробами не превышало 10 см, При ширине оглеенного горизонта больше 10 см отбирали пробы из

центральной части горизонта и непосредственно на контакте его с породами другого литологического состава. Неизменные красно-бурые породы опробовали через 0,5 м.

Сравнение физических свойств оглеенных и неизменных пород показало, что при катагенетическом оглеении, так же как и при современном, увеличивается дисперсность пород и уменьшается их пористость.

В результате оглеения содержание илистой формации ( $< 1$  мк) в породах увеличивается в 1,2 - 1,3 раза. Оглеение может оказывать влияние и на изменение минерального состава этой формации. По данным рентгено-структурного анализа (Рентгено-структурная лаборатория ИГЕМ) в высокодисперсной фракции оглеенных и неизменных красноцветных пород присутствуют магнезиальные хлориты, мусковит, кварц, каолинит и смешаннослоистые слюдисто-монтмориллонитовые образования. Исследование этих фракций методами инфракрасной спектроскопии (лаборатория Е.С. Рудницкой, ИГЕМ) показало, что в неоглеенных красноцветных породах хлориты и мусковиты мало изменены, не гидратированы (фиг. 1,а) или слабо гидратированы (фиг. 2,а). В оглеенных породах хлориты и мусковиты изменены сильнее, более гидратированы, мусковит часто имеет неустойчивую решетку, четко намечается тенденция перехода гидромусковита в монтмориллонит (фиг. 1,б; 2,б). Следовательно, оглеение приводит к увеличению содержания минералов монтмориллонитового типа.

Измерение эффективной пористости, выполненное в Лаборатории физико-механических свойств пород ИГЕМ показало уменьшение пористости при оглеении алевролитов в 0,84 - 0,65 раза, при оглеении песчаников - в 0,68 - 0,55 раза (табл. 1).

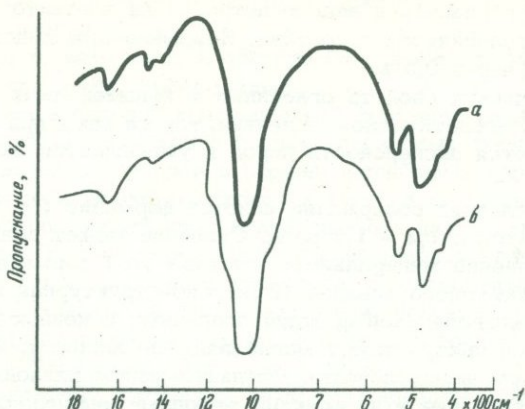
Повышение дисперсности оглеенных пород и уменьшение их пористости должно приводить к уменьшению водопроницаемости, т.е. приконтактный глеевый катагенез препятствовал фильтрации и растеканию растворов из водоносного горизонта.

Сравнение химического состава оглеенных и неизменных песчаников и алевролитов показало заметное перераспределение химических элементов, в том числе и меди, при оглеении красноцветных пород (Борисенко, 1971).

#### Поведение меди в процессе глеевого катагенеза

Поведение меди при карбонатном глеевом катагенезе изучалось нами на примере районов Южной Ферганы с практически безрудными нижнемеловыми отложениями, Западного Приуралья и Поволжья с непромышленным медным оруденением в верхнепермских отложениях и медного месторождения Джекказган в Центральном Казахстане, приуроченного к каменноугольным отложениям.

Красноцветные отложения во всех трех районах представлены в разной степени карбонатизированными глинисто-песчанистыми толщами, в которых широко распространено приконтактное оглеение в песчаниках и алевролитах. На месторождении Джекказган оглеение развито как



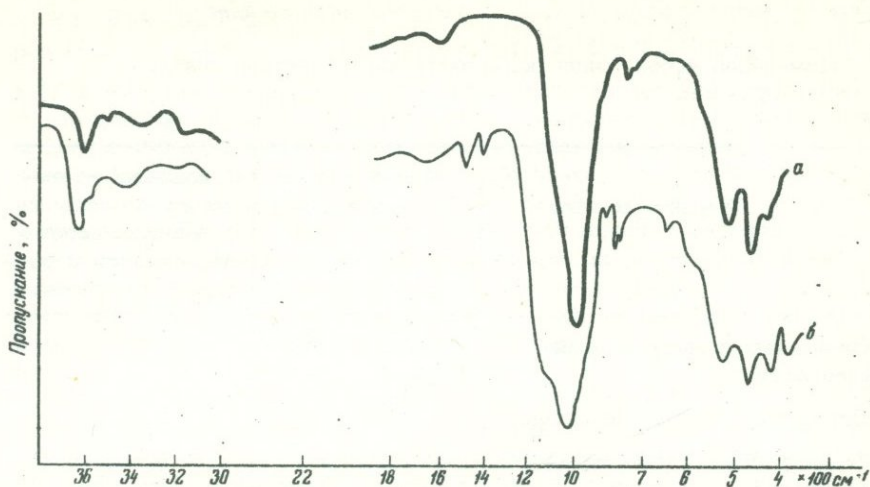
Фиг. 1. ИК-спектры высокодисперсной фракции неизмененных розовато-бурых (а) и оглеенных (б) песчаников из толщ верхнепермских красноцветов Приуралья

на границе красноцветных алевролитов с бурыми безрудными песчаниками, так и на границе их с серыми рудоносными песчаниками. В приконтактных частях прослоев рудоносных песчаников часто наблюдаются реликты оглеения.

Содержание меди в красноцветных глинах и глинистых алевролитах всех трех районов приблизительно одинаково и колеблется в пределах 0,002–0,008%. Среднее содержание меди, вычисленное на основании 30 определений, для нижнемеловых отложений Южной Ферганы составляет  $5,35 \cdot 10^{-3}\%$  при стандартном отклонении  $1,9 \cdot 10^{-3}$  и точности среднего  $0,7 \cdot 10^{-3}$ ; для верхнепермских отложений Западного Приуралья –  $5,0 \cdot 10^{-3}\%$  (среднее из 50 определений) при стандартном отклонении  $1,06 \cdot 10^{-3}$  и точности среднего  $0,22 \cdot 10^{-3}$ . На месторождении Джеккаган в безрудных алевролитах и аргиллитах, контактирующих с безрудными песчаниками, среднее содержание меди, вычисленное на основании 20 определений,  $4,8 \cdot 10^{-3}\%$  при стандартном отклонении  $1,23 \cdot 10^{-3}$  и точности среднего  $0,32 \cdot 10^{-3}$ .

Содержание меди в красноцветных песчаниках незначительно отличается от содержания ее в алевролитах, оно колеблется в пределах 0,001–0,006%. Среднее содержание меди в розовато-бурых песчаниках нижнего мела Южной Ферганы, вычисленное из 22 определений,  $3,54 \cdot 10^{-3}\%$  (стандартное отклонение  $1,25 \cdot 10^{-3}$ , точность среднего  $0,23 \cdot 10^{-3}$ ), а в краснобурых песчаниках верхней перми Приуралья, рассчитанное на основании 51 определения,  $4,50 \cdot 10^{-3}\%$  (стандартное отклонение  $0,68 \cdot 10^{-3}$ , точность среднего  $0,16 \cdot 10^{-3}$ ).

Н.М. Страхов (1962) называет такой тип распределения микроэлементов в осадочных породах неупорядоченным, пестрым и объясняет плохой сортировкой обломочного материала, поступавшего из области



Фиг. 2. ИК-спектры высокодисперсной фракции неизмененных красно-бурых (а) и оглеенных (б) алевролитов из толщи верхнепермских красноцветов Приуралья

сноса. В красноцветных песчаниках всегда наблюдается примесь глинистых частиц.

На месторождении Джекказган содержание меди в красно-бурых песчаниках колеблется в более широких пределах -  $0,003-0,015\%$ , а ее среднее содержание, вычисленное из 20 определений, выше, чем в алевролитах, и составляет  $9,3 \cdot 10^{-3}\%$  (стандартное отклонение  $1,27 \cdot 10^{-3}$ , точность среднего  $0,44 \cdot 10^{-3}$ ).

Изучение содержания меди в оглеенных породах и сравнение с содержанием в красно-бурых породах показало, что в процессе глеевого катагенеза происходит перераспределение меди, причем при оглеении в породах разного литологического состава медь ведет себя по-разному. Содержание меди в оглеенных алевролитах, как правило, уменьшается по сравнению с красно-бурыми. Среднее содержание меди в оглеенных алевролитах Южной Ферганы, вычисленное из 30 определений, составляет  $4,4 \cdot 10^{-3}\%$  при стандартном отклонении  $1,36 \cdot 10^{-3}$  и точности среднего  $0,52 \cdot 10^{-3}$ ; Западного Приуралья -  $4,6 \cdot 10^{-3}$  (среднее из 50 определений), стандартное отклонение  $1,1 \cdot 10^{-3}$ , точность среднего  $0,23 \cdot 10^{-3}$ ; месторождения Джекказган на границе с безрудными песчаниками -  $3,2 \cdot 10^{-3}\%$  (среднее из 12 определений), стандартное отклонение  $1,86 \cdot 10^{-3}$ , точность среднего  $0,62 \cdot 10^{-3}$ .

Содержание меди в оглеенных песчаниках, наоборот, увеличивается по сравнению с красно-бурыми. Среднее содержание меди в оглеенных песчаниках Южной Ферганы, вычисленное из 22 определений, составляет  $5,3 \cdot 10^{-3}\%$ , при стандартном отклонении  $2,33 \cdot 10^{-3}$  и точности среднего  $0,79 \cdot 10^{-3}$ ; Западного Приуралья -  $5,2 \cdot 10^{-3}\%$  (среднее из 51 определения), стандартное отклонение  $0,78 \cdot 10^{-3}$ , точность средне-

Таблица 1

Изменение эффективной пористости красноцветных пород при оглеении

Характеристика	Место взятия, возраст пород	Отношение эффективной пористости оглеенных пород к эффективной пористости неоглеенных
Оглеенный и желто-бурый алевролит	Южная Фергана, C <sub>г1</sub>	0,73
Оглеенный и бурый алевролит	То же	0,84
Оглеенный и красно-бурый алевролит	То же	0,76
То же	Западное Приуралье, P <sub>2</sub>	0,71
Оглеенный и бурый алевролит	То же	0,65
Оглеенный и розовый песчаник	Южная Фергана, C <sub>г1</sub>	0,67
Оглеенный и желтый песчаник	То же	0,68
Оглеенный и желто-розовый песчаник	То же	0,60
Оглеенный и красно-бурый песчаник	Западное Приуралье, P <sub>2</sub>	0,55
Оглеенный и бурый песчаник	То же	0,58
Оглеенный и розово-бурый песчаник	То же	0,56

го  $0,23 \cdot 10^{-3}$ ; в безрудных песчаниках на месторождении Джекказган -  $11,8 \cdot 10^{-3}\%$  (среднее из 22 определений), стандартное отклонение  $2,67 \cdot 10^{-3}$ , точность среднего  $0,77 \cdot 10^{-3}$ .

Характер поведения элемента в процессе глеевого катагенеза удобно определять с помощью коэффициента оглеения  $K^{\circ}$ , представляющего собой отношение содержания элемента в оглеенных разностях пород к содержанию его в красноцветных породах.

При оглеении глинистых алевролитов, как следует из данных табл.2, происходит вынос меди из оглеенного горизонта. В этом случае  $K^{\circ}_{Cu} < 1$  он равен 0,82; 0,91 и 0,75 соответственно для Южной Ферганы, Западного Приуралья и Джекказгана.

При оглеении песчаников происходит привнос меди в оглеенный горизонт,  $K_{Cu}^o$  здесь  $> 1$  и составляет 1,20; 1,15 и 1,27 для районов Южной Ферганы, Западного Приуралья и Джекказгана соответственно.

На фиг. 3-6 показаны кривые распределения меди в красноцветных и приконтактно оглеенных песчаниках и глинистых алевролитах разного возраста и разных районов. Хорошо видно, что оглеенные глинистые алевролиты отличаются на этих кривых минимумами в содержании меди. Распределение меди внутри оглеенного горизонта песчаников неравномерное. Наиболее часто на кривых распределения меди отмечаются два максимума: один на месте перехода красно-бурых песчаников в голубовато-серые - граница зоны оглеения песчаников; второй - вблизи контакта оглеенных песчаников с оглеенными алевролитами.

Такой характер кривых распределения меди в оглеенных и красноцветных породах типичен для нижнемеловых отложений Южной Ферганы, верхнепермских отложений Приуралья и безрудных отложений джекказганской свиты пермо-карбона Центрального Казахстана.

В рудоносных отложениях джекказганской свиты наблюдается обратная закономерность. Здесь содержание меди в песчаниках на контакте их с алевролитами (зона оглеения) ниже, чем в центральной части прослоя песчаников (см. фиг. 6).

Изучение приконтактного оглеения в безрудных и рудоносных отложениях джекказганской свиты и характера распределения в них меди позволило установить, что на месторождении Джекказган катагенетическое оглеение и рудообразование - два разных процесса, разделенных во времени. Оглеение - более ранний процесс, чем рудообразование.

Приконтактовое оглеение в безрудных разрезах на месторождении Джекказган по морфологии и распределению меди аналогично приконтактовому оглеению в нижнемеловых отложениях Южной Ферганы и в верхнепермских отложениях Приуралья (см. фиг. 3-5).

На рудоносных участках эффект оглеения как более раннего процесса подавляется последующим рудным привносом меди в оглеенные контакты. В результате наложения рудного процесса на глеевый здесь наблюдаются обратные отношения в распределении меди между оглеенными и неизменными породами.

Характер кривых распределения меди в красноцветных и оглеенных породах свидетельствует об образовании в процессе карбонатного глеевого катагенеза подвижных форм меди, способных перемещаться в толще красноцветных пород.

Было проведено изучение форм нахождения меди в оглеенных и неизменных красноцветных породах. Известно, что наиболее распространенными минералогическими формами нахождения рассеянной меди в осадочных породах, не несущих медного оруденения, являются воднорастворимые соединения (преимущественно сульфаты и хлориды), обменно-сорбированный комплекс, карбонаты, медь в составе окислов и гидроокислов железа, медь в составе глинистых минералов и сульфиды.

Статистические параметры распределения меди в оглеенных и неизмененных (по данным количественного спектрального анализа)

Район распространения и возраст пород	Характеристика пород, число проб	Содержание меди, $\times 10^{-3}$ %			Дисперсия, $\times 10^{-6}$	
		от - до	Среднее		$\sigma_1^2$	$\sigma_2^2$
			$\chi_1$	$\chi_2$		
Южная Фергана, С <sub>Г1</sub>	Песчаники:					
	оглеенные (22)	3,2-9,0	5,30	5,24	7,24	5,43
	неизмененные (22)	1,12-5,3	-	3,54	-	1,58
	Алевролиты:					
оглеенные (30)	2,5-8,8	4,40	-	1,87	-	
неизмененные (30)	2,5-8,0	5,33	5,35	3,54	3,13	
Западное Приуралье, Р <sub>2</sub>	Песчаники:					
	оглеенные (51)	3,0-8,0	-	5,20	-	0,60
	неизмененные (51)	1,0-6,0	4,5	4,5	0,46	0,45
	Алевролиты:					
оглеенные (50)	3,2-8,3	4,60	4,61	1,21	1,01	
неизмененные (50)	2,4-7,1	5,0	-	1,12	-	
Центральный Казахстан, Джезказган, С-Р <sub>1</sub>	Песчаники:					
	оглеенные (12)	5,0-25,0	11,8	11,6	7,24	5,44
	неизмененные (12)	3,0-15,0	-	9,3	-	1,60
	Алевролиты:					
оглеенные (20)	1,0-6,0	3,2	3,21	3,54	3,12	
неизмененные (20)	2,0-8,0	4,8	-	1,46	-	

Примечание: Н - нормальный закон распределений; Л - логнормальный  
 $\chi_1, \chi_2, \sigma_1, \lambda_1, \alpha_1, \beta_1$  - параметры нормального закона  
 логнормального закона распределений. Спектральные

Формы нахождения элементов в природных объектах обычно определяются при помощи серии вытяжек, каждая из которых селективно извлекает из пород определенную минералого-геохимическую форму меди. Для решения вопроса о формах переноса и накопления меди при глеевом катагенезе были сопоставлены методики фазового анализа, используемые Всесоюзным институтом техники разведки (ВИТР), МГУ, Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) и Почвенным институтом, им. В.В. Докучаева. После сопоставления принята для изучения вопроса последовательная серия вытяжек как наиболее удовлетворяющая поставленным задачам: 1) вытяжка, извлекающая воднорастворимые формы меди (водная); 2) вытяжка, извлекающая обменно-сорбированную медь - (КСI); 3) вытяжка, извлекающая медь, связанную с гидроокислами железа (солянокислая).

Таблица 2

породах красноцветной формации

Стандартное отклонение, $\times 10^{-3}$		Точность среднего, $\times 10^{-3}$		Параметры нормального закона распределений		Параметры логнормального закона распределений		Закон распределений	Коэффициент оглеения, $K^{\circ} \text{Cu}$
$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	асимметрия, $\alpha_1$	эксцесс, $\beta_1$	асимметрия, $\alpha_2$	эксцесс, $\beta_2$		
2,69	2,33	0,88	0,79	3,63	-0,36	2,29	-0,82	$\neq \text{H, Л}$	-
-	1,25	-	0,43	-	-	0,91	0,066	= Л	1,48
1,36	-	0,52	-	1,68	0,35	-	-	= Н	-
1,88	5,60	0,71	0,62	2,12	-0,56	434,3	13,6	$\neq \text{H, Л}$	0,82
-	0,78	-	0,23	-	-	-1,90	0,79	= Л	-
0,68	0,68	0,16	0,20	1,56	3,46	0,50	3,92	$\neq \text{H, Л}$	1,15
1,10	1,00	0,23	0,28	4,95	-0,49	2,25	0,83	$\neq \text{H, Л}$	-
1,06	-	0,22	-	1,47	-0,80	-	-	= Н	0,91
2,67	2,31	0,87	0,77	3,62	-0,35	2,27	-0,81	$\neq \text{H, Л}$	-
-	1,27	-	0,44	-	-	0,93	0,068	= Л	1,27
1,86	5,58	0,72	0,62	2,10	-0,54	432,1	13,4	$\neq \text{H, Л}$	-
1,23	-	0,32	-	1,63	0,34	-	-	= Н	0,75

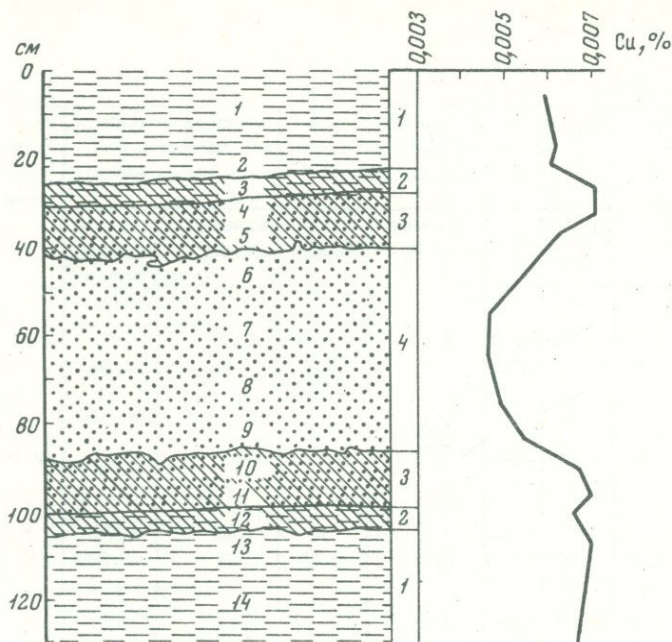
закон распределений; = - соответствие,  $\neq$  - несоответствие; распределений;  $\chi_2^2$ ,  $\lambda_2^2$ ,  $\sigma_2$ ,  $\lambda_2$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  - параметры

анализы выполнены И.Ю.Лубченко, ГИН АН СССР

Предварительные минералого-геохимические исследования показали отсутствие сульфидов меди в красноцветах, подвергавшихся оглеению, поэтому сульфидная форма не определялась.

Формы перераспределения меди при катагенетическом оглеении изучались на материале красноцветных отложений верхней перми Приуралья и нижнего мела Южной Ферганы. Эти породы не подвергались последующему метаморфизму, не испытали позднейшего внедрения рудообразующих растворов, характер распределения меди в них сохранился таким, какой образовался в результате катагенетического оглеения.

Водная вытяжка производилась по методике, предложенной К.С.Бонч-Осмоловской и Н.С.Спиро (1956), которые на основе обобщения литературного материала и собственных исследований пришли к выводу, что наименее искаженный состав легкорастворимых солей дают одно-

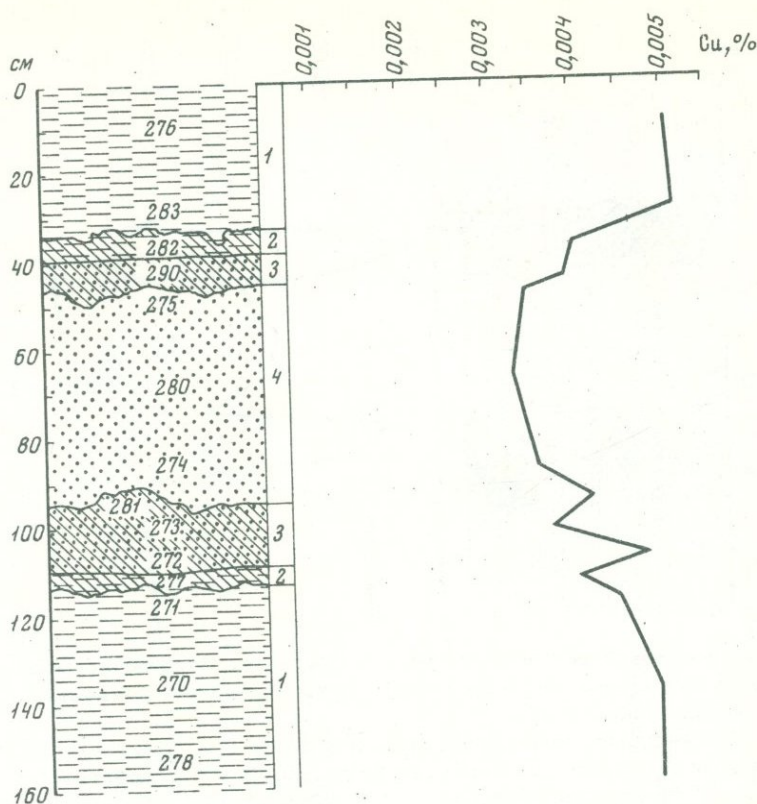


Фиг. 3. Катагенетическое оглеение и характер распределения меди в верхнепермских красноцветных отложениях Приуралья (фрагмент обнажения у пос. Красноярский, бассейн р. Тулвы)

1 - бурые глинистые алевролиты; 2 - зеленовато-серые (оглеенные) алевролиты; 3 - голубовато-серые песчаники (оглеенные); 4 - красно-бурые песчаники; цифры в кружках - места отбора проб

кратные водные вытяжки бидистиллятом при комнатной температуре с соотношением твердой и жидкой фаз 1:5, при кратковременном (не больше 1 часа) контакте воды с породой, сопровождаемом встряхиванием на ротаторе. Полнота выхода воднорастворимых солей определяется отрицательной реакцией фильтрата на  $\text{Cl}^-$ .

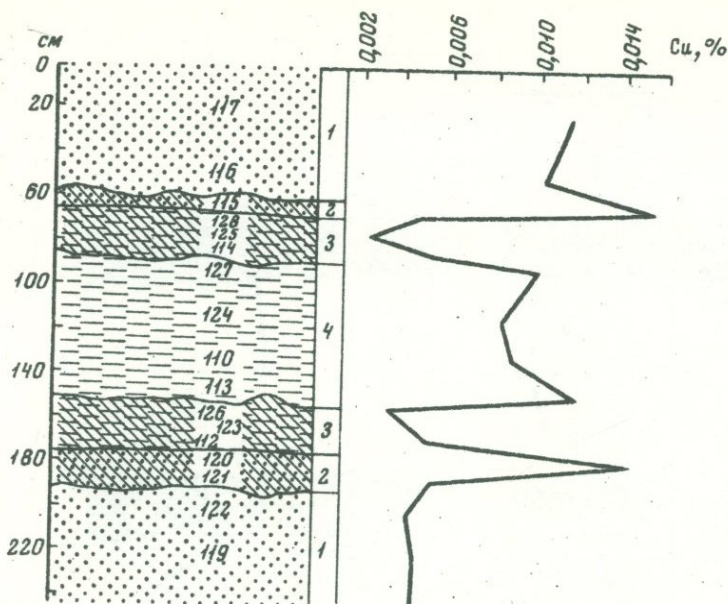
Вытяжка, извлекающая обменно-сорбированные формы меди, производилась после удаления воднорастворимых солей по методике А.К.Козина (1958), который в качестве вытесняющего реагента предлагает трехпроцентный раствор  $\text{KCl}$ . Преимуществом этого реагента является то, что он не растворяет карбонатов, что очень важно в нашем случае, так как все изучавшиеся нами породы были в той или иной степени карбонатизированы. Отношение твердого к жидкому равнялось 1:5, обработку производили при комнатной температуре и сопровождали семи-минутным встряхиванием на ротаторе. Вытяжка многократная (до шести раз). Число обработок определяли полнотой перехода в вытяжку поглощенного иона кальция и повторяли до отрицательной реакции фильтрата на  $\text{Ca}^{2+}$ .



Фиг. 4. Катагенетическое оглеение и характер распределения меди в нижнемеловых красноцветных отложениях Южной Ферганы (фрагмент обнажения муянской свиты в 18 км севернее г. Исфара)

1 - красно-бурые глинистые алевролиты; 2 - зеленовато-серые (оглеенные) алевролиты; 3 - голубовато-серые (оглеенные) песчаники; 4 - розовато-бурые песчаники; цифры в кружках - места отбора проб

Для вытяжки, извлекающей карбонатные формы меди, за основу была взята буферная смесь, предложенная Джексоном (Jackson, 1956). Известно, что буферная система обладает свойствами сохранять определенную концентрацию водородных ионов при добавлении кислот или оснований. Это важно для сохранения однотипного химического воздействия реагента на породу в течение всей вытяжки. Джексон предлагает в качестве буфера смесь из 1 н. раствора уксуснокислого натрия и 1 н. раствора уксусной кислоты, показывающую pH=5,3. В лаборатории фазового анализа ИМГРЭ эту смесь приготавливали с pH 4,2 (устное сообщение Ю.Е. Саета), для чего смешивали два объема 1 н. уксусной кислоты и один объем 1 н. раствора уксуснокислого натрия. Мы также употребляли буферную смесь с pH 4,2, считая ее оптималь-

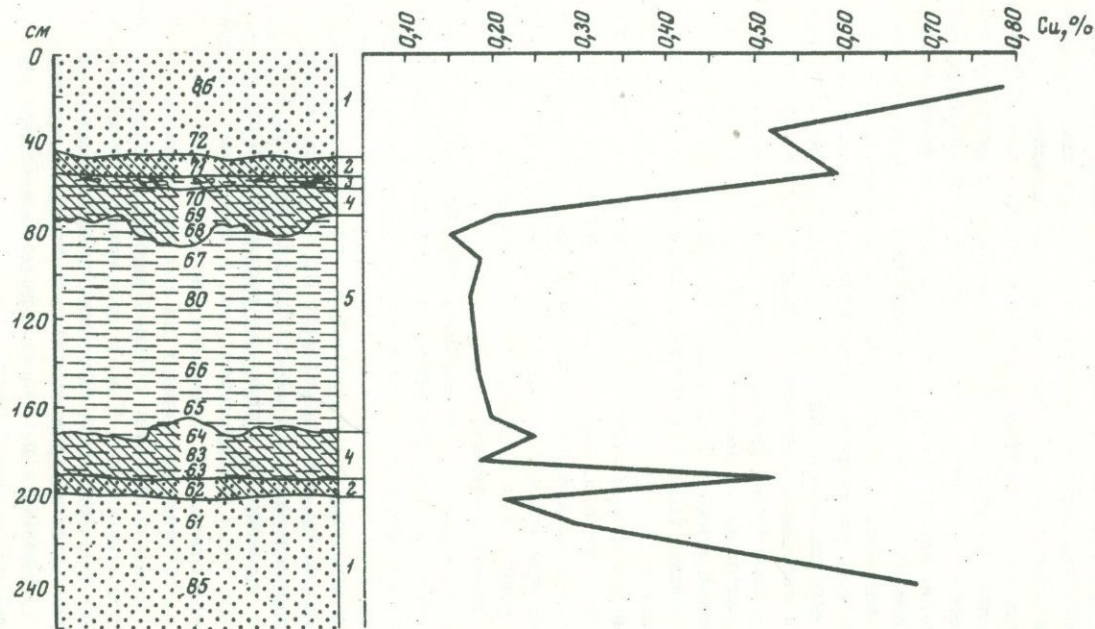


Фиг. 5. Катагенетическое оглеение и характер распределения меди в безрудных отложениях джеказганской свиты (фрагмент обнажения на месторождении Джеказган)

1 - красно-бурые мелкозернистые песчаники; 2 - пепельно-серые с желтоватыми полосами (оглеенные) песчаники; 3 - зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты; 4 - красно-бурые глинистые алевролиты; цифры в кружках - места отбора проб

ной для карбонатсодержащих красноцветов. Раствор с pH 4,2 является оптимальным для карбонатной вытяжки. При большей кислотности (например, pH=3,8) частично разрушаются гидроокислы железа, а при большей основности раствора значительно возрастает число обработок, необходимых для полного разрушения карбонатов. Обработку раствором повторяли до получения постоянной кислотности фильтра (pH = 4,2), что свидетельствовало об окончании растворения карбонатов. Отношение твердого к жидкому равнялось 1:5.

Для вытяжки, извлекающей медь, связанную с окислами и гидроокислами железа, употребляли самый распространенный растворитель окислов и гидроокислов железа - соляную кислоту (Разенкова, 1967; Долежал и др., 1968). Для разрушения кристаллических окислов и гидроокислов железа наиболее эффективна 6н. HCl. Она позволяет ограничиться однократной вытяжкой, так как интенсивное разрушение гидроокислов железа в ней происходит уже в первые минуты обработки. При отношении твердого к жидкому, равном 1:10, и нагревании на водяной бане в течение 20 мин. при указанной концентрации HCl в вытяжку за



Фиг. 6. Катагенетическое оглеение и характер распределения меди в красноцветных породах джезказганской свиты на границе с меденосными песчаниками (фрагмент обнажения на месторождении Джезказган)

1 - темно-серые среднезернистые медистые песчаники; 2 - голубовато-серые (оглеенные) среднезернистые песчаники; 3 - прослой глины с детритом углефицированной органики; 4 - зеленовато-серые (оглеенные) глинистые алевролиты; 5 - красно-бурые глинистые алевролиты

одну обработку переходит до 70% железа от его валового содержания в породе.

Вытяжки более слабой соляной кислотой (1н. HCl, например), требуют многократных обработок и дают меньший эффект. Минералогеохимическое изучение проб после солянокислой вытяжки показало, что пленки окислов и гидроокислов железа, обволакивавшие терригенные частицы красноцветных пород, почти полностью удалены.

Недостатком солянокислой вытяжки является то, что в ней, помимо окислов и гидроокислов железа, частично растворяются монтмориллонит и хлорит, а также переходит в раствор некоторое количество трудно десорбируемой меди, закрепленной в тонкодисперсной фракции и предварительно не извлеченной раствором хлористого калия. Но поскольку содержание монтмориллонита и хлорита в исследуемых породах очень мало, то частичное растворение этих минералов практически не искажает данных о перераспределении в процессе оглеения меди, связанной с окислами и гидроокислами железа. Количество же меди, десорбируемой из тонкодисперсной фракции, можно учесть, зная увеличенные степени дисперсности пород при оглеении.

Содержание меди в вытяжках определяла И.Б. Никитина диэтилдителиокарбаминатом свинца (ДДК) и полярографически с точностью  $\pm 10\%$ .

Всего вытяжками было обработано 35 проб, результаты определения в них меди приведены в табл. 3, где в числителе показаны минимальные и максимальные содержания меди данной фазы, в знаменателе — среднее содержание в ней меди. Процент каждой формы меди относительно ее валового количества в породе рассчитывали по среднему содержанию меди в данной вытяжке.

Приведенные в табл. 3 данные показывают, что для пород красноцветной формации не характерны воднорастворимые формы меди (хлориды, сульфаты и др.). Содержание их как в оглеенных, так и в неоглеенных породах составляет сотые или первые десятые доли процента от валового количества. Мало характерны также обменно-сорбированные формы меди: на их долю приходится 0,2–1,7%. Намечается тенденция к перераспределению обменно-сорбированной меди в процессе эпигенетического оглеения. При оглеении песчаников количество обменно-сорбированной меди уменьшается: так, в оглеенных песчаниках из верхнепермских отложений Приуралья оно составляет 0,48%, а в неоглеенных розовато-бурых песчаниках из тех же отложений — 1,60%. При оглеении алевролитов количество обменно-сорбированной меди либо остается тем же, либо возрастает. Так, в оглеенных и неоглеенных красно-бурых алевролитах Приуралья обменно-сорбированная медь составляет 0,2%. В оглеенных алевролитах Южной Ферганы эта форма составляет 1,7%, в неоглеенных же красно-бурых алевролитах этого же района она составляет только 0,8%.

Содержание первично накопленной карбонатной меди в красноцветных породах разного возраста невелико, в песчаниках оно колеблется в пределах 1,9–2,74%, в алевролитах — 2,24–3,78%. В процессе эпигенетического оглеения содержание карбонатной меди в породах возрас-

тает, в оглеенных песчаниках — до 4,05–4,80%, в оглеенных алевролитах — до 7,72–8,0%.

Наибольшее количество меди из пород красноцветной формации извлекается солянокислой вытяжкой, в которую переходит медь, связанная с окислами и гидроокислами железа, и в меньшей степени медь, десорбируемая из тонкодисперсной фракции этих пород.

Предыдущими исследованиями было показано, что в оглеенных породах красноцветной формации содержание железа значительно ниже, чем в неоглеенных красно-бурых (Перельман, 1961; Батулин, 1963; Борисенко, 1971). Следует ожидать, что при растворении окислов и гидроокислов железа медь, входящая в их состав, будет освобождаться и поступать в миграцию в количествах, эквивалентных разрушающимся гидроокислам железа. И действительно, из табл. 3 следует, что количество меди, извлекаемой солянокислой вытяжкой из оглеенных песчаников, меньше, чем извлекаемой из красно-бурых. В первых оно составляет 32,5–33%, во вторых же 40,2–41,8%.

Однако в солянокислых вытяжках из алевролитов содержание меди (48,5–55,8%), извлекаемой из оглеенных пород, выше, чем меди, получаемой из красно-бурых пород (41,6–43,1%). Вероятно, в этом случае в солянокислую вытяжку помимо меди, связанной с окислами и гидроокислами железа, переходит и некоторое количество труднодесорбируемой меди, содержащейся в тонкодисперсной фракции и не извлекающейся вытяжкой КС1. Проведенные исследования показали, что содержание фракции < 0,001 мм в песчаных алевролитах в 1,5–1,7 раза, а в глинистых алевролитах в 3,0–4,5 раза больше, чем содержание этой фракции в песчаниках.

При оглеении наблюдается возрастание доли глинистой фракции и увеличивается дисперсность пород, и, следовательно, оглеенные породы по сравнению с красно-бурыми обладают повышенной сорбцией. Медь, высвобождавшаяся при разрушении гидроокислов железа, могла частично сорбироваться высокодисперсными минералами и задерживаться в оглеенных алевролитах. Поэтому несмотря на то, что окисного железа в оглеенных алевролитах меньше, чем в неоглеенных, количество меди, извлекаемое из них солянокислой вытяжкой, выше количества меди, извлекаемого из неоглеенных красно-бурых алевролитов.

#### Основные выводы

Процессы оглеения начинали проявляться в водоносных горизонтах, вероятно, при понижении окислительно-восстановительного потенциала до 200 мв. При этом происходило восстановление  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ , окислы и гидроокислы железа разрушались, медь, входившая в их состав, освобождалась и вместе с двухвалентным железом поступала в миграцию, вероятнее всего, в двухвалентной форме, так как восстановление  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$  происходит при значительно более низком потенциале, чем тот, который существовал в оглеенном горизонте. Миграция меди в  $2+$  оглеенном горизонте могла осуществляться либо в виде катиона  $Cu^{2+}$ ,

Формы нахождения меди в оглеенных и неизмененных породах красноцветной

Район распространения пород и их возраст	Характеристика пород	Число проб	Валовое содержание меди, %	Воднорастворимая	
				Содержание в водной вытяжке	% от валового количества
Приуралье, P <sub>2</sub>	Оглеенные песчаники	6	$(4,2-6,0) \cdot 10^{-3}$ 5,20 · 10 <sup>-3</sup>	$(1,2-1,8) \cdot 10^{-6}$ 1,5 · 10 <sup>-6</sup>	0,029
	Красно-бурые песчаники	5	$(3,0-5,1) \cdot 10^{-3}$ 4,21 · 10 <sup>-3</sup>	$(0,7-1,2) \cdot 10^{-6}$ 0,9 · 10 <sup>-6</sup>	0,021
Южная Фергана, C <sub>Г1</sub>	Оглеенные песчаники	3	$(4,3-5,2) \cdot 10^{-3}$ 4,72 · 10 <sup>-3</sup>	$(3,4-4,5) \cdot 10^{-6}$ 4,0 · 10 <sup>-6</sup>	0,084
	Розовато-бурые песчаники	3	$(2,7-4,5) \cdot 10^{-3}$ 3,8 · 10 <sup>-3</sup>	$(4,5-5,3) \cdot 10^{-6}$ 5,0 · 10 <sup>-6</sup>	0,125
Приуралье, P <sub>2</sub>	Оглеенные алевролиты	5	$(3,0-6,4) \cdot 10^{-3}$ 4,12 · 10 <sup>-3</sup>	$(1,0-1,7) \cdot 10^{-6}$ 1,3 · 10 <sup>-6</sup>	0,03
	Красно-бурые алевролиты	5	$(4,1-7,5) \cdot 10^{-3}$ 5,56 · 10 <sup>-3</sup>	$(1,0-1,5) \cdot 10^{-6}$ 1,2 · 10 <sup>-6</sup>	0,02
Южная Фергана,	Оглеенные алевролиты	4	$(2,5-5,4) \cdot 10^{-3}$ 3,53 · 10 <sup>-3</sup>	$(3,0-6,0) \cdot 10^{-6}$ 5,0 · 10 <sup>-6</sup>	0,12
	Красно-бурые алевролиты	4	$(3,0-5,8) \cdot 10^{-3}$ 4,94 · 10 <sup>-3</sup>	$(2,0-6,0) \cdot 10^{-6}$ 4,0 · 10 <sup>-6</sup>	0,12

либо в виде простых и сложных неорганических и органоминеральных комплексов. По данным Г.А. Голевой (1968), изучавшей неорганические формы миграции меди, в слабокислых и слабощелочных гидрокарбонатных водах с pH 6,3–8,5 медь находится преимущественно в виде двухвалентных катионов Cu<sup>2+</sup> и недиссоциированных карбонатных молекул (CuCO<sub>3</sub>).

Поскольку при оглеении алевролитов образуется больше подвижной меди, чем при оглеении песчаников, то по законам диффузии она из области более высоких содержаний будет перемещаться в область более низких содержаний, т.е. из алевролитов в песчаники. В песчаниках она может частично осаждаться в виде карбонатов, и тогда новые порции меди будут перемещаться из алевролитов в песчаники. Мигра-

формации

Формы меди в породах						Общее содержание извлекаемой меди	
Обменно-сорбирующая		Карбонатная		Ферри-формы		Суммарное содержание меди во всех вытяжках	% от валового количества
Содержание в вытяжке раствором КС1	% от валового количества	Содержание в уксуснокислой вытяжке	% от валового количества	Содержание в солянокислой вытяжке	% от валового количества		
$\frac{(1,5-4,5) \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-5}}$	0,48	$\frac{(1,8-3,3) \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-4}}$	4,80	$\frac{(1,3-2,5) \cdot 10^{-3}}{1,7 \cdot 10^{-3}}$	32,5	$2,00 \cdot 10^{-3}$	38,20
$\frac{(4,5-7,5) \cdot 10^{-5}}{6,0 \cdot 10^{-5}}$	1,43	$\frac{(0,6-1,2) \cdot 10^{-4}}{0,8 \cdot 10^{-4}}$	1,90	$\frac{(1,6-2,0) \cdot 10^{-3}}{1,7 \cdot 10^{-3}}$	40,2	$1,87 \cdot 10^{-3}$	43,55
$\frac{(5,5-6,5) \cdot 10^{-5}}{6,0 \cdot 10^{-5}}$	1,25	$\frac{(1,5-3,1) \cdot 10^{-4}}{1,91 \cdot 10^{-4}}$	4,05	$\frac{(1,2-2,3) \cdot 10^{-3}}{1,55 \cdot 10^{-3}}$	33,0	$1,81 \cdot 10^{-3}$	38,38
$\frac{(5,5-6,3) \cdot 10^{-5}}{6,0 \cdot 10^{-5}}$	1,60	$\frac{(1,0-1,1) \cdot 10^{-4}}{1,05 \cdot 10^{-4}}$	2,74	$\frac{(1,5-1,8) \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-3}}$	41,8	$1,77 \cdot 10^{-3}$	46,30
$\frac{(0,6-1,3) \cdot 10^{-5}}{0,8 \cdot 10^{-5}}$	0,20	$\frac{(2,8-4,1) \cdot 10^{-4}}{3,3 \cdot 10^{-4}}$	8,00	$\frac{(1,9-4,0) \cdot 10^{-3}}{2,3 \cdot 10^{-3}}$	55,8	$2,64 \cdot 10^{-3}$	64,40
$\frac{(0,8-1,3) \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-5}}$	0,20	$\frac{(1,8-3,0) \cdot 10^{-4}}{2,1 \cdot 10^{-4}}$	3,78	$\frac{(2,1-2,8) \cdot 10^{-3}}{2,4 \cdot 10^{-3}}$	43,1	$2,62 \cdot 10^{-3}$	47,10
$\frac{(4,5-7,2) \cdot 10^{-5}}{6,0 \cdot 10^{-5}}$	1,70	$\frac{(2,3-3,8) \cdot 10^{-4}}{2,96 \cdot 10^{-4}}$	7,92	$\frac{(1,1-4,3) \cdot 10^{-3}}{1,73 \cdot 10^{-3}}$	48,5	$2,10 \cdot 10^{-3}$	59,40
$\frac{(3,8-5,7) \cdot 10^{-5}}{4,0 \cdot 10^{-5}}$	0,80	$\frac{(0,8-3,4) \cdot 10^{-4}}{1,1 \cdot 10^{-4}}$	2,24	$\frac{(1,8-3,3) \cdot 10^{-3}}{2,07 \cdot 10^{-3}}$	41,6	$2,20 \cdot 10^{-3}$	44,60

ция меди будет продолжаться до тех пор, пока ее содержания в алевролитах и песчаниках не выравняются. Содержание карбонатной меди в оглеенных песчаниках (см. табл. 3) приблизительно равно содержанию ее в красно-бурых алевролитах: в оглеенных песчаниках верхней перми Приуралья содержание карбонатной меди равно  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ , а в красно-бурых алевролитах -  $2,1 \cdot 10^{-4}\%$ , в оглеенных песчаниках нижнего мела Южной Ферганы -  $1,91 \cdot 10^{-4}\%$ , а в розовато-бурых алевролитах -  $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ .

Как катион медь может сорбироваться отрицательно заряженными коллоидными системами, в том числе и глинистыми минералами. И.Н. Антипов-Каратаев с сотрудниками (1947), изучавший природу поглощения меди глинами, пришел к выводу, что медь поглощается ими

в смешанных формах: в виде обменных катионов и хемосорбционных (необменных) соединений. Наиболее прочно медь захватывается монтмориллонитовыми глинами. Необратимый характер сорбции меди глинистыми минералами обусловлен образованием комплексных ионов крупных размеров  $[\text{Cu}(\text{OHCuOH})_3]^{2+}$ . Адсорбированная медь может также входить в кристаллическую решетку минерала, где она прочно закрепляется, и обратному вытеснению другими металлами поддается только незначительная ее часть. Так, по данным И.И. Гинзбурга и Р.С. Яшиной (1962), при вытеснении ионом аммония из гидрослюдистых глин в раствор переходит менее 1% валового содержания меди. По данным Ф.В. Чухрова с сотрудниками (1960), обменная медь в медистом нонтроните составляет 3,16% от общего содержания.

Фазовый анализ показал, что в породах красноцветной формации медь связана в основном с окислами и гидроокислами железа, тонкодисперсными минералами и карбонатами. Хлоридные, сульфатные и другие воднорастворимые соединения меди, а также и ее легкоадсорбируемые формы не характерны для красноцветных пород.

Карбонатный глеевый катагенез способствует переводу рассеянной меди красноцветов в подвижное состояние, перемещению ее из алевролитов в песчаники и накоплению в последних в карбонатной форме, ферри-форме и высокодисперсными глинистыми минералами. Осаждение меди в оглеенных песчаниках происходило после восстановления  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , когда породы уже приобрели голубовато- или зеленовато-серый цвет. Кроме того, глеевый горизонт может играть роль слабокислого барьера, на котором происходило осаждение меди из кислородных содовых вод, циркулировавших в толще красноцветных пород в стадию катагенеза (Борисенко, 1971). Известно, что в кислородных содовых водах медь образует щелочно-карбонатные комплексы типа  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$ ,  $\text{NaH}[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$  (Щербина, Игнатова, 1955). В оглеенном горизонте, где среда была бескислородной, слабовосстановительной и менее щелочной за счет подкисления углекислотой, выделявшейся в результате жизнедеятельности анаэробов, щелочно-карбонатные комплексы могли разрушаться, а медь осаждалась в виде карбонатов. Эти два источника поступления меди в оглеенный горизонт песчаников отмечаются двумя максимумами на кривой распределения меди: на границе алевролитов и песчаников и в месте перехода красно-бурых песчаников в оглеенные. Таким образом здесь создается резерв подвижной меди, способной при соответствующих условиях мигрировать и принять участие в экзогенном рудообразовании.

Красноцветные толщи, измененные глеевым катагенезом, благоприятны для формирования эпигенетических месторождений типа медистых песчаников. Сам по себе процесс приконтактового оглеения в породах красноцветной формации не является рудообразующим. Слабовосстановительные условия оглеенных горизонтов не способствовали образованию в них значительных локальных концентраций меди. Для образования таких концентраций нужен более сильный восстановительный барьер, например, сероводородный. Такие барьеры могут быть связаны либо с разлагающимися органическими остатками, либо с распространением в районе в период рудообразования битуминозных пород, нефтяных или газовых залежей (Перельман, Борисенко, 1962).

Приконтактный глеевый катагенез подготавливает почву, благоприятную для образования экзогенных концентраций меди. Водоносные горизонты с приконтактным оглеением способствовали локализации содержащих медь растворов в данном горизонте, препятствуя их фильтрации и растеканию за пределы оглеенных контактов. Образование рудных концентраций меди происходило, по-видимому, при проникновении сероводорода в претерпевшие оглеение красноцветные толщи.

Авторы выражают благодарность А.И.Перельману, руководившему работами по изучению оглеения, Ю.Е.Саету и Е.Г.Журавлевой за консультации по проведению фазового анализа.

## Литература

- Антипов-Каратаев И.Н., Кадер Г.М. О природе поглощения ионов глинами и почвами. - Коллоидн. ж., 1947, № 2,3.
- Батулин С.Г. Миграция железа при оглеении в породах нижнего мела Юго-Восточной Ферганы. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Бонч-Осмоловская К.С., Спиро Н.С. Методика получения вытяжек из глинистых осадочных пород для изучения составов легко-растворимых солей и поглощенного комплекса катионов. - В сб. "Методические исследования по геохимии терригенных осадочных пород", т. 86. Госгеолтехиздат, 1956.
- Борисенко Е.Н. О поведении химических элементов при катагенезе в верхнепермских красноцветах Приуралья. - Геохимия, 1971, № 6.
- Веригина К.В. К характеристике процессов оглеения почв. - Труды Почв. ин-та им. В.В.Докучаева, 1953, 11.
- Гейслер А.Н. К вопросу об окраске пестроцветных отложений. - Записки Всес. мин. об-ва, 1949, ч. 78, вып. 2.
- Гинзбург И.И., Яшина Р.С. Экспериментальные исследования в области выветривания. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 74.
- Голева Г.А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. Изд-во "Недра", 1968.
- Долежал Я., Поводра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. Изд-во Мир, 1968.
- Козин А.К. Методы определения поглощенных оснований пород. - Бюлл. научно-техн. информации ОНТИ ВИМС. Госгеолтехиздат, 1958, № 3.
- Перельман А.И. Некоторые вопросы геохимии катагенеза в осадочных месторождениях типа медистых песчаников. - Труды ИГЕМ, 1959, вып. 28.
- Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. Изд-во "Высшая школа", 1961.
- Перельман А.И., Борисенко Е.Н. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза. - Труды ИГЕМ, 1962, вып. 70.
- Разенкова Н.И. Экспериментальные исследования форм нахождения редких элементов в зоне окисления. Изд-во "Наука", 1967.
- Сердобольский И.П. Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия глееобразования. - Труды Почв. ин-та им. В.В.Докучаева, 1950, 21.

Скворцов А.Ф. Глеобразование и физические свойства почв. - Почвоведение, 1957, № 11.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, т.П. Изд-во АН СССР, 1962.

Чухров Ф.В., Берхин С.И., Молева В.А. О медистых глинистых минералах. - В сб. "Доклады к собранию международной комиссии по изучению глин." Изд-во АН СССР, 1960.

Щербина В.В., Игнатова Л.И. Новые данные по геохимии меди в зоне гипергенеза. - Записки Всес. мин. об-ва, 1955, ч. 84, вып. 3.

Jackson M.L. Soil chemical analysis - advanced course. University of Wisconsin, Dept. of soils. Madison, Wisconsin, 1956.

# ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ В КОНТАКТЕ С ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

К.М. Феодотьев

В гидротермальных условиях образуются многие минералы, в частности и породообразующие, главные из которых кварц, полевые шпаты, слюды. Мы говорим - "образуются". Это значит, что гидротермальный раствор или оказывается пересыщенным относительно компонентов, их составляющих, или производит воздействие на уже существующие минералы, в результате чего возникают новые минеральные виды. В какой-то момент пересыщение уступает место насыщению, кристаллизация заканчивается и наступает равновесие минерал - гидротермальный раствор или же процесс изменения (замещения) прерывается и система усложняется присутствием еще одной кристаллической фазы.

Новые поступления гидротермального раствора, не насыщенного компонентами отлагавшегося минерала, сдвигают равновесие, и с этого момента начинается его растворение. В динамических обстановках условия кристаллизации и растворения могут сменяться одновременно с затуханием или с возобновлением тектонической деятельности. Следовательно, как и во всех явлениях в природе, здесь в процессах, казалось бы, чисто физико-химических мы находим связь геохимических явлений с геологическими. Не останавливаясь подробно на этой связи, скажем, что приоткрывание трещин приводит к возникновению движения растворов. Замыкание, наоборот, - к условиям равновесия. Сжатие горных пород при достаточной прочности стенок замкнутого пространства способствует достижению больших давлений гидротермального раствора; растяжение - снимает его.

Температура, давление и указанные выше факторы влияют как на минералообразование, так и на процесс формирования гидротермального раствора.

В качестве примера остановимся на кварцевой составляющей гранита.

По Фогту гранитная эвтектика состоит на 26% из кварца, 31% ортоклаза, 43% - альбита. Это довольно старые данные; но подсчет минералов для некоторых гранитов Кавказа и Урала показывает, что они близки к некоторым средним природным соотношениям: кварц - 35%, ортоклаз (микролин) - 33%, альбит - 32%. Экспериментальные данные, приведенные Менертом (1971) для гранитной эвтектики, дают 1/3 Кв, 1/3 Орт, 1/3 Аб. Следует однако, более подробно рассмотреть имеющиеся экспериментальные данные.

Результаты изучения системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в интервале 500-4000 атм опубликовали Таттл и Боуэн (Tuttle, Bowen, 1958; Bowen, 1954) и некоторые данные по более высоким давлениям - Лэтч с соавторами (Luth, a.o., 1964). В их исследованиях обращает на себя внимание перемещение эвтектической точки при

повышенных давлениях паров воды в сторону возрастания в ее составе количества альбита: при 0,5 кбар эвтектическая точка имеет состав  $K_{40}A_{630}O_{rt30}$ , при 4,0 кбар —  $K_{30}A_{645}O_{rt25}$ , а при 10 кбар достигает  $K_{23}A_{656}O_{rt21}$ . Таким образом, состав гранитов при прочих равных условиях зависит от существующего давления в кристаллизующемся интрузиве. Он не будет постоянным по вертикали, а в сводовой части состав окажется обогащенным кварцем по сравнению с центральной и корневой частями. Из приведенных данных можно сделать вывод, что кристаллизация большинства интрузий должна была происходить при сравнительно невысоких давлениях.

Перемещение гранитной магмы, вероятно связано также с большой подвижностью кремнезема, а ее формирование — с избытком кремния. Об этом же говорит и пегматитообразование.

Но кристаллизацией интрузива не заканчивается процесс формирования в сложной природной системе. К концу кристаллизации накапливается значительное количество в основном кремнекислых растворов. Чтобы представить масштабы возникающих только в процессе гранитообразования растворов, мы попытались выяснить концентрации насыщения их кремнием, а затем и другими компонентами.

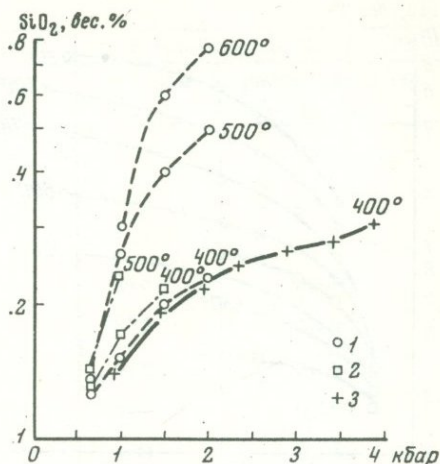
#### Растворимость кварца и других модификаций кремнезема в воде

Растворимость кварца в воде изучали в течение большого периода времени многие исследователи. Одним из первых опубликовал данные о гидротермальном растворении кварца Кеннеди (Kennedy, 1944). Основная же его публикация относится к 1950 г. (Kennedy, 1950). Растворимость кварца к этому времени была установлена до  $T 500^{\circ}C$  и  $P 1$  кбар. Далее, Мори и Хессельгессер (Morey, Hesselgesser, 1951) расширили рамки исследования до  $T 600^{\circ}C$  и  $P 2$  кбар. Н.И. Хитаров (1956) изучил  $400^{\circ}$  изотерму растворимости кварца в пределах  $600-4000$  кг/см<sup>2</sup>. К настоящему времени его растворимость изучена до  $900^{\circ}C$  и почти до 10 кбар (Anderson, Burnham, 1965). Имеющиеся данные по растворимости кварца в воде при высоких температурах и давлениях помещены на диаграмму (фиг. 1 и 2). Первая диаграмма (см. фиг. 1), занимающая поле от 100 до 4000 бар, исследовалась многими авторами и, за исключением нескольких точек представляет совершенно достоверные данные. Расхождение в величине растворимости здесь обычно не превышает 10 отн.%. При  $400^{\circ}$  растворимость изменяется от 0,1% при 600 бар до 0,3% при 4000 бар. С увеличением температуры на  $100^{\circ}C$  растворимость при значительных давлениях увеличивается более чем в два раза, достигая при  $T 500^{\circ}C$  и  $P 4000$  бар почти 0,7%. При  $T 600^{\circ}C$  и  $P 4000$  бар растворимость составляет 1,2%.

Диаграмма, представленная на фиг. 2, в которой отмечено влияние давлений от 1 до 10 кбар, исследовалась в большей части Андерсоном и Бирхэмом и только небольшая часть точек ранее была изучена Уиллом и Файфом (Weill, Fyfe, 1964). Точки, отвечающие температурам

Фиг. 1. Растворимость кварца в воде при высоких температурах и давлениях до 4 кбар

1 - по Мори и Хессельгессеру;  
2 - по Кеннеди;  
3 - по Хитарову



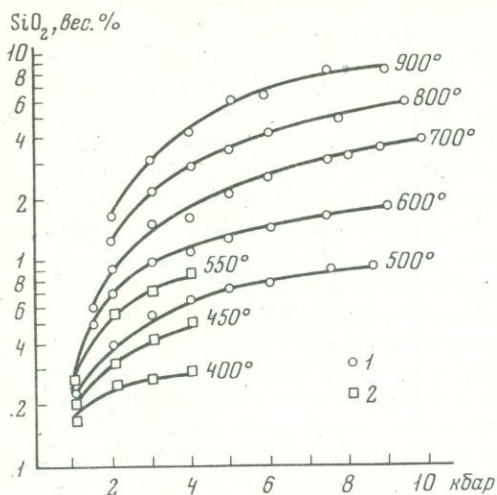
до 550°C и давлениям до 4 кбар, у обеих исследовательских групп совпали, что доказывает их достоверность, внушает доверие к точности исследования растворимости в более высокотемпературных точках, установленных и при более высоких давлениях.

Растворимость кварца при 900°C и 9 кбар достигает 9,0%. При такой же температуре и давлении 2 кбар она составляет лишь 1,8%. Следовательно, повышение давления в 4,5 раза увеличивает растворимость в 5 раз. При температуре 600°C и давлении 9 кбар растворимость составляет 1,9%. При такой же температуре и давлении 2 кбар она составляет 0,7%. В этом случае повышение давления в 4,5 раза увеличивает растворимость только в 2,5 раза.

Приведенные цифры характеризуют влияние на растворимость как температуры, так и давления. Следует отметить, что при давлениях до 2 кбар и температурах до 600°C давление играет большую роль по сравнению с температурой. Дальнейшее увеличение температуры повышает ее влияние на растворимость, хотя роль давления остается значительной.

Растворимость двух других модификаций кремнезема - тридимита и кристобаллита - изучена менее полно. Для тридимита Виар и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1955) при 400°C установили: при 450 бар - 0,134; при 1000 бар - 0,196; при 1500 бар - 0,262%. Ими же установлена растворимость кристобаллита: при 450 бар - 0,121, при 1000 бар - 0,169, при 1500 бар - 0,206%. При давлении 1500 бар после опыта твердая фаза была представлена кварцем. Следовательно, в этой точке следует трактовать равновесие не раствора и кристобаллита, а раствора и кварца, что и подтверждают полученные данные.

Исследования растворимости кристобаллита и тридимита имеют второстепенное значение, так как в природных условиях эти минералы могут представлять лишь промежуточную кристаллизацию.



Фиг. 2. Растворимость кварца в воде при высоких температурах и давлениях от 1 до 10 кбар  
1 - по Андерсону и Бирнхэму; 2 - по Вейлу и Файфу.

Более интересные данные по растворимости кварцевого стекла установили Мори и Хессельгессер, но и они имеют не главное значение, так как аморфный кремнезем в процессе нагревания в присутствии раствора превращается в одну из кристаллических модификаций кремнезема.

Гидротермальные растворы, как правило, насыщены солями, в частности, хлористым натрием. Данных о растворимости кварца (кремнезема) в растворах солей очень мало. Нас интересует главным образом хлористый натрий, в 0,5 н. (2,9%) растворе NaCl Н.И. Хитаров (1956) определил растворимость кварца при 400°C и 2000 кг/см<sup>2</sup>. Она оказалась равной 0,207–0,220%, лишь ненамного превышая растворимость кварца в воде, равную 0,217%. Китахара (Kitahara, 1960) установил растворимость кварца в растворах хлористого натрия концентрации 1, 3 и 7 вес.%, температурах до 500°C и давлениях почти до 700 бар. Полученные им данные помещены в табл. 1. К сожалению, Китахара не дает значений давления, а приводит цифры, отвечающие наполнению автоклава. Для пересчета их на величину существовавшего в опытах давления нами использованы определения Н.Ю. Икорниковой и В.М. Егорова (1968), полученные ими для растворов хлористого натрия и связывающие удельные объемы с давлением. Их данные по условиям опытов лишь близки к опытам Китахара. Нам пришлось прибегнуть к экстраполяциям, что не позволило сохранить необходимую точность.

Приведенные в табл. 1 данные, как мы видим, относятся к невысоким температурам, концентрациям раствора хлористого натрия и особенно давлениям.

Нами изучалась растворимость кремнезема в 20%-ном растворе хлористого натрия. Примененная методика отличается от используемой -

Растворимость кварца в растворах хлористого натрия  
по данным Китахара

T°, C	Концентрация NaCl 3%		Концентрация NaCl 7%	
	P, бар	растворимость кварца, вес. %	P, бар	растворимость кварца, %
420	328	0,094	-	-
	416	0,115	-	-
	520	0,165	-	-
440	-	-	248	0,135
	373	0,111	382	0,150
	506	0,132	618	0,163
460	426	0,130	268	0,162
	593	0,156	460	0,160
480	470	0,150	388	0,185
	681	0,180	540	0,210
500	525	0,173	308	0,210

другими авторами. Наши опыты проводились в золотых ампулах, защищающих растворы от загрязнения. Кремнезем в виде крупных кусков кварцевого стекла помещали в маленький, также золотой, тигелек, который неплотно закрывали золотой крышкой. По окончании опыта кремнезем был превращен в кристобаллит, подтвержденный рентгенограммой. Он распределился в пространстве между тигельком и внутренней поверхностью ампулы, покрытой тонкокристаллической пленкой. Растворение проводилось при T 600°C и P 1300 бар, продолжительность опыта 48 час. Два параллельных опыта показали растворимость кремнезема в этих условиях, равную 1,11 и 1,33%. Среднее арифметическое из этих цифр  $1,22 \pm 0,11\%$ , а отклонение от среднего значения составит 8,27 отн.%, что указывает на хорошую сходимость результатов.

Следует обратить внимание на то, что в растворах хлористого натрия растворимость кремнезема повышается. Сравнивая данные Китахара (см. табл. 1) с данными Кеннеди (Kennedy, 1950) по растворимости кварца в воде, получаем:

T°C	P, бар	Концентрация NaCl, %	Растворимость SiO <sub>2</sub> , %
500	525	3	0,173
		0	0,080
480	540	7	0,210
		0	0,097

В обоих случаях растворимость кремнезема в растворах хлористого натрия повысилась более чем в два раза. Сравнивая также наши данные с данными Андерсена и Бирнхэма (Anderson, Burnham, 1965), помещенными на фиг. 2, видим, что растворимость кремнезема при  $T\ 600^{\circ}\text{C}$  и  $P\ 1300$  бар в 20%-ном растворе хлористого натрия превышает растворимость кремнезема в воде почти в три раза.

Кварц и другие модификации кремнезема безотносительно от щелочности раствора представляют собой хорошо растворимые вещества, в то же время образующие в природе самостоятельные минералы, из которых главным является кварц. Кремнеземистые растворы, как показано выше, хорошо реагируют на три фактора миграции: температуру, давление и концентрацию щелочных хлоридов. Оставляя пока без рассмотрения вопрос об их реакционных способностях, можно сделать вывод о высоких миграционных способностях кремнеземистых растворов.

#### Действие воды и гидротермальных растворов на полевые шпаты

Полевые шпаты — большая группа минералов, отдельные представители которой входят в состав многих геологических образований.

Каждый из полевых шпатов характеризуется не только индивидуализированным составом, но и особым поведением при нагревании и отношении к растворам. Ограничивая объем настоящей статьи, мы не можем входить во все подробности поведения полевых шпатов, но все же должны отметить, что если для кварца не было каких-либо затруднений при определении растворимости, то в отношении полевых шпатов мы все время будем сталкиваться с законностью самого термина "растворимость" в применении к системе полевой шпат — гидротермальный раствор, поскольку при действии гидротермального раствора на полевой шпат в большинстве случаев наблюдается гидролиз молекулы последнего, а также смена катионов в нем. Уже с первых минут растворения система усложняется. Вероятно, в случае рассматриваемой системы необходимо отказаться от термина "растворимость" и говорить о переходе в раствор отдельных компонентов, составляющих тот или иной минерал из группы полевых шпатов. Сама группа заслуживает пристального внимания, поскольку переход в раствор отдельных элементов из ее минералов при всей сложности вопроса влияет не только на состав формирующихся гидротермальных растворов, но и на состав минералов, возникающих в результате его воздействия на вмещающие породы.

Как уже было сказано, все полевые шпаты разлагаются водой, иными словами, подвергаются гидролизу и в зависимости от температуры и давления образуют либо глинистые минералы, либо слюды. Контакт полевых шпатов с нагретым раствором солей приводит к ионообменным реакциям (Феодотьев, 1968; Виар, 1971), влияющим на состав гидротермального раствора.

Наблюдать действие гидротермального раствора на полевые шпаты в природе невозможно. Этот процесс можно лишь осуществить в экспе-

риментальных условиях и наблюдать за его ходом. К этому пути прибегали не один раз, но однозначные результаты в ряде случаев отсутствуют.

**Микроклин.** Нами были осуществлены опыты по изучению действия гидротермальных растворов на микролин, образования гидротермального раствора, а также замещения микроклина другими минералами (Феодотьев, 1962).

Был использован микроклин с Мамского месторождения. Из него выпиливали пластинки  $25 \times 10 \times 2,5$  мм. Их отполировывали. При  $T 300^\circ\text{C}$  и  $P 140 \text{ кг/см}^2$  в течение 160–240 час. в проточном автоклаве на приготовленные пластинки действовали раздельно водой, раствором гидроксида натрия, соляной кислотой. В результате получили растворы, содержащие компоненты микроклина, и пластинки, покрытые новообразованиями. Химический анализ микроклина приведен в табл. 2, составы полученные в течение опыта растворов – в табл. 3.

Обработка щелочным раствором длилась 168 час. Собрано 217 мл раствора. Его pH понизился с 11,8 до 11,3. Отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5,0 : 1$ . Следовательно, кремний и алюминий извлекались не стехиометрически – алюминия извлечено больше.

Рассчитывая количество микроклина, перешедшее в щелочной раствор (по алюминию как избыточному компоненту), учитывая также химический состав образца, получаем характеристику действия раствора на минерал: из полученных данных определяем толщину разрушенной пленки на его поверхности. Она оказалась равной 13 мк. Вес 1 см<sup>2</sup> этой пленки равен 3,3 мг.

Опыт по действию воды на микролин длился 216 час. В результате было получено 440 мл раствора. Вода, обладающая реакцией, близкой к нейтральной, выщелачивает из микроклина меньше по сравнению с предыдущим количества кремнезема. Следует отметить отсутствие в растворе глинозема, а также равное содержание калия и натрия. Отношение в данном случае следует вычислить между кремнеземом и щелочами:  $\text{SiO}_2 : (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 6,6 : 1$ .

Пересчет данных химического анализа раствора производим по кремнезему, принимая во внимание содержание калия и натрия раздельно.

В исходном микроклине содержание альбитовой молекулы согласно данным химического анализа, приведенного в табл. 2, составляет 18,6%. Произведя такой же пересчет для раствора, обнаруживаем иное соотношение альбита и микроклина: альбит – 60 мол.%, микроклин – 40 мол.%. Подтверждаются наблюдения предыдущих исследователей (Попов, 1962; Adams, 1968) о преимущественном растворении альбита по сравнению с микроклином и о его более высокой растворимости.

Расчеты показывают, что вода, так же как в предыдущем случае щелочной раствор, разрушает на поверхности микроклина пленку толщиной 13 мк.

Обработка пластинок микроклина слабым раствором соляной кислоты проводилась в течение 216 час. За это время было получено 420 мл раствора. По сравнению с исходным pH этого раствора повысился (см. табл. 3).  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 14,7 : 1 : 12,7$ . Как кремнезем, так и щелочи переходят в гидротермальный раствор более

Таблица 2

Химический состав микроклина Мамского месторождения

Компоненты	Вес, %	Пересчет на 100%	Мол. колич.	Отношение окислов		Теоретический состав, вес. %
SiO <sub>2</sub>	64,24	64,52	1073	6,06	5,53	64,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,76	19,84	194	1,09	1,00	18,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	-	-	-	-	-
MgO	То же	-	-	-	-	-
CaO	"То же"	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	2,04	2,05	33	1,00	0,92	-
K <sub>2</sub> O	13,53	13,59	144			
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,12	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,12	-	-	-	-	-
Сумма	99,81	100,00	-	-	-	100,0

Аналитик О.Г. Унанова.

Таблица 3

Химический состав растворов, полученных при воздействии воды и водных растворов на микроклин

Компоненты	0,01 н. NaOH pH = 11,8		Вода pH = 6,0		0,01 н. HCl pH = 1,75	
	мг/л	мол.колич.	мг/л	мол.колич.	мг/л	мол.колич.
SiO <sub>2</sub>	121	2004	65	1082	107	1788
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	405	Не обн.	-	12	121
K <sub>2</sub> O	Не опр.	-	6	64	80	843
Na <sub>2</sub> O	То же	-	6	97	43	693
pH (опред. по окончании опыта)	10,3		8,0		4,0	

Аналитик И.А. Терёшина.

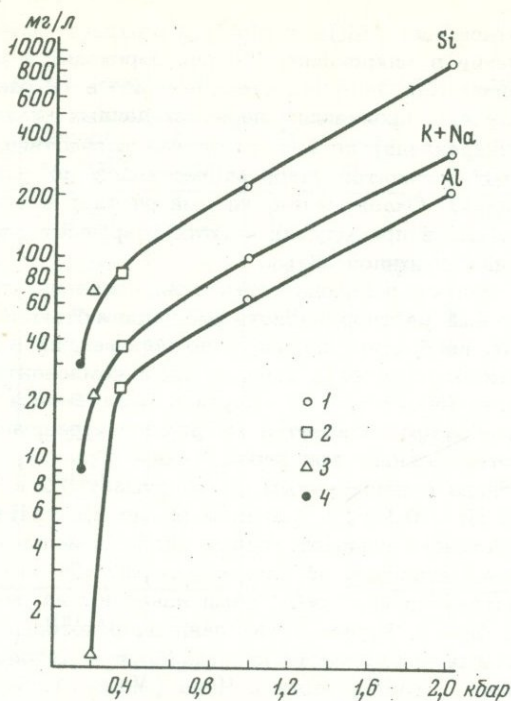
интенсивно. Отношение  $\text{SiO}_2$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превышает более чем в два раза их отношение в микроклине. Щелочи переходят в раствор в значительных количествах, нарушая стехиометрию в 12 раз. Как и в предыдущих случаях, производим пересчет данных химического анализа на молекулу микроклина; но в этом случае вследствие максимального выноса щелочных элементов такой расчет ведем по содержанию в растворе последних. Оказывается, кислый раствор в условиях, одинаковых с условиями в предыдущих опытах, разрушает пленку на поверхности микроклина толщиной 23 мк.

Описанный процесс перехода элементов, составляющих микроклин, в гидротермальный раствор назвать растворимостью нельзя по той причине, что он необратим: из частично перешедших в раствор, а в остальной части оставшихся в твердом виде компонентов в указанных условиях обратно микроклина не получить. Полученные цифры показывают главным образом количества микроклина, разрушаемые в контакте с гидротермальным раствором. Таким образом, 1 л гидротермального раствора с повышенным pH разрушает 0,2 г микроклина, с нейтральным pH - 0,1 г, а с низким pH до 0,7 г. Наиболее разрушительным действием обладает кислый гидротермальный раствор.

Многочисленные данные по переходу в раствор компонентов микроклина при действии на него воды нами нанесены на диаграмму, представленную на фиг. 3. Кроме наших данных, о которых шла речь выше, на этой диаграмме нашли место данные Мори и Хессельгессера (Morey, Hesselgesser, 1951); Мори и Чена (Morey, Chen, 1955), Мори и Фурнье (Morey, Fournier, 1955). Все они получены при различных давлениях и температурах. Результаты работы Мори и Хессельгессера, проведенной при 500°C, 1000 и 2000 бар, показали ясно выраженную зависимость от давления, что и побудило нас построить диаграмму (см. фиг. 3) в координатах концентрация - давление. Диаграмма дает согласующиеся результаты. Процесс действия воды на микроклин в области температур выше 300°C, вероятно в меньшей степени зависит от температуры, а в большей - от давления.

На приведенной диаграмме не нашли места результаты исследований А.А. Попова (1962) и Л.Н. Овчинникова и А.М. Мосоловича (1966). Обе работы выполнены в проточном автоклаве конструкции Хитарова-Лебедева с использованием микроклина в виде кусочков. Время каждого опыта ограничивалось 4 час (А.А. Попов) и 5 час. (Л.Н. Овчинников, А.М. Мосолович). По сравнению с исследованиями, результаты которых помещены на диаграмму (фиг. 3), где время опыта исчислялось сутками и десятками суток, его в указанных опытах было недостаточно для получения устойчивых результатов.

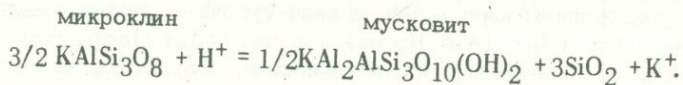
В табл. 4 приведены отношения атомных количеств Si, Al, (K+Na) в растворе, вычисленные из результатов разных авторов. Обращает на себя внимание (за некоторым исключением) избыток кремнезема в растворе, а при низких давлениях также и избыток щелочных элементов (Morey, Fournier, 1961). Стехиометрия нарушена. В результате гидролиза микроклина и возникновения корочек слюдистых образований, на минерале остается алюминий (Феодотьев, 1962; Morey, Chen, 1955).



Фиг. 3. Переход в раствор компонентов, составляющих микроклин, при высоких температурах и давлениях

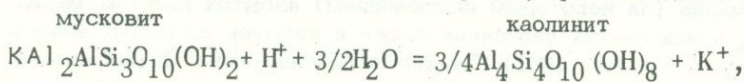
1 - по Мори и Хессельгессеру (500°C); 2 - по Мори и Чену (350°C); 3 - по Мори и Фурнье (300°C); 4 - по Феодотьеву (300°C)

В опытах Мори и Фурнье вода, действовавшая на микроклин, имела pH, равный 5,8; в наших опытах pH воды равнялся 6,0. В обоих случаях наблюдалась незначительная кислотность, достаточная, чтобы рассматривать среду кислой. В этом случае справедливо уравнение происходящей между микроклином и водой реакции (Hemley, 1959<sub>1</sub>):



Из приведенной реакции следует, что в раствор переходят кремний и калий, что мы и наблюдаем в экспериментах.

При достаточно глубоко прошедшем процессе гидролиза компоненты системы меняются: место микроклина занимает серицит (мусковит) и в зависимости от температуры гидролиз, протекая далее по реакции



приводит к образованию каолинитоподобного вещества. Эта последняя реакция протекает при более низких температурах. При температурах

Отношения атомных количеств элементов в растворе после действия воды на микроклин

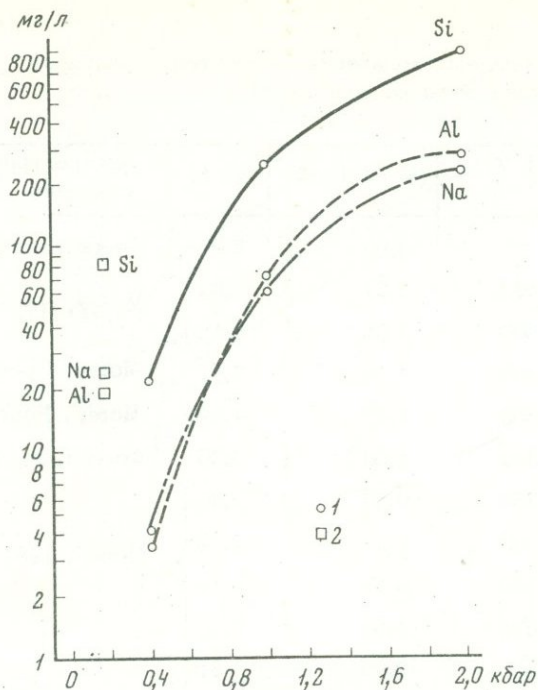
P, бар	T°, C	(K + Na) / Al	Si / Al	Литературный источник
—	—	1,00	3,00	Теоретические
2000	500	1,07	3,62	Morey, Hesselgesser, 1951
1000	500	1,05	3,43	
344	350	1,10	3,41	Morey, Chen, 1955
172	300	1,43	4,99	Morey, Fournier, 1961
137	300	1,00*	3,30	Феодотьев, 1962
294	350	0,53	2,90	Попов, 1962
294	500	0,21	2,12	
588	350	0,47	3,11	
588	500	1,51	7,20	
294	350	2,28	7,61	Овчинников, Мосалович, 1966
294	500	0,44	5,02	
686	350	2,55	8,16	
686	500	0,82	9,15	

\* Алюминий в растворе отсутствует. Рассчитано отношение Si:(K+Na).

выше 400°C она, в зависимости от кислотности раствора, либо не идет (равновесие микроклина, мусковита и гидротермального раствора) либо мусковит превращается в пиррофиллит [ $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ], т.е. образуется фаза, более бедная алюминием и водой (Hemley, 1959).

Во всех случаях система усложняется возникающими новообразованиями, становится неравновесной, но стремится к равновесию и упрощению.

**Альбит.** Переход в раствор кремния, алюминия и щелочных элементов из альбита мало отличается от такого же процесса для микроклина. Наиболее надежными оказались данные Мори, Хессельгессера (Morey, Hesselgesser, 1951) и Адамса (Adams, 1968) для давления выше 400 бар; для более низких — результаты Мори и Фурнье (Morey, Fournier, 1961). За исключением единичного определения Адамса при 700°C и 2 кбар они нанесены нами на диаграмму, составленную в тех же координатах, что и предыдущая (фиг. 4). На отдельной диа-



Фиг. 4. Переход в раствор кремния, алюминия и натрия из альбита при высоких температурах и давлениях

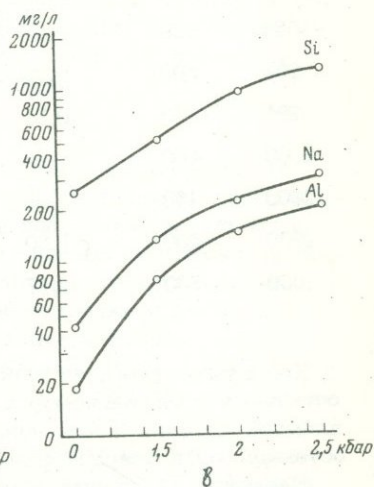
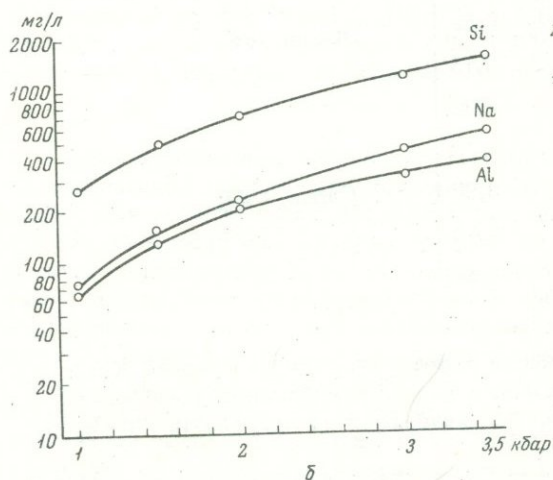
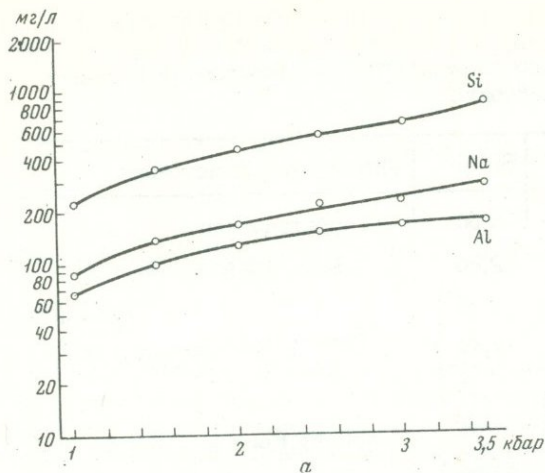
1 - по Мори и Хессельгессеру (500°C); 2 - по Мори и Фурнье (300°C)

грамме (фиг. 5) представлены данные Кюрри (Currie, 1968). Они менее надежны, но опыты этого исследователя доведены до Р 3,5 кбар.

Существенное отличие в ходе кривых наблюдается лишь при низких давлениях; переход в раствор химических элементов из альбита на этом участке диаграммы достаточно высок. С этим явлением связан минимум, расположенный близ критической точки воды. Точные данные о давлении и температуре в точке минимума отсутствуют.

При давлениях выше 1 кбар переход в раствор химических элементов, составляющих альбит, приобретает стехиометрический характер, что подтверждается данными Мори, Хессельгессера и Адамса. При давлениях ниже указанной величины, как и в случае микроклина, в больших количествах в раствор переходят кремний и натрий.

В табл. 5 приведены отношения атомных количеств элементов, составляющих альбит, обнаруженных в растворах после действия воды на этот минерал. Данные А.А. Попова (1962) относятся к опытам, протекавшим в течение 4 час. Они явно неравновесны - кремний перешел в раствор в очень больших количествах, натрий же - в очень



Фиг. 5. Переход в раствор кремния, алюминия и натрия из альбита при высоких температурах и давлениях до 3,5 кбар по Кюри  
 а - 400; б - 500; в - 600°C

малых. Вследствие этого результаты его исследований не помещены на диаграмму.

Опыты Кюри (фиг. 5) охватывают область давлений от 750 бар до 3,5 кбар и температур - от 400 до 600°C. Данные для температур 600°C мы не смогли использовать полностью, так как правильность определения алюминия вызывает сомнение. Результаты исследования Кюри менее закономерны по сравнению с цифрами, полученными Мори

Таблица 5

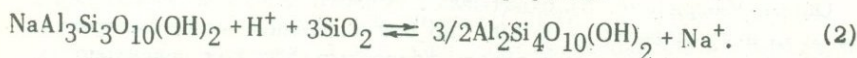
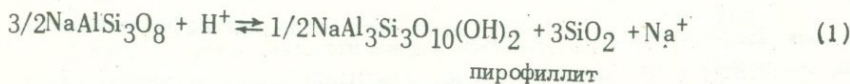
Отношения атомных количеств элементов к алюминию в растворе после действия воды на альбит

Р, бар	T°, C	Na/Al	Si/Al	Литературный источник
-	-	1,00	3,00	Теоретическое
2000	700	1,00	2,90	Adams, 1968
2000	500	1,02	3,10	Morey, Hesselgesser, 1951
1000	500	1,11	3,42	
400	500	1,15	7,33	
172	300	1,40	3,97	Morey, Fournier, 1961
588	500	0,44	28,29	Попов, 1962
588	350	0,58	5,59	
294	500	0,26	3,73	
294	350	0,61	6,30	
2000	400	1,64	3,75	Currie, 1968
2000	450	1,36	3,36	
2000	500	1,30	3,43	
2000	550	1,17	3,64	

и Хессельгессером, но в общем хорошо ложатся на кривую. Как и в остальных исследованиях, здесь в растворе наблюдается небольшой избыток кремния и щелочей. Это указывает на инертность алюминия, остающегося в твердой фазе.

Несмотря на то что альбит при высоких температурах и давлениях растворяется почти конгруэнтно, в ионизированной среде под влиянием протонов он подвергается гидролизу, как и большинство силикатов. Реакции гидролиза были рассмотрены Хемли с сотрудниками (Hemley, a.o., 1961). Эти реакции идут в два этапа и могут быть представлены уравнениями:

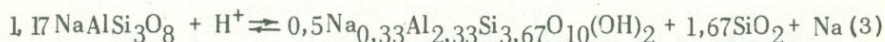
парагонит



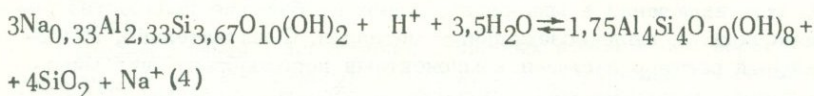
Реакции по обоим уравнениям идут при температурах порядка 450-500°C но при разной кислотности раствора.

Более низкая температура – порядка 350–300°C – обуславливает другую пару реакций, протекающих по уравнениям:

монтмориллонит



и каолинит



Незначительные отклонения от стехиометрии, обнаруживаемые в растворе, указывают на усложнение системы минерал – раствор. В связи с этим необходимо, учитывая это обстоятельство, более углубленно рассматривать вопросы формирования гидротермального раствора.

**Анортит.** По растворимости этого минерала есть лишь одна цифра, полученная Адамсом (Adams, 1968) при 700°C и 2000 бар. Растворимость по этим данным равняется  $0,09 \pm 0,03\%$ . Автор при этом указывает, что растворимость происходит конгруэнтно.

Мы рассмотрели растворимость трех основных минералов из группы полевых шпатов. Два последних – альбит и анортит – представляют собой крайние члены изоморфного ряда плагиоклазов. Альбит и анортит химически смешиваются во всех пропорциях. Оптически их изоморфизм подтверждается, но детальное рентгенографическое исследование, проведенное в несколько этапов в лабораториях университета в Кембридже, показало, что кристаллохимический изоморфизм не может быть распространен на весь ряд плагиоклазов. Коул, Серум и Тейлор (Cole, Sörum, Taylor, 1951) на основании рентгенограмм колебания, снятых с большого числа кристаллов плагиоклазов известного состава от почти чистого альбита до почти чистого анортита, пришли к выводу, что истинный кристаллохимический изоморфизм на каждом конце ряда плагиоклазов простирается лишь до 15% Ан и 15% Аб. В пределах между 30% и 72% Ан существует ряд со сверхструктурой. На участках же 15–30% Ан и 15–28% Аб отмечается неупорядоченная структура. Переход от структуры анортита к сверхструктуре не имеет резких границ и характеризуется смещением атомов Na и Ca, а также отражается на стабильности Si-Al тетраэдра (Sörum, 1953). Сказанное следует иметь в виду при рассмотрении растворимости плагиоклазов, хотя это и относится к будущему: о растворимости плагиоклазов промежуточного состава имеются лишь единичные данные, к тому же достаточно противоречивые. Вследствие этого раздел о плагиоклазах мы ограничиваем помещенными здесь данными.

## Обсуждение приведенных данных

Растворимость минералов, особенно породообразующих, имеет большое значение для процесса геохимической миграции элементов и в частности для процесса формирования гидротермального раствора.

Приведенные данные показывают, что растворимость силикатов даже в чистой воде при повышенных температурах и давлениях достаточно высока. Кроме того, гидротермальный раствор, как показывает изучение жидких включений в минералах, содержит большие количества солей щелочных и щелочноземельных металлов. Следовательно, гидротермальный раствор насыщен компонентами породообразующих минералов и солями, весьма концентрирован и обладает сложным составом. По существующим классификациям гидрогеологов-гидрогеохимиков гидротермальный раствор должен быть отнесен к соленым, а в некоторых случаях и к рассольным водам.

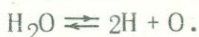
В таком гидротермальном растворе, имеющем характер флюида, наиболее легко растворим кварц. С увеличением давления его растворимость повышается и, например, при  $P = 9$  кбар и  $T = 600^\circ\text{C}$  составляет 1,8%. Получающийся раствор кремния совместно с  $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$  создает фон гидротермального раствора.

Присутствие в гидротермальном растворе хлористого натрия обуславливает повышенную растворимость кварца, а также и других минералов благодаря специфическому поведению этой соли при высоких температурах: она в условиях существования гидротермального раствора распадается по реакции



идушей в этом случае направо.

Вода в условиях гидротермального раствора также диссоциирует на водород и кислород по реакции



При наличии высокого давления диссоциация ничтожна, так же незначителен и гидролитический распад хлористого натрия; но продукты реакции все время выходят из нее: водород восстанавливает некоторые ионы, другие компоненты реакций входят в комплекс с присутствующими элементами. Благодаря этому обе реакции все время протекают в одном направлении, в результате чего, например, и возникает повышение кислотности раствора, отмечаемое исследователями. Оно наблюдается всегда при одновременном присутствии в растворе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{NaCl}$ .

Распад и выход в раствор ионов, составляющих полевых шпаты, не одинаковы. Наиболее подвержен действию гидротерм альбит, меньше — микроклин; очень слабо реагирует на действие гидротермального раствора анортит. При одновременном присутствии полевых шпатов в контакте с гидротермальным раствором должен проявляться гомоионный эффект — эффект действия одинакового иона. Особенно он должен быть существен в присутствии раствора, содержащего кремний. В этом слу-

чае следует ожидать понижения выхода в раствор кремния из полевых шпатов или выпадения его из раствора в виде одной из форм кремнезема.

Весьма существенно появление эффекта ионного обмена между раствором, полевыми шпатами и продуктами их распада: в зависимости от концентрации в растворе ионов натрия и калия полевые шпаты, находящиеся в составе горной породы, вмещающей раствор, подвергнутся или альбитизации или микроклинизации. Одновременно будет меняться и концентрация (активность) иона щелочного металла в растворе.

Недостаточная концентрация щелочных ионов в растворе, а также изменение его кислотности могут привести к процессам гидролиза — мусковитизации или парагонитизации, что еще больше усложнит формирование гидротермального раствора.

Пока нам не удается количественно рассмотреть влияние процессов ионного обмена и гидролиза на формирование гидротермального раствора. Данные процессы постепенно завоевывают признание геологов (см. например, Афанасьев, 1971) и находятся в стадии накопления фактического материала. Это обстоятельство заставляет нас рассмотреть формирование раствора ограничить приведенными данными, но и то, что суммировано, вероятно, представляет для геологии достаточный интерес.

Таким образом, гидротермальный раствор в основном формируется за счет породообразующих минералов и насыщенных элементами, их составляющими. Можно предположить, что и рудообразующие элементы, хотя бы в некоторой доле, попадают в гидротермы из вмещающих горных пород, в которых они циркулируют. Это тема отдельная и должна быть рассмотрена особо.

## Литература

Афанасьев Г.Д. О парагонитовых кристаллических сланцах р. Даут (Северный Кавказ). — В сб. "Идеи академика Д.С.Белянкина в области петрографии и минералогии и дальнейшее их развитие". Изд-во "Наука", 1971.

Виар Ж. Диффузия и обмен химических элементов в полевых шпатах. Изд-во "Наука", 1971.

Икорникова Н.Ю., Егоров В.М. Экспериментальные PIFC диаграммы водных растворов хлоридов Li, Na, K, Cs. — В сб. "Гидротермальный синтез кристаллов". Изд-во "Наука", 1968.

Меннерт К. Мигматиты и происхождение гранитов. Изд-во "Мир", 1971.

Овчинников Л.Н., Мосолович А.М. Взаимодействие воды с калиевым полевым шпатом и биотитом в критической области. — В сб. "Исследование природного и технического минералообразования". Изд-во "Наука", 1966.

Попов А.А. К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях. - В сб. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов". Изд-во АН СССР, 1962.

Феодотьев К.М. Изменение микроклина под воздействием гидротермального раствора. - В сб. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов". Изд-во АН СССР, 1962.

Феодотьев К.М. Экспериментальное изучение процессов, происходящих в полевых шпатах при действии на них гидротем. - Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 8.

Хитаров Н.И. Четырехсотградусная изотерма системы  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в пределах давлений до  $4000 \text{ кг/см}^2$ . - Геохимия, 1956, № 1.

Adams J. B. Differential solution of plagioclase in supercritical water. - Amer. Min., 1968, 53, No 9- 10.

Anderson G. M., Burnham C. W. The solubility of quartz in supercritical water. - Amer. J. Sci., 1965, 263, No 6.

Bowen N. L. Experiment as an aid to the understanding of the natural world. - Proc. Acad. Nat. Sci. Philad., 1954, 106.

Cole W. F., Sörum H., Taylor W. H. The structures of the plagioclase feldspars. I. - Acta Cryst., 1951, 4. Русск.перев. в сб. "Полевые шпаты", 2, ИЛ, 1965.

Currie K. L. On the solubility of albite in supercritical water in the range  $400$  to  $600^\circ\text{C}$  and  $750$  to  $3500$  bars. - Amer. J. Sci., 1968, 266, No 5.

Hemley J. J. 1. Hydrolysis of K-feldspar and mica at elevated temperatures and pressures. - J. Phys. Chem., 1959, 63, No 2.

Hemley J. J. 2. Some mineralogical equilibria in system  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . - Amer. J. Sci., 1959, 257, No 4.

Hemley J. J., Meyer Ch., Richter D. H. Some alteration reactions in the system  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . - U.S. Geol. Surv., Prof. Pap. 424D, 1961.

Kennedy G. C. The hydrothermal solubility of silica. - Econ. Geol., 1944, 39, No 1.

Kennedy G. C. A portion of the system silica-water. - Econ. Geol., 1950, 45, No 7.

Kitahara S. The solubility of quartz in the aqueous sodium chloride solution at high temperatures and high pressures. - Rev. Phys. Chem. Japan., 1960, 30, No 2.

Luth W. C., Jahns R. H., Tuttle O. F. The granite system at pressure of 4 to 10. kilobars. - J. Geoph. Res., 1964, 69.

Morey G. W., Chen W. T. The action of hot water on some feldspars. - Amer. Min., 1955, 40, No 11-12.

Morey G. W., Fournier R. O. The decomposition of microcline, albite and nepheline on hot water. - Amer. Min., 1961, 46, No 5-6.

Morey G. W., Hesselgesser J. M. The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. - Econ. Geol., 1951, 46, No 8.

Русск. перев. в сб. "Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования". ИЛ, 1954.

Sörum H. The structures of the plagioclase feldspars. II. - Acta Cryst. 1953, 6.

Русск. перев. в сб. "Полевые шпаты", 2, ИЛ, 1956

Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . - Geol. Soc. Amer., Mémoir 74, 1958.

Weill D.F., Fyfe W.S. The solubility of quartz in  $\text{H}_2\text{O}$  in the range 1000-4000 bars and 400-500 C. - Geochim. et Cosmoch. Acta, 1964, 28, No 8.

Wyart H., Sabatier G. Nouvelles mesures de la solubilité du quartz, de tridymite et de la cristobalite dans l'eau sous pression au-dessus de température critique. - Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1955, 240, N 19.

ИСТОРИЗМ В ГЕОХИМИИ В СВЕТЕ ДАННЫХ ПО ИЗОТОПНОМУ  
СОСТАВУ СЕРЫ

В.И.Виноградов

В последние годы своей жизни А.А.Сауков с особенной увлеченностью работал над проблемами историзма в геохимии. В ходе геологической истории изменяются как количественные соотношения некоторых элементов, так и условия их миграции. Количественные изменения происходят за счет радиоактивного распада, диссоциации легких элементов и поступления на Землю космического вещества. Миграционные свойства элементов определяются соотношением внутренних факторов миграции. Если внутренние факторы можно считать неизменными в ходе геологической истории, то внешние факторы миграции изменяются.

Наиболее существенные изменения в геохимии многих элементов произошли с появлением биосферы и кислородной атмосферы Земли. Следующий серьезный этап исторической геохимии связан с развитием самой биосферы и появлением на Земле разумной жизни. Слова "разумная жизнь" не всегда кажутся удачными при характеристике деятельности человека, но масштабы этой деятельности столь грандиозны и продолжают нарастать такими темпами, что судьба многих элементов в значительной степени определяется ею. В целом, однако, природные системы отличаются чрезвычайной консервативностью, и в течение больших отрезков геологического времени внешние факторы миграции элементов могут оставаться практически неизменными.

Так, например, у нас нет оснований думать, что в течение фанерозойского времени химический состав атмосферы и океанических вод направленно изменялся. Скорее всего, он подвергался лишь незначительным изменениям, все время оставаясь близким к какому-то среднему значению. Но если система, подобная океану или атмосфере, находящаяся в сложном динамическом круговороте, сохраняет свои основные черты в течение по крайней мере 600 млн. лет, то, по-видимому, срок этот далеко не предельный. К сожалению, докембрийская история геохимического поведения элементов в значительной мере скрыта от нас процессами интенсивного метаморфизма древних пород. Тем не менее следы примитивной жизни обнаруживаются в породах с возрастом более 2 млрд. лет, а попытки реконструировать условия осадкообразования в древнем докембрии приводят некоторых исследователей к выводам об их принципиальном сходстве с условиями осадкообразования в фанерозое. Другие авторы обращают внимание на то, что среди докембрийских пород очень мало карбонатов и практически отсутствуют отложения солей, что яв-

ляется, на их взгляд, следствием высокой концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере и малой солености воды океанов в докембрии.

Вопрос о ранних этапах геологического развития Земли, о времени возникновения биосферы, эволюции атмосферы и гидросферы и времени становления их режима столь же интересен, сколь и сложен. Чтобы перевести споры по этим вопросам на более твердую почву фактов, следовало искать и использовать новые методы геохимических исследований. Представлялось, что одним из таких методов является метод изучения изотопного состава серы. Использование его позволяет получить некоторые фундаментальные данные, касающиеся древнейших периодов жизни Земли.

В 1959 г. автор под руководством А.А. Саукова начал работать по теме "Геохимия изотопов серы". В то время в отделе геохимии Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР (ИГЕМ) имелся один из первых советских масс-спектрометров - МС-1, который и был передан в наше распоряжение. В 1962 г. на этом приборе были проведены первые измерения изотопного состава серы. В начале основное внимание решено было уделить изучению изотопного состава вулканической серы. Ведь до сих пор широко распространено мнение, что при вулканических извержениях к земной поверхности из недр мантии выносятся огромное количество летучих, в том числе серы. Это значит, что количество серы, хлора,  $\text{CO}_2$  в земной коре должны непрерывно возрастать во времени, что равнозначно увеличению солености океанической воды. Однако в действительности признаки непрерывного возрастания солености океанов пока отсутствуют. Это заставляло думать, что не весь материал вулканических извержений имеет глубинное происхождение. Часть летучих, по-видимому, вовлекается в вулканический процесс в пределах земной коры. В надежде получить ответ на поставленный вопрос и были предприняты работы в области активного вулканизма на Камчатке и Курильских островах. Первые результаты исследования неоднократно обсуждались с А.А. Сауковым.

В последующие годы расширившиеся аналитические возможности позволили увеличить круг изучаемых объектов. В настоящем сообщении будут изложены некоторые результаты этих работ, в той или иной степени связанные с проблемой историзма в геохимии, которой А.А. Сауков придавал столь большое значение. Не все выводы из этих работ были бы, по-видимому, безоговорочно приняты А.А. Сауковым, но он отличался, однако, поразительным умением оценивать степень значимости добываемых фактов и с удивительным вниманием и терпимостью относился к чужим взглядам и мнениям, даже в том случае, если и не разделял их.

## Введение

При анализах изотопного состава серы обычно определяется изменение относительной концентрации изотопа  $\text{S}^{34}$  в образце по сравнению со стандартом. Результаты анализов принято выражать в значениях  $\delta \text{S}^{34}$ , ‰. В качестве стандарта используют серу метеоритного трои-

лита. Абсолютное значение отношения  $S^{32}/S^{34}$  метеоритной серы 22,220. Относительная концентрация тяжелого изотопа в ней принимается за 1000‰ (100%). Если в исследуемом образце эта концентрация (А) выше 1000, то говорят об утяжелении образца на величину  $\delta S^{34} = A - 1000$ . Для таких образцов значения  $\delta S^{34}$  положительны. Наоборот, если относительная концентрация тяжелого изотопа в образце (А) меньше, чем в стандарте, то говорят об облегчении серы в образце. Для облегченных образцов значения  $\delta S^{34}$  отрицательны.

Использование метеоритной серы в качестве эталона оправдывается тем, что изотопный состав ее в разных метеоритах оказывается практически одинаковым; следовательно, можно предполагать, что он отражает состав серы космического вещества солнечной системы в целом. Тогда средний изотопный состав серы Земли должен соответствовать составу метеоритной серы. Известные данные по земным образцам не противоречат такому предположению.

Значения  $\delta S^{34}$ , обнаруженные к настоящему времени среди природных образцов, занимают непрерывный интервал примерно от +110 до -60‰. Таким образом, общий диапазон колебаний изотопного состава серы достигает 17‰.

Если учесть, что точность измерений вариаций в изотопном составе серы составляет 0,5-0,1‰, то можно считать, что величина эта оказывается чрезвычайно большой.

Основной причиной изотопного фракционирования серы является перераспределение ее изотопов между окисленными и восстановленными соединениями. Существуют различные механизмы такого перераспределения. Следствием же этого процесса оказывается относительное обогащение окисленных соединений тяжелым изотопом серы, а восстановленных - легким. Все многообразие наблюдаемых значений  $\delta S^{34}$  в конечном счете обусловлено существованием разных валентных форм серы. В настоящее время не известны природные процессы, которые сопровождалась бы существенным изотопным фракционированием серы, если в процессе участвуют соединения серы одной валентности. Так, например, в сульфидных системах даже в самых благоприятных условиях различие в изотопном составе серы разных сульфидных фаз не превышает нескольких промилей.

В метеоритном веществе сера находится в абсолютно восстановленной форме. Находки следовых количеств окисленных соединений серы в метеоритах, скорее всего, связаны с окислением части серы в земных условиях. Полагая, что космическое вещество, из которого сформировалась наша планета, родственно метеоритному, можно считать, что на начальных этапах развития Земли изотопный состав серы в любой ее точке был одинаков. В этом отношении весьма любопытны данные, полученные при изучении лунного вещества (Kaplan *а.о.*, 1970). Оказалось, что сера в поверхностном лунном веществе имеет разный изотопный состав: от 0 до +8‰. Казалось бы, этот факт противоречит сделанному заключению. В действительности такого противоречия нет. В лунных образцах отмечена четкая корреляция изотопного состава серы со степенью дисперсности лунного вещества. В массивных обломках сера имеет изотопный состав, близкий к нулевому, а в лунной пыли

оказывается наиболее утяжеленной. Естественно предположить, что связь эта причинна. Авторы считают, что при дроблении лунных пород часть вещества испарялась и терялась в космическом пространстве. Скорость испарения и потери легких изотопов была несколько выше, чем тяжелых. Естественно, что эффект этот проявляется только на поверхности большого космического тела и при условии длительности экспозиции пород, т.е. при многократном воздействии на породы факторов дробления. Лунные образцы, взятые с самой поверхности, обнаруживают возраст, близкий к возрасту существования Земли как планеты. Очевидно, на Земле подобный эффект утяжеления первичной серы проявиться не мог.

Мы должны полагать, следовательно, что фракционирование изотопов серы началось с определенного момента геологической истории Земли. Момент этот должен совпадать с начальным моментом формирования кислородной атмосферы, который в свою очередь, связан с развитием биосферы или несколько запаздывает относительно него. Таким образом, изучение изотопного состава серы дает принципиально новый подход к выяснению некоторых важных сторон исторической геохимии. А.А. Сауков не раз обращал наше внимание на то, что сама по себе сера как элемент является важным индикатором становления кислородной атмосферы. Он писал: "Другим ярким примером, иллюстрирующим роль свободного кислорода в атмосфере Земли, может служить поведение серы. Пока на Земле не было свободного кислорода, очевидно, не могли образоваться и сульфаты; поэтому в отличие от более поздних геологических этапов древнейшая гидросфера была практически лишена сульфатов. Этой причиной естественнее всего можно объяснить тот давно установленный литологами факт, что месторождения сульфатов — гипса, барита и др. — не известны в древнейших отложениях и впервые появляются лишь в конце докембрия" (Сауков, 1963, стр. 57). Сульфаты, однако, могут легко удаляться из разреза в ходе метаморфизма пород и отсутствие их в древних метаморфических толщах не может само по себе свидетельствовать о бескислородности атмосферы и бессульфатности океанических вод в докембрии.

Изучение изотопного состава серы древних образований может дать дополнительную информацию о времени становления кислородной атмосферы Земли.

#### Изотопный состав серы океанического сульфата и его геохимическое значение

Уже в самой первой работе, посвященной изучению изотопного состава серы природных объектов, А.В. Трофимов (1949) обнаружил большую разницу в составе серы метеоритов и океанического сульфата. Вызывает удивление точность, с которой ему удалось выполнить свои первые измерения. В трудные послевоенные годы проведение подобной экспериментальной работы было равнозначно подвигу. Цифра, установленная А.В. Трофимовым для изотопного состава серы океанического

сульфата ( $S^{32}/S^{34} = 21,74$ ), практически не отличается от принимаемой сегодня (21,76). Впоследствии серу океанического сульфата изучали многие исследователи. Было установлено, что ее изотопный состав отличается удивительным постоянством. С какой бы глубины и в какой бы точке Мирового океана ни была взята проба, состав сульфатной серы в ней всегда лежит в узких пределах: около  $+20\%$ . Таким образом, океаническая сера оказывается значительно обогащенной тяжелым изотопом по сравнению с серой метеоритного троилита.

Причина отмеченного утяжеления в настоящее время совершенно ясна. Обогащение океанического сульфата тяжелым изотопом серы обусловлено процессами бактериальной сульфатредукции. Скорость реакции легких ионов  $S^{32}O_4^{2-}$  несколько выше, чем тяжелых  $S^{34}O_4^{2-}$ . В результате в ходе сульфатредукции сероводород обогащается легким изотопом  $S^{32}$ , а в сульфатном остатке накапливается тяжелый изотоп  $S^{34}$ .

Восстановление сульфатов постоянно идет в донных илах морей и в осадках континентального склона и шельфа океанов, в приливно-отливных зонах и в толще самих океанических вод на участках массовой гибели планктона. Общий геохимический эффект процесса бактериальной сульфатредукции совершенно поразителен. Ведь океаническая вода и растворенные в ней соли находятся в постоянном круговороте. Так, реки ежегодно выносятся в Мировой океан около  $330 \cdot 10^6$  т  $SO_4^{2-}$  (по Кларку).

Это значит, что полный обмен океанического сульфата происходит примерно за 10 млн. лет. Средний изотопный состав сульфатной серы пресных вод не подсчитан. Наиболее систематичные сведения по составу серы речных сульфатов получены для рек Европейской части СССР в Новочеркасском гидрохимическом институте Н.В.Веселовским и А.Л.Рабиновичем с соавторами. Судя по их данным, а также по разрозненным данным других авторов, средний изотопный состав серы речных сульфатов близок к величине  $\delta S^{34} = 5\%$ . Таким образом, вся сера речного стока, поступая в океан, проходит цикл сульфатредукции.

Ежесуточно бактерии перерабатывают около 1 млн. т  $SO_4^{2-}$ , продуцируя при этом 300–350 т  $H_2S$ . Эти огромные количества сероводорода обычно не попадают в поле нашего зрения. Часть его не покидает толщи илов, образуя в них сульфиды железа, другая часть снова окисляется в толще воды и, наконец, часть  $H_2S$  поступает в атмосферу, где снова вовлекается в круговорот. Иногда все же продуцирование сероводорода приобретает катастрофический характер. Один из таких случаев образно описал Батлин (Butlin, 1953). В районе г. Свакопмунд на юго-западном побережье Африки в прибрежной зоне накапливается большое количество ила. Каждые 5 лет полоса ила в 25 миль шириной и в 200 миль длиной, лежащего на сложенном гипсом морском дне, дает огромные массы сероводорода, который проникает на 25 миль (40 км) в глубь страны. Одна газета без излишнего преувеличения писала, что Атмосфера подобна лондонскому туману, металлические сооружения чернеют, уличные часы зарастают налетом, масса рыбы покрывает береговую отмель, акулы входят в зону прилива, задыхаясь

в спокойной воде. Последнее извержение сероводорода 1951 г. продолжалось несколько месяцев.

Накопление избытка тяжелой серы в океаническом сульфате должно сопровождаться соответствующим накоплением легкой сульфидной серы. Действительно, сероводород и сульфиды железа в илистых осадках обогащены обычно легким изотопом серы. Средняя величина этого обогащения в современных илах составляет 20‰. В целом, однако, сера осадочных сульфидов отличается крайним непостоянством состава. Даже смежные образцы сульфидов часто оказываются резко различными по составу серы. Объясняется это тем, что степень изотопного фракционирования при восстановлении сульфатов определяется рядом факторов, непостоянных во времени и пространстве; к ним относятся обмен иловой и придонной воды, скорость реакции, которая в свою очередь зависит от количества и качества органического вещества в илистом осадке, сопряженности процессов окисления – восстановления и т.д. В то же время за счет быстрого перемешивания океанических вод изотопный состав сульфатной серы усредняется и значение  $\delta S^{34} = +20‰$  является суммарным результатом бесчисленного множества единичных актов сульфатредукции. Величина эта должна отражать, следовательно, работу сложной природной динамической системы и чутко реагировать на изменение отдельных ее параметров. Одними из важнейших среди них являются скорость и масштабы биогенной редукции сульфатов, которые в свою очередь определяются такой важной планетарной величиной, как суммарное количество живого вещества на планете. Любое значительное изменение в количестве биогенной массы на Земле должно быть отражено в интенсивности биогенных процессов, в частности процесса сульфатредукции в океанах, что в свою очередь приведет к быстрому изменению изотопного состава серы океанического сульфата. Другой важной величиной, которая определяет динамическое равновесие в круговороте изотопов серы, является содержание сульфат-иона в составе океанической воды. Очевидно, содержание одного из важных компонентов солевого состава океанической воды не может не быть связано с ее общей соленостью. Изменение общей солености океанической воды должно отразиться и на изотопном составе серы океанического сульфата. Вот почему чрезвычайно интересно попытаться установить колебания изотопного состава серы океанического сульфата в геологическом времени.

Изотопный состав серы эвапоритов как показатель неизменности солевого состава океана

Сведения об изотопном составе серы древних океанов можно получить, изучая состав серы эвапоритов. Многочисленными работами показано, что кристаллизация сульфата при упаривании морской воды приводит лишь к незначительному сдвигу в изотопных отношениях серы. Тод и Монстер (Thode, Monster, 1965), на основании теоретических расчетов и экспериментальных данных установили, что коэффициент изотопного

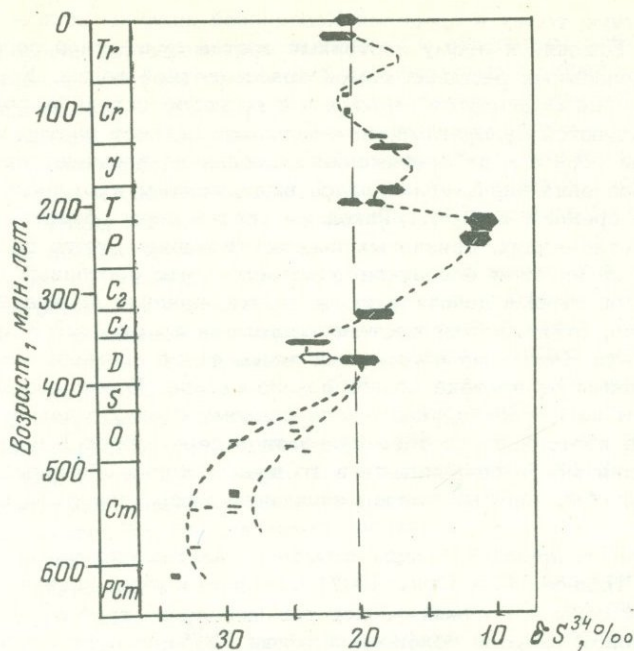
фракционирования при кристаллизации сульфатов 1,0016. Это значит, что состав серы гипса, кристаллизующегося из раствора, может утяжелиться по отношению к составу серы растворенного сульфата примерно на 1,6%. Авторы считают, что даже это незначительное утяжеление вряд ли может реализоваться в природной обстановке.

Холсер и Каплан (Holser, Kaplan, 1966) поставили серию специальных экспериментов по упариванию морской воды вплоть до состояния садки галита. В ходе экспериментов не было обнаружено существенного изменения в изотопном составе серы рапы на различных стадиях упаривания. Сера гипса обычно несколько утяжеляется по сравнению с сульфатной серой равновесного с гипсом рассола. Это утяжеление, однако, совершенно ничтожно ( $< 1\%$ ) и не должно приниматься во внимание. В этой же работе суммированы данные по составу в кристаллах гипса, осаждающихся в современных лагунах. Во всех случаях состав серы гипса почти в точности соответствовал изотопному составу сульфатной серы в воде лагуны. Имеющиеся данные позволяют утверждать, что при садке гипса в усыхающем бассейне изотопный состав серы гипса отвечает составу серы в воде бассейна. Именно это обстоятельство и послужило толчком к изучению состава серы эвапоритов.

Впервые в 1959 г. Олт и Калп (1961) обнаружили существенные вариации в изотопном составе серы гипсоносных отложений разного возраста. Наиболее легкий сульфат оказался в отложениях пермского моря, наиболее тяжелый — в отложениях девона и силура. Позже Тод и Монстер (1964) детально изучили изотопный состав серы эвапоритов в зависимости от их возраста. На основании массовых измерений авторы построили кривую изменения изотопного состава сульфатной серы древних океанов. Пределы колебаний оказались довольно большими: от минимального значения  $+10\%$  в пермское время до максимального  $+30\%$  — в кембрийское. Дальнейшая детализация характера изменения во времени изотопного состава серы древних эвапоритов была выполнена Нильсеном (Nielsen, 1966), Холсером и Капланом (Holser, Kaplan, 1966), а также Н.А. Еременко и Р.Г. Панкиной (1971).

На фиг. 1 приведена диаграмма изменения изотопного состава серы сульфатов эвапоритов, заимствованная из работы Нильсена. Из диаграммы хорошо видно, что изотопный состав серы древних эвапоритов колеблется в некоторых пределах относительно значения  $\delta S^{34} +20\%$ , соответствующего значению состава сульфатной серы современных океанов. Наиболее легкая сера (около  $+10\%$ ) обнаруживается в пермских эвапоритах, а наиболее тяжелая ( $+25 - +30\%$ ) — в кембрийских. Значит ли это, что подобные изменения были присущи изотопному составу сульфатной серы древних океанов? Другими словами, отражает ли изотопный состав серы эвапоритов состав серы океанического сульфата соответствующего времени? До сих пор большинство исследователей отвечало на этот вопрос положительно, не приводя каких либо обоснований.

Между тем обоснования были бы необходимы. Ведь солеродные бассейны характеризуются химическим составом, отличным от состава океанической воды. Вполне вероятно, что в замкнутых бассейнах нарушается нормальный для океанов динамический режим поступления материковой серы и ее восстановления, что может привести к смещению



Фиг. 1. Зависимость изотопного состава сульфатной серы эвапоритов от возраста пород (Nielsen, 1966)

изотопного состава сульфатной серы солеродного бассейна. В некоторых случаях во внутренние бассейны замкнутого или полузамкнутого типа может выноситься реками большое количество легкой материковой серы и в результате не весь сульфат, поступающий с поверхностными водами в солеродный бассейн, успеет пройти через стадию биогенной редукции и окажется легче по изотопному составу серы, чем нормальный океанический сульфат. Поэтому равенство изотопного состава серы солеродных бассейнов и открытого океана в некоторых случаях будет, по-видимому, нарушаться. Но поскольку в литературе распространено прямо противоположное мнение, нам придется привести дополнительные материалы в защиту этого, хотя и очевидного, утверждения.

Очень показателен пример Каспийского моря. Сульфатная сера в нем значительно легче по изотопному составу (+10‰), чем сера открытых морей. Это значит, что круговорот серы в Каспии характеризуется своей динамикой, отличной от динамики круговорота океанической серы. Отличие может быть связано с пониженной биогенной активностью и с интенсивным выносом в Каспий легкого материкового сульфата такими крупными реками, как Волга, Урал, Терек и Кура. Подобное облегчение изотопного состава серы было характерно для древнего Пракаспия. Так, ангидриты из третичной соленосной толщи долины р. Раздан характеризуются изотопным составом серы (+8) – (+13)‰. Примерно такой же состав серы обнаружен в ангидрите из палеогеновых глин, подстилающих

красноцветную толщу в пределах Каспийской впадины вблизи побережья Челекена. Близкий к этому изотопный состав сульфатной серы обнаружен и в подземных рассолах самой красноцветной толщи. Красноцветные отложения отличаются повышенной гипсоносностью, и подземные воды насыщаются сульфатами, по-видимому, за счет растворения гипсов. Таким образом, на протяжении длительного времени сера описываемого бассейна характеризовалась выдержанным изотопным составом, близким в среднем к +10‰. Такой же состав серы обнаружен и в соленосных отложениях, связанных с существованием этого бассейна.

Можно ли на этом основании утверждать, что изотопный состав океанической серы в дочетвертичное время, начиная по крайней мере с палеогена, отличался от состава современного океана? Конечно, нет. Ведь бассейн Каспия на протяжении всего этого времени оставался изолированным от притока вод Мирового океана. В его солевом питании значительная роль принадлежала речному стоку, с чем и связано облегчение изотопного состава сульфатной серы морской воды. Подобная ситуация могла сохраняться в то время, когда обширный понтско-каспийский бассейн был связан с океаном узким проливом в западной части.

Известны и другие примеры аномально легких сульфатов третичного возраста. Нильсен (Nielsen, 1967) детально изучил изотопный состав сульфатной серы третичных эвапоритов Рейнского грабена. В более чем 1000-метровом разрезе соленосной толщи  $\delta S^{34}$  сульфатной серы испытывает ритмические колебания от +20 до +16‰. В той части разреза, которая коррелируется с горизонтом калийных солей, изотопный состав сульфатной серы снижается до 9–12‰, причем эта зона облегченных сульфатов превышает 100 м по мощности и прослежена вдоль Рейнского грабена на 250 км. Пытаясь объяснить появление этих легких сульфатов, Нильсен рассматривает несколько вариантов, из которых наиболее вероятным ему представляется следующий. Легкая сера выносилась в олигоценовый бассейн Рейнского грабена с подземными водами, которые растворяли и переносили пермские сульфаты цехштейна. Ближайшее поле пермских эвапоритов располагается примерно в 100 км к север-северо-западу от северного окончания грабена и примерно в 350 км от его южного края, где сосредоточены запасы калийных солей. Таким образом, предположение, что олигоценовые ангидриты Рейнского грабена с легким составом сульфатной серы являются переотложенными сульфатами пермских эвапоритов, вряд ли правомерно. Противоречит оно и общим литолого-фациальным особенностям эвапоритовой толщи. К такой концепции привела автора уверенность в том, что изотопный состав сульфатной серы эвапоритов непременно должен отражать состав океанической серы, который в третичное время не отличался от современного.

Пример третичных эвапоритов был выбран не случайно. Именно в это время на Земле отмечалась серьезная перестройка палеогеографической обстановки, повсеместное воздымание суши и сокращение площадей морских бассейнов; именно в это время возникали благоприятные условия для образования замкнутых солеродных бассейнов, в питании которых важную роль играет континентальный сток; именно в

это время могли формироваться эвапориты с изотопным составом серы, отличным от состава сульфатной серы открытых морей и океанов.

В геологической истории был еще один период — пермский, который отличался резким преобладанием континентального режима осадконакопления. Пермские эвапориты повсеместно характеризуются аномально легким изотопным составом серы. Вряд ли это является достаточным основанием, чтобы считать, что сульфатная сера пермского океана имела столь же легкий изотопный состав.

Итак, одна из вероятных причин образования эвапоритов с более легким изотопным составом серы по сравнению с сульфатной серой открытых морей и океанов заключается в условиях солевого питания соленодных бассейнов. В глубоких внутриконтинентальных бассейнах, когда связь их с открытым морем была затруднена, ощутимая доля сульфатной серы могла поступать с суши, что и отразилось на изотопном составе серы. В планетарном масштабе такие условия могли возникать только в отдельные периоды геологической истории, которые характеризовались общим сокращением площади морей и преобладанием континентального режима осадконакопления.

В природной обстановке существуют также и широко проявляются условия, приводящие к утяжелению сульфатной серы эвапоритов. Связаны они с послеседиментационным (эпигенетическим) восстановлением сульфатов. В геологическом разрезе сульфаты не остаются пассивными. На контакте с органическим веществом они подвергаются интенсивному восстановлению. Процесс этот проявлен в природе чрезвычайно широко. Огромные скопления сероводородных вод, самородной серы, региональное развитие сероводородсодержащих известняков обязаны своим происхождением этому процессу. В ходе восстановления сульфатов вследствие разницы в скоростях реакции легкого и тяжелого изотопов серы в сульфатном остатке накапливается избыток тяжелого изотопа  $S^{34}$ . Теоретически при восстановлении конечного количества сульфата можно получить сколько угодно высокую степень обогащения сульфатного остатка тяжелым изотопом. Однако в природе действуют факторы, ограничивающие это разделение. Обычно обогащение не превышает нескольких процентов, достигая в предельных случаях 10%. При нормальном коэффициенте изотопного фракционирования (отношение скоростей реакции легкого и тяжелого изотопов) 1,025, утяжеление серы сульфатного остатка на 50% соответствует примерно восстановлению 0,9 исходного количества сульфата.

Восстановление сульфатов и соответствующее утяжеление изотопного состава серы особенно активно идут в районах нефтяных и газовых залежей. Они не захватывают, конечно, всей толщи эвапоритов или отдельных ее горизонтов, а приурочены к локальным участкам или зонам проницаемости, скоплениям углеводородов и т.п. Однако суммарный эффект этого процесса, протекающего в течение больших отрезков геологического времени, может иметь региональное значение. Так, среди рассмотренных выше третичных эвапоритов Рейнского грабена с низкими значениями  $\delta S^{34}$  сульфатной серы в нефтеносном районе Ландау изотопный состав сульфатной серы характеризуется существенно более высокими значениями  $\delta S^{34}$  (от +25 до +35%). Еще резче влияние

эпигенетических восстановительных процессов должно сказываться на изотопном составе сульфатной серы древних отложений. В качестве примера приведем имеющиеся у нас данные по составу серы в нижнепалеозойских отложениях Сибирской платформы. Значительная часть разреза нижнего палеозоя Сибирской платформы представлена соленосными отложениями, среди которых большая роль принадлежит сульфатам. Среди пород кембрия и ордовика гипсово-ангидритовые отложения широко распространены практически на всей площади Сибирской платформы. Другой важной особенностью нижнепалеозойских образований рассматриваемой территории является практически повсеместное распространение признаков их нефтеносности. Широкое развитие в последнее время поисково-разведочных работ на нефть позволило выявить перспективные площади проявлений нефти и газа и даже конкретные месторождения.

Можно было полагать, таким образом, что сульфаты нижнепалеозойских отложений Сибирской платформы длительное время подвергались восстановлению. Явные признаки его обнаруживаются в изотопном составе серы различных минералов (табл. 1), резкое обогащение всех форм серы (сульфидов, самородной серы и сульфатов) тяжелым изотопом в образцах, разбросанных на обширной территории, действительно, указывает на региональное проявление здесь процессов эпигенетического восстановления сульфатов. До некоторой степени усредненную характеристику этих процессов дает изучение сульфатных вод, формирующихся за счет растворения сульфатов. Несколько образцов таких вод с территории северных склонов Алданского шита из бассейна р. Олекмы было предоставлено мне Г.Климовым. В источниках в районе нижнего течения Чары содержание  $SO_4^{2-}$  достигло 1,2 г/л, а в бассейне Олекмы составляло 0,3-0,4 г/л. Столь высокие концентрации сульфатов в составе грунтовых вод в климатических условиях Южной Якутии можно объяснить лишь интенсивным растворением грунтовыми водами гипсовых отложений.

Бассейн Олекмы в среднем и нижнем течении реки сложен нижнекембрийскими отложениями туолбинской свиты. В ее составе преобладают терригенно-карбонатные, преимущественно доломитовые осадки, среди которых широко развиты гипсы и ангидриты. Таким образом, изотопный состав сульфатной серы грунтовых вод района должен давать усредненную характеристику изотопного состава серы сульфатных пород туолбинской свиты нижнего кембрия. Как видно из данных табл. 1, изотопный состав серы грунтовых вод Южной Якутии колеблется от +27 до +31%. Столь тяжелый и неоднородный изотопный состав является признаком регионального утяжеления осадочных сульфатов, связанного с длительностью процессов сульфатредукции.

Сульфаты напорных пластовых вод были изучены в верхнем течении Лены, в районе Усть-Кута. Рассольные воды здесь выходят в виде источников по зонам тектонических нарушений или выводятся скважинами из верхнекембрийских отложений. Однако формирование их связано с подстилающими карбонатными и галогенно-сульфатными отложениями нижнего кембрия (Пиннекер, 1966). Воды имеют хлоридно-натриевый состав. Содержание сульфат-иона в них доходит до 4-5 г/л при общей минерализации воды, превышающей 100 г/л.

Таблица 1

Изотопный состав сульфатной серы из различных районов Сибири

Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰
Сульфат из рассола, $С_{m1}$ , район Усть-Кута, скв. 2	+26,1
Сульфат из соленого источника, $С_{m1}$ , курорт Усть-Кут	+26,1
Сульфат из рассола, $С_{m1}$ , скв. в г. Иркутске	+26,6
Сероводород из той же скважины	-16,7
Сульфат грунтовой воды, нижнее течение р. Чары	+26,6
То же, нижнее течение р. Олекмы	+27,9
То же	+31,3
Барит из доломитов $С_{m1}$ , нижнее течение р. Оленек	+41,0
Целестин из доломитов $С_{m2}$ , бассейн р. Силигир	+47,9
Гипс из доломитов ордовика, бассейн р. Маркоки	+27,0
Целестин из карбонатов $O_1$ , бассейн р. Иррелях	+48,0
Барит из карбонатов $O_1$ , бассейн р. Иррелях	+34,6
Сульфат из карбонатных пород $С_{m1}$ , вблизи кимберлитовой трубки "Мир"	+30,3
Здесь же самородная сера	+18,2
Самородная сера из доломитов $С_{m1}$ , среднее течение р. Олекмы	+39,7

Можно полагать, что изотопный состав сульфатной серы в этих пробах ( $\delta S^{34} = +26\text{‰}$ ) характеризует усредненный состав серы в гипсах и ангидритах водоносных горизонтов нижнего кембрия. Почти такой же состав сульфатной серы обнаружен в воде иркутской скважины, которая выводит сильно минерализованную воду из отложений бельской свиты нижнего кембрия. Свита представлена доломитами с прослоями каменной соли и ангидритов. Присутствие в воде довольно большого количества сероводорода указывает на восстановительные процессы, которые происходили или происходят и сейчас в пластовых водах бельской свиты.

Итак, в ходе эпигенетического восстановления сульфатов происходит постепенное утяжеление остающегося сульфата. Естественно, что, чем древнее эвапоритовые толщи, тем дольше сульфатные отложения могут подвергаться сульфатредукции, и, возможно, именно с этим обстоятельством связано аномальное обогащение кембрийских сульфатов тяжелым изотопом серы. Следует учесть еще, что в поле зрения геолога обычно попадают для изучения образцы с территорий нефтегазоносных провинций, так как именно эти области разбуриваются наиболее интенсивно. Но именно в этих случаях утяжеление серы сульфатов относительно ее исходного состава наиболее вероятно. Таким образом, при оценке изотопного состава сульфатной серы древних содеродных бассейнов нужно обращать внимание на нижние значения  $\delta S^{34}$  сульфатов эвапоритов и рассматривать их как возможный верхний предел изотопного состава серы исходных сульфатов. Для нижнего кембрия

Сибирской платформы это значение составляет +26‰. Это всего на 6‰ больше значения  $\delta S^{34}$  для сульфатов современных океанов и, учитывая сказанное, можно полагать, что кембрийские океаны имели изотопный состав серы, очень близкий или равный составу серы современного океанического сульфата.

Итак, изотопный состав серы эвапоритов не обязательно должен быть равен составу серы океанического сульфата соответствующего времени. В некоторых случаях возможно отклонение как в ту, так и в другую сторону. Поэтому колебания в изотопном составе серы разновозрастных эвапоритов не обязательно отражают соответствующие колебания в составе океанической серы. Наоборот, то обстоятельство, что изотопный состав серы эвапоритов на протяжении длительной геологической истории изменялся в сравнительно небольших пределах относительно средней величины ( $\delta S^{34} = +20 \text{ ‰}$ ), соответствующей величине состава серы современных океанов, служит убедительным доказательством постоянства как изотопного состава серы, так и общего солевого состава океанической воды в течение всего геологического времени, начиная, по крайней мере с кембрия. Сделанный вывод полностью соответствует заключению Н.М. Страхова: "Морская вода, питавшая бассейны, в которых возникли галогенные формации морского типа, во все послепротерозойские времена была довольно однообразна по гидрохимическому характеру..." (Страхов, 1962, стр. 429).

Подобные взгляды разделяют многие исследователи. В обобщенном виде они выражены группой авторов в сборнике "Проблемы палеоклиматогонии" (1968): "Исходя из непрерывности эволюции организмов и прежде всего эволюции органического метаболизма ("закон биологической непрерывности"), можно сделать вывод, что в прошлом не могли иметь места ни значительные изменения объема морской воды (гляциоэвстектические колебания не превышали 200–300 м), ни другие резкие геохимические революции, явившиеся результатом вулканической деятельности или космических событий... В последние годы достигнуто единодушное мнение о том, что ныне наблюдаемое значение солености установилось весьма рано и затем сохранялось на постоянном уровне" (1968, стр. 256). Согласно оценке А. Фишера (там же), даже в пермское время максимальное опреснение океанической воды не могло превышать 5‰.

Этот важный геохимический вывод можно распространить и на гораздо более древние геологические эпохи.

#### Изотопный состав серы докембрийских образований и его геохимические значения

Единственной причиной существенного разделения изотопов серы является процесс их распределения между окисленными и восстановленными соединениями. Механизм такого распределения может быть различным. обстоятельно изучен изотопный эффект при однонаправленном восстановлении сульфатов до сероводорода. Теоретически обоснован термодинамический изотопный эффект равновесных обменных реакций

в системе разновалентных соединений серы. Как бы то ни было, и в том и в другом случае часть серы должна находиться в окисленном состоянии. В свою очередь, существование окисленных соединений серы предполагает наличие в атмосфере свободного кислорода. Исходя из общих космогонических представлений, первичную атмосферу Земли можно считать резко восстановительной. Начиная с какого-то момента времени, в атмосфере начинает накапливаться свободный кислород. Считают, что его появление связано с развитием органической жизни, с явлением биологического фотосинтеза. "Мы знаем в биосфере одну единственную реакцию такого рода", - писал В.И.Вернадский - "это реакция биохимическая. Несомненно, эта реакция образования свободного кислорода не единственная, но, поскольку можно судить, она единственная, которая дает значительные массы свободного кислорода в составе атмосферы, облегающей нашу планету" (Вернадский, 1954, стр. 52). Возникновение кислородной атмосферы должно было привести к образованию окисленных соединений серы и положить начало разделению ее изотопов. До этого момента в любой точке земного шара изотопный состав серы должен был отвечать значению  $\delta S^{34} = 22,22$ , соответствующему значению изотопного состава метеоритной серы. Только после накопления в атмосфере свободного кислорода мы вправе ожидать разброса изотопных отношений серы в различных образцах. Таким образом, изучение изотопного состава серы древних метаморфических толщ открывает принципиальную возможность оценить время возникновения кислородной атмосферы и развития жизни на нашей планете. Впервые, насколько мне известно, такая задача была четко сформулирована в работе А. Тугаринова и В.Гриненко (1965). Серия работ на эту тему была проведена нами (Чухров, Виноградов, и др., 1968; Виноградов, Иванов и др., 1969; Виноградов, Лицарев, 1971).

Принципиальная возможность установить нижнюю временную границу разделения изотопов серы в реальной обстановке трудно осуществима. Прежде всего, сульфидная сера в осадочном цикле еще до стадии метаморфизма пород часто приобретает изотопный состав, равный или близкий к составу серы метеоритов. Еще чаще нулевые значения  $\delta S^{34}$  характерны для многих рудных месторождений, в том числе и для относительно молодых по возрасту образований. Естественно полагать, что и в давние геологические времена несмотря на протекающие процессы изотопного фракционирования нередко возникала сульфидная сера с нулевым значением  $\delta S^{34}$ . Кроме того, глубокий метаморфизм древних осадочных толщ мог приводить к усреднению изотопного состава серы в пределах горизонта или всей толщи пород; наиболее вероятным результатом такого усреднения должно быть появление серы со значениями, близкими к нулевому. Вот почему обнаружение в метаосадочных породах сульфидов с изотопным составом серы, близким к среднему для Земли, не может трактоваться однозначно. Для сколько-нибудь определенных выводов нужен очень большой, тщательно и специально собираемый статистический материал. Более определенные сведения можно было бы получить, изучая изотопный состав сульфатной серы древних толщ, но сохранение сульфатов в сильно метаморфизованных породах мало вероятно.

Тодом и Монстером (1964) приводятся данные по изотопному составу серы докембрийских ангидритов. Ангидриты серии Гренвилл с возрастом около 1 млрд. лет по двум определениям содержали серу с изотопным составом +14,5 и +28,6‰, а два определения в образцах из верхнепротерозойских пород о-ва Виктория дали значения  $\delta S^{34}$ , равные +14,5 и +14,7‰. Принципиально эти значения не отличаются от наблюдаемых в фанерозойских эвапоритах.

Случай помог нам обнаружить объекты, изучение которых позволяет судить об особенностях изотопного состава сульфатной серы в древнепротерозойских и архейских осадках. С древними комплексами метаморфических пород Памира, Южного Прибайкалья и Алдана связаны важные промышленные месторождения флогопита и лазурита. Интерес к изучению изотопного состава серы в этих объектах возник после того, как в одном из образцов лазурита, исследованном совместно с Ф.В.Чухровым, была неожиданно обнаружена сера с необычным изотопным составом. Установленный факт имел столь далеко идущие последствия, что вся работа лаборатории была временно подчинена детальному изучению изотопного состава серы в древних контактово-метасоматических образованиях. Последние представляют собой чередование мигматитов, различных кристаллических сланцев и кальцитовых и доломитовых мраморов. Четко проявленная слоистость пород не оставляет сомнений в их первичноосадочном образовании. Подробные геолого-петрологические исследования древних метаморфических толщ были выполнены и опубликованы Д.С.Коржинским (1945, 1947). Им обоснован, в частности, вывод о метасоматическом образовании флогопитовых и лазуритовых месторождений. Они возникают при контактовом взаимодействии карбонатных (доломитовых) и силикатных (полевошпатовых) пород под воздействием послемагматических растворов. При этом образуется целый ряд контактово-метасоматических минералов, из которых для нас наиболее интересными представляются минералы из групп апатита, скаполита, и карбонаты, в составе которых часто обнаруживается повышенное по отношению к кларковому количеству серы.

Характерно, что несмотря на принадлежность метасоматических минералов к наиболее глубинным фациям метаморфизма, сера в их составе находится в окисленной, сульфатной форме. Только в лазурите и в некоторых образцах карбонатов наряду с сульфатной обнаруживается сульфидная сера. Наличие сульфатов в метасоматических минералах глубинного происхождения наводит на мысль, что источником сульфатной серы также явились вмещающие осадочные породы. Такое предположение, высказанное Д.С.Коржинским (1945), полностью подтверждается данными по изотопному составу серы.

В табл. 2 приведены результаты определений изотопного состава серы в лазуритовых месторождениях Юго-Западного Памира. Обращает на себя внимание очень незначительный разброс изотопных отношений сульфатной серы. В среднем значение  $\delta S^{34}$  для серы сульфатов Ляджвардаринского лазуритового месторождения равно +16,4‰.

В лазуритовом месторождении Сары-Санг в Северном Афганистане, которое является прямым продолжением зоны флогопитовых и лазуритовых месторождений Памира на территории СССР, изотопный состав

Таблица 2

Изотопный состав серы в лазуритовых месторождениях Памира

Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰
Месторождение Ляджвардара, СССР	
Лазурит, сульфатная сера	+16,0
сульфидная сера	- 5,3
Лазурит, сульфатная сера	+19,0
сульфидная сера	- 5,3
пирит	+16,6
Лазурит, сульфатная сера	+15,3
сульфидная сера	- 9,0
Лазурит, сульфатная сера	+16,2
сульфидная сера	- 6,6
Лазурит, сульфатная сера	+15,3
Лазуритсодержащая порода, сульфатная сера	+16,4
Карбонат пластовый вне зоны метасоматоза, сульфатная сера	+16,7
Пирит + пирротин	+ 9,4
Месторождение Сары-Санг, Северный Афганистан	
Лазурит, сульфатная сера	+24,7
сульфидная сера	+ 2,6
пирит	+ 9,6

серы  $\delta S^{34}$  несколько тяжелее: +24,7‰. Такой изотопный состав серы свойствен многим сульфатам нормального морского происхождения среди фанерозойских отложений.

Характерно также, что изотопный состав сульфатной серы в типичном метасоматическом минерале — лазурите — в точности равен составу серы во вмещающих карбонатных отложениях. Это говорит об общности источника сульфатной серы. Наиболее вероятным кажется предположение, что таким источником явились сами осадочные породы, некогда содержащие горизонты сульфатов. Признаки их бывшего присутствия обнаруживаются и сейчас как в составе метасоматитов, так и в составе метаосадочных<sup>1</sup> карбонатных пород.

<sup>1</sup> Осадочных пород, подвергшихся метаморфизму.

Признаки зараженности сульфатами древних докембрийских метаморфических пород обнаруживаются также в химическом составе минеральных источников Юго-Западного Памира. Так, в термальных водах Гарм-Чашма изотопный состав сульфатной серы казался равным +20,5‰. В травертинах углекислого источника в устье р. Даршая значение  $\delta S^{34}$  сульфатной серы равно +16,1‰. Термальные воды обеих групп источников формируются целиком в докембрийских метаосадочных породах, а их солевой состав определяется взаимодействием вод с этими породами. Довольно высокая сульфатность термальных вод и изотопный состав их серы указывают на широкое развитие в пределах Юго-Западного Памира сульфатсодержащих докембрийских пород с нормальным морским изотопным составом серы. Возраст метаморфической толщи Юго-Западного Памира был недавно изучен с использованием К-Аг и изохронного рубидий-стронциевого метода (Шанин, Иванов и др., 1969). Он оказался равным около 1790 млн. лет. Полученные значения соответствуют времени последнего общего регионального метаморфизма пород. Возраст образования метасоматических минералов, метаморфизации осадочных толщ и тем более время образования самих осадков, естественно, могут быть намного древнее.

Изотопный состав сульфидной серы, входящей в молекулу лазурита, примерно на 20-24‰ легче состава сульфатной серы. Такое различие характерно для сульфидов, возникающих при низкотемпературном восстановлении сульфатов. Можно думать, что сероводород с подобным изотопным составом серы образовался в дометаморфическую стадию жизни породы и вместе с оставшимся сульфатом был захвачен впоследствии при образовании лазурита. Таким образом, в ходе глубокого метаморфизма пород и метасоматоза изотопный состав серы осадочных пород не претерпел существенных изменений.

Еще более ярко роль вмещающих пород как источника серы, участвующей в процессах метасоматоза, проявлена в Южном Прибайкалье. Докембрийские породы Южного Прибайкалья относятся к Алдано-Слюдянскому комплексу и представлены гранатами, мигматитами, различными кристаллическими сланцами и мраморами (Коржинский, 1945). Роль мраморов в разрезе очень велика. В районе Слюдянки их мощность превышает 500 м и составляет почти половину всей мощности развитых здесь докембрийских пород. Среди карбонатных отложений резко преобладают доломиты.

В контактово-реакционных зонах карбонатных и силикатных пород образуется ряд метасоматических минералов, содержащих серу. "Значительной чертой алдано-слюдянского комплекса пород является то, что при постмагматических процессах не происходит существенного привноса вещества из гранитоидной магмы в боковые породы. Так, образование флогопитовых и других метасоматических месторождений, связанных с доломитами, происходит, как мы увидим, за счет перегруппировки элементов прилежащих взаимодействующих пород, тогда как миграция за пределы сферы взаимодействия происходит лишь для наиболее подвижных компонентов  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Cl$ ,  $F$ , быть может  $P_2O_5$  (Коржинский, 1947, стр. 13). По-видимому, нет никакой необходимости

обращаться к магматическому источнику и для объяснения концентраций подвижных компонентов. Постмагматические растворы могли обогащаться им за счет выщелачивания из метасадочных пород, которые унаследовали свой химический состав со времени осадконакопления. Особенно четко показан первично-осадочный источник фосфора при изучении апатитоносных пород Южного Прибайкалья (Сахарова, 1955). Апатитоносные кварц-диопсидовые породы представляют собой выдержанные стратиграфические горизонты в разрезе докембрийских пород. Общая протяженность их достигает 200 км (Гиммельфарб, 1959).

С первично-осадочным накоплением органического вещества связана, по-видимому, и графитизация отдельных горизонтов разреза. Вполне естественно предположить, что и такие компоненты постмагматических растворов, как  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{Cl}$ , также обязаны своим происхождением осадочным породам. Наиболее последовательно осадочное происхождение многих компонентов древних метаморфических толщ, в том числе и отложений алдано-слюдянского комплекса, отстаивает Д.П. Сердюченко. Одна из его последних работ была специально посвящена происхождению апатитовых месторождений (Сердюченко, 1967). Изучение изотопного состава серы в метасоматитах алдано-слюдянского комплекса обогащает наши знания прямыми фактами. В табл. 3 приведены данные по изотопному составу серы из района Слюдянки. Следует отметить, что сера здесь распространена довольно широко. Практически мы не встретили ни одного образца апатита, собранного на различных рудниках Слюдянки, в котором сульфат присутствовал бы в количестве не ниже 0,1%. Сульфатная сера обнаружена также в подавляющей массе обследованных скаполитов. Кроме того, ион  $\text{SO}_4^{2-}$  обычно содержится также в кальцитах, широко распространенных в зонах контактового метасоматизма. Нередко в составе кальцитов содержится  $\text{H}_2\text{S}$ , присутствие которого легко узнается по характерному резкому запаху. В районе Слюдянки было проведено также детальное опробование толщ мраморов на содержание сульфат-иона. В левом борту долины р.Слюдянки в различных частях разреза были произвольно выбраны участки опробования. Здесь же на месте проводилась качественная реакция на сульфат-ион. Чувствительность реакции соответствует 0,1%. Опробованию подвергался каждый горизонт в пределах выбранного участка. Общая длина профиля, считая вкрест простираения пород, около 50 м, а общее количество определений около 200. В результате был выявлен ряд горизонтов карбонатных пород, в той или иной степени обогащенных сульфат-ионом. Последующий анализ показал, что содержание  $\text{SO}_3$  в сульфатоносных горизонтах кальцифиров лежало в пределах 0,15-0,35%. В двух из них определен изотопный состав серы.

Из данных табл. 3 видно, что изотопный состав сульфатной серы в толще мраморов и в метасоматических зонах колеблется в довольно больших пределах значений:  $\delta\text{S}^{34}$  от +22 до +32‰. Подобный состав сульфатной серы, как неоднократно указывалось, соответствует нормальному осадочному сульфату. Широкое развитие сульфатной серы в районе и ее изотопный состав позволяют утверждать, что источником сульфатов явились осадочные породы нормального морского происхождения. Наиболее вероятно, что среди них содержались горизонты эвапоритов,

Таблица 3

Изотопный состав серы в минералах флогопитовых месторождений Слюдянки

Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰
Апатит, 1-й рудник	+23,1
Кальцит в ассоциации с апатитом 2508, сульфатная сера	+26,4
Апатит, 3-й рудник	+24,5
Кальцит в ассоциации с апатитом 2509, сульфатная сера	+26,1
Гигантокристаллический кальцит, 3-й рудник, сероводород	+9,4
Карбонат, 8-й рудник, сульфатная сера	+24,9
Скаполит, 1-й рудник	+27,8
То же, участок "Стрелка"	+13,8
" " 8-й рудник	+27,5
Кальцит в ассоциации со скаполитом 2510, сульфатная сера	+23,8
Скаполит, 8-й рудник	+13,0
Кальцит в ассоциации со скаполитом 2515, сульфатная сера	+24,0
Доломит из доломитовой толщи, левый борт р. Слюдянки, сульфатная сера	+31,5
То же	+31,5

в частности гипсов и ангидритов. При последующем интенсивном метаморфизме они исчезли из разреза, хотя следы их до сих пор фиксируются в составе пород и минералов.

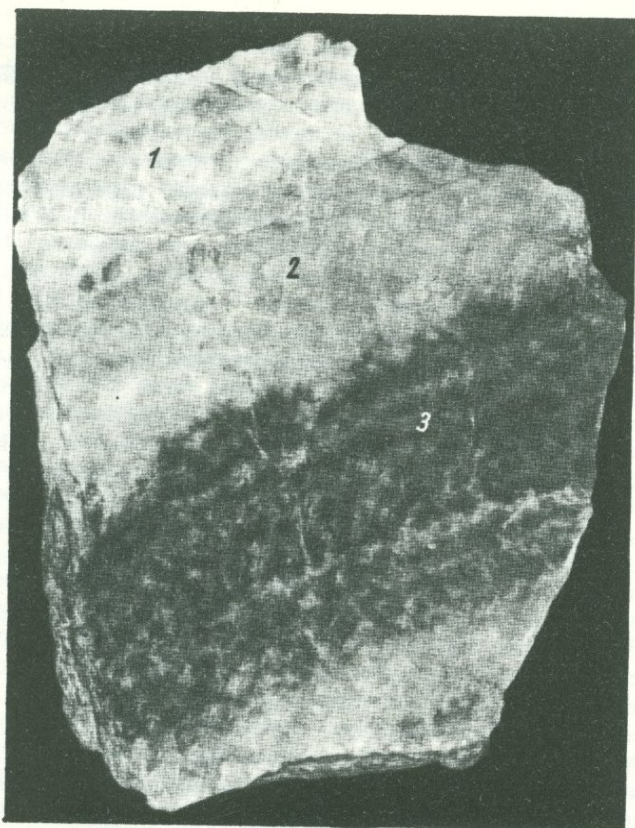
С еще большей наглядностью вывод о первично-осадочном сульфатном источнике серы метасоматических минералов следует из данных по лазуритовому месторождению Малая Быстрая. Месторождение располагается примерно в 25 км от Слюдянки в долине левого притока р. Малая Быстрая. Детальное минералого-петрографическое описание месторождения дано в превосходном исследовании Д.С.Коржинского (1947). Здесь мы отметим только некоторые особенности, поразившие нас при посещении месторождения и имеющие непосредственное отношение к тому узкому вопросу, который рассматривается в настоящей работе. К первой такой особенности относится исключительная насыщенность сероводородом карбонатных пород в районе месторождения. Насыщенность так велика, что над некоторыми отвалами горных выработок стоит ошутимый запах сероводорода. Сероводород легко определяется также по запаху при раскальвании образцов. Другой поразительной особенностью является обилие на месторождении самородной серы. Она встречается в виде различных по морфологии выделений. Иногда она заполняет пустотки и трещинки в карбонатных лазуритизированных породах. Основная ее масса, однако, находится в виде тончайшей вкрапленности в карбонатах. Иногда пылеводная сера равномерно рассеяна в массе карбоната, и присутствие ее удается определить только при бла-

гоприятном (в пасмурную погоду) освещении по слегка желтоватому оттенку породы. Значительное количество самородной серы содержится, например, в 1-й зоне светлого карбоната в образце, фотография которого приведена на фиг. 2. При растворении такого карбоната в соляной кислоте самородная сера образует пленку на поверхности раствора. Часто пылевидная сера сконцентрирована в виде тонких выделяющихся по желтому цвету полос, согласующихся с общей слоистостью пород; причем осерненные горизонты хорошо выдерживаются по простиранию.

Наконец, еще одной яркой особенностью месторождения является обильная графитизация карбонатных пород, гораздо более высокая, нежели на месторождении Ляджвардара или в мраморах района Слюдянки. Графит образует четкие послойные, выдержанные по простиранию пород выделения. Листочки графита иногда достигают размеров в несколько миллиметров и даже до 1 см в поперечнике; чаще его выделения намного мельче и распознаются только по общей окраске породы. В последнем случае графитизация может быть легко спутана с пиритизацией пород, также обильно проявленной на месторождении Малая Быстрая. Часто графит и пирит выделяются совместно. Весьма характерна также обычно наблюдаемая сопряженность горизонтов осернения и графитизации пород. Таким образом, в районе месторождения Малая Быстрая в составе докембрийских карбонатных пород отмечается четкий парагенезис графит - сульфид - самородная сера, который невольно вызывает ассоциацию с типичным парагенезисом осадочных серных руд: нефть - сероводород - сера. Рассмотрев предварительно результаты изотопных определений серы, мы вернемся к этому вопросу.

Данные по изотопному составу серы месторождения лазурита Малая Быстрая, частично опубликованные ранее (Чухров, Виноградов и др., 1968; Виноградов, Липарев, 1970), суммированы в табл. 4. Прежде всего обращает на себя внимание очень большой разброс в изотопных отношениях сульфатной и сульфидной серы при общем чрезвычайно резком утяжелении ее изотопного состава. Ранее со столь тяжелыми образцами серы нам приходилось встречаться только на участках интенсивного эпигенетического восстановления сульфатов в горизонтах осадочных пород. Это восстановление проходило там за счет окисления органического вещества нефтей в режиме ограниченного запаса сульфатов. Подобные условия воспроизводятся в соляных куполах и в очагах разгрузки нефтяных вод в районе развития сульфатных отложений. Трудно и вряд ли необходимо искать какое-то иное объяснение и для случая метаморфических пород этого лазуритового месторождения. Вся обстановка на месторождении, если отвлечься от древнего возраста пород и их метаморфизма, чрезвычайно напоминает условия эпигенетического образования серы в недавнее геологическое время. Во всяком случае, изотопный состав серы, безусловно, подтверждает ее биогенное происхождение. Общим источником всех форм серы на месторождении, вероятнее всего, явились горизонты эвапоритов, существовавшие, по-видимому, в разрезе осадочных пород до их метаморфизации.

Характерно, что изотопный состав серы в лазурите практически не отличается от состава серы вмещающих пород. Характерно также, что несмотря на интенсивный метаморфизм толщи изотопный состав серы



Фиг. 2. Образец слоистого карбоната с месторождения Малая Быстрая

Зоны: 1 - кальцит белый, с желтоватым оттенком от рассеянной самородной серы; 2 - окрашенный в светло-серый цвет; 3 - темный, почти черный мрамор, насыщенный тонкими включениями графита и пирита

на разных участках оказывается различным. Особенно ярко это различие видно в фотографии образца, представленного на фиг 2. Образец имеет послойно выдержанные зоны, отличающиеся по окраске, обусловленные различным содержанием в них графита, пирита и самородной серы. Первая зона (слой) представляет собой белый слегка желтоватый от рассеянной самородной серы крупнокристаллический мрамор. Содержание пирита невелико. Пирит имеет вид хорошо ограненных, довольно крупных додекаэдрических кристаллов с поперечником около 0,5 мм. Вторая зона имеет светло-серую окраску и представляет собой темно-серый, почти черный мрамор, насыщенный тонкими включениями графита и пирита. Во всех трех зонах даже наиболее подвижная форма серы - сероводород - имела различный изотопный состав (+28,9; +16,8; +19,0‰).

Изотопный состав серы лазуритового месторождения  
Малая Быстрая

Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰
Лазурит, сульфатная сера	+48,6
сульфидная сера	+23,7
пирит	+37,3
Лазурит, сульфатная сера	+50,6
сульфидная сера	+24,0
Карбонат в ассоциации с лазуритом 1927, сульфатная сера	+44,9
Здесь же, пирит	+35,1
Лазурит, сульфидная сера	+15,5
Самородная сера из пустот	+33,6
То же	+35,0
" "	+30,5
Пылевидная сера в карбонатной породе (см. фиг. 2, I зона)	+34,2
Здесь же, сероводород	+28,9
" " пирит	+36,0
Сероводород из карбоната (см. фиг. 2, 2 зона)	+16,8
Здесь же, пирит	+34,1
Сероводород, тот же образец, 3 зона	+19,0
Белый мрамор, сульфатная сера	+42,3
Здесь же, сероводород	+36,6
Белый мрамор, сероводород	+18,1
Здесь же, пирит	+32,4
Белый мрамор, сероводород	+32,4

В образцах лазурита сероводородная сера также оказывается различной по изотопному составу (+24,0 и +15,5‰). Общее систематическое различие в изотопных составах серы  $H_2S$  и сульфатов в 20–25% соответствует нормальному фракционированию изотопов серы при низкотемпературной редукции сульфатов. На основании этих данных можно сделать вывод, что по-видимому, сера лазуритового месторождения была захвачена из вмещающих осадочных пород в ходе их метаморфизации и метасоматоза с унаследованным изотопным составом. В ходе метаморфизма не произошло не только принципиальных изменений в изотопном составе серы осадочных пород, но даже перемешивания и усреднения ее изотопного состава.

Принципиально иной изотопный состав серы обнаружен в метасоматитах Алданского шита. Древние метаморфические толщи Алдана подразделены Д.С.Коржинским (1936) на три серии. К нижней, иенгрской,

приурочены прослой доломитовых мраморов и контактово-метасоматических месторождений флогопита.

По сравнению с районом Южного Прибайкалья участие серы в метасоматических процессах на Алданском шите было, по-видимому, меньше; судить об этом можно по тому, что серусодержащие минералы (апатит, скаполит, карбонат) в метасоматитах Алдана встречаются довольно редко. Тем не менее в пределах всех месторождений флогопита были обнаружены сульфатсодержащие минералы. На месторождении Таежном скважинами были подсечены даже зоны интенсивной ангидритизации пород. Временные взаимоотношения ангидритизации пород с процессом метасоматического флогопитообразования неясны, и есть предположения о более позднем, наложенном характере ангидритизации. Это не меняет, однако, общих представлений об источнике сульфатной серы, которые согласуются с результатами изотопных определений. Как видно из данных табл. 5, изотопный состав сульфатной серы месторождения Таежного колеблется в больших пределах: от +3 до +20%. Характерно, что изотопный состав серы ангидрита практически не отличается от состава сульфатной серы в некоторых образцах скаполитов, что может указывать на общий источник серы в этих минералах. Судя по утяжеленному изотопному составу серы, наиболее вероятно предположить ее первично-морское сульфатное происхождение. Источником такой серы явились, по всей видимости, метаморфизованные осадочные породы района. Характерно также, что наряду с сульфатной серой нормального для океанического сульфата изотопного состава (около +20%) на месторождении Таежном встречается непрерывный ряд изотопных отношений сульфатной серы, начиная с его нижнего значения: +3,1%.

Изотопный состав сульфидной серы с месторождения Таежного колеблется в тех же пределах значений  $\delta S^{34}$ , что и состав сульфатной серы. Исходя из этих данных, происхождение сульфидной серы проще всего объяснить редукцией сульфатов, хотя трудно сказать, происходила эта редукция в низкотемпературную дометаморфическую стадию жизни пород или связана с их термометаморфизмом. Во всяком случае, отсутствие сульфидной серы с отрицательными значениями  $\delta S^{34}$  и практически полное совпадение изотопных составов сульфидной и сульфатной серы исключает сколько-нибудь существенную роль термодинамических изотопных эффектов в распределении изотопов серы. Общее утяжеление изотопного состава серы в пределах месторождения по отношению к среднему для Земли снимает вопрос об участии глубинной, ювенильной серы в метасоматическом процессе. Заимствованный характер серы хорошо подтверждается результатами изотопных измерений по другим флогопитовым месторождениям Алдана (см. табл. 5).

Флогопитовые месторождения Куранахской группы (Калтыкон-1, Зимнее, Предвиденное) характеризуются сходным изотопным составом сульфатной серы. Значения  $\delta S^{34}$  лежат в узких пределах (от +7,3 до +0,2%) и в общем близки к нижним значениям  $\delta S^{34}$  для сульфатов месторождения Таежного. Характерно, что изотопный состав серы в горизонте карбонатных пород имеет те же значения  $\delta S^{34}$ , что и изотопный состав сульфатной серы в кальцифирах и кальцитах метасоматического происхож-

Таблица 5

Изотопный состав серы в породах и минералах древних толщ  
Алданского щита

Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰
Месторождение Таежное	
Ангидрит крупнокристаллический, массивный	+16,2
Мелкие включения ангидрита	+10,4
Интенсивно скаполитизированная порода	+20,0
Скаполитизированная порода	- 1,3
То же	+ 3,1
Апатит	+ 6,0
То же	+ 6,6
Барит в ассоциации с гематитом	+11,1
Пирит+пирротин, пять образцов	От +4,3 до +6,6
Пирит, включения в кальцитовом прожилке	+23,7
Халькопирит	+7,3
Куранахская группа месторождений	
Карбонатные породы, сульфатная сера, шесть образцов	От +7,3 до +10,2
Пирит + пирротин, шесть образцов	От +0,1 до +4,3
Эмельджакская группа месторождений	
Карбонатные породы, сульфатная сера, шесть образцов	От +2,2 до +7,8
Пирит, два образца	От 0,0 до +2,2
Зона молодой активизации	
Ангидрит, шесть образцов	От +2,4 до +7,1
Барит, два образца	От +4,3 до +7,4
Сфалерит	-7,3
Пирит, семь образцов	От -12,6 до -0,1

дения (см. табл. 5). Такая же картина наблюдается на месторождении Эмельджакской группы (Эмельджак, Таборное, Горелое). Общий разброс изотопных отношений сульфатной серы здесь также очень узок. По данным пяти определений значения  $\delta S^{34}$  лежат в пределах (+2,2-+7,8) ‰. Общая удивительная, однородность изотопного состава сульфатной серы флогопитовых месторождений (учитывая нижние значения  $\delta S^{34}$  для месторождения Таежного), разбросанных на огромной территории, не может быть случайным. Все эти месторождения считаются приуроченными в общем к одной и той же стратиграфической толще. По-видимому, источником такой однородности по изотопному составу

серы явились сульфатные отложения, существовавшие в разрезе этой толщи. Непосредственные измерения изотопного состава серы в карбонатных породах подтверждают такое предположение.

Интересные данные получены также по изотопному составу серы в одной из зон молодой активизации в северной части Алданского шита.

Горстовая структура активизированной части платформы имеет общую протяженность около 60 км. В пределах структуры широко развиты щелочные интрузии послепюрского возраста. С послепюским магматизмом ассоциирует золоторудное, редкометальное и непромышленное свинцово-цинковое оруденение. В пределах горста скважины вскрывают зоны карбонатизированных пород с включениями флогопита, апатита, скаполита и других минералов. Весьма интенсивно проявлена ангидритизация пород. Ангидрит часто образует крупные, хорошо видимые простым глазом выделения. Благодаря любезному содействию Г.Н.Пилипенко были отобраны образцы ангидрита из точек, расположенных вдоль простирающейся горстовой структуры почти на всем протяжении. Данные табл. 5 показывают однородность изотопного состава сульфатной серы с горста. Он практически совпадает с составом сульфатной серы в метасоматических и карбонатных породах Алдана. Если учесть, что подобный состав серы сульфатов — явление чрезвычайно редкое и впервые отмечается нами для большой территории Алданского шита, то можно уверенно сделать следующий важный вывод. Источником сульфатной серы в породах активизированной зоны горста явились древние метаморфические толщи района. В ходе послепюрского щелочного магматизма произошли мобилизация и переотложение вещества этих древних метаосадочных толщ.

В породах Алданского шита мы впервые встретились с необычно легким изотопным составом сульфатной серы. В то же время породы иенгрской серии Алдана — одни из самых древних образований на Земле. По последним данным (Рудник, Соботович, и др., 1969) возраст пород оценивается примерно в 3–3,5 млрд. лет. Это позволяет предполагать, что сульфат в метасоматитах Алдана является, по-видимому, тем первичным сульфатом, который накапливался в Мировом океане по мере развития кислородной атмосферы Земли. Сульфат этот, не успев войти полностью в биогенный круговорот, должен был обладать легким изотопным составом серы вплоть до крайнего значения  $\delta S^{34}$ , близкого к нулю. Нулевым, т.е. равным метеоритному, составом должна была характеризоваться сера в любой точке Земли в добиологический этап развития. Достаточно детальное и широкое опробование изотопного состава серы с территории Алдана подтверждает сделанное предположение. Здесь мы действительно видим региональное развитие стратиграфической серии метаосадочных пород с удивительно выдержанным своеобразным изотопным составом сульфатной серы. Нижние из полученных значений близки к нулевым. Не слишком отличаются от этого и наиболее часто встречающиеся значения, равные (+5) — (+8)%, и только в пределах месторождения Таежного обнаружены образцы с нормальным для серы морского сульфата изотопным составом +20%. По-видимому, установление биогенного круговорота с момента появления живого вещества захватило сравнительно малый отрезок геологического времени, вероятнс

соответствующий времени накопления пород иенгрской серии. Полученный фактический материал согласуется с предположением, что "... планета должна быть заселена с геологической точки зрения почти мгновенно в масштабе геологического времени, каковы бы ни были организмы" (Вернадский, 1965, стр. 286). Таким образом, время накопления пород иенгрской серии, по всей видимости, соответствует времени становления кислородной атмосферы Земли, развития биосферы и формирования солевого состава океанической воды, близкого к современному. В абсолютном литоисчислении это соответствует возрасту в 3-3,5 млрд. лет. Но уже в момент образования осадков слюдянской серии, т.е. 2-2,5 млрд. лет назад, круговорот серы в океане достиг того уровня динамического равновесия, на котором остается практически постоянным вплоть до настоящего времени. Специальное определение возраста К-Аг методом в одном из образцов скаполита с месторождения Таежного, обладающем нормальным изотопным составом серы +20%, привело к значению  $2300 \pm 100$  млн. лет (Виноградов, Иванов и др., 1969). Это близко к возрасту регионального метаморфизма пород Алданского щита. Истинный возраст образования метасоматической минерализации и тем более возраст накопления осадков может быть намного древнее.

#### Историко-геохимические выводы

Установленные закономерности в распределении изотопов сульфатной серы в осадочных и метаморфических породах приводят к важным геохимическим следствиям. Выше уже говорилось, что изотопный состав океанической серы является важной планетарной константой. В течение всего фанерозойского (послепротерозойского) времени сера океанического сульфата характеризовалась утяжелением изотопного состава в среднем на 20%. Это утяжеление и постоянство изотопного состава океанической серы определяются сложным взаимодействием факторов ее динамического круговорота. Основным звеном большого миграционного цикла серы оказывается стадия илистых осадков, где происходит бактериальная редукция сульфатов. Общий изотопный баланс океанической серы зависит от суммарной интенсивности процессов редукции. В свою очередь интенсивность сульфатредукции на стадии накопления и раннего диагенеза осадков зависит от уровня биогенной продуктивности океанических резервуаров, которая связана прямым соотношением с количеством продуцируемого свободного кислорода. Из установленного факта постоянства изотопного состава серы океанического сульфата в течение фанерозойского времени неизбежно следует вывод о постоянстве биогенного круговорота вещества, количества живой материи и состава атмосферы в фанерозое. Изучение изотопного состава сульфатной серы в более древних образованиях Земли позволяет утверждать, как мы видели выше, что изотопный состав серы Мирового океана выдерживался на постоянном уровне и в гораздо более давнее геологическое время, соответствующее накоплению докембрийских осадочных толщ Памира и Южного Прибайкалья. Следовательно, и вывод о постоянстве количества

живого вещества Земли и существовании кислородной атмосферы распространяется вплоть до времени накопления осадков метаморфических пород.

Проведенные изотопные исследования убеждают нас в том, что в составе метасадочных пород Памира и Южного Прибайкалья существовали горизонты эвапоритов с гипсами, ангидритами, и возможно, галоидными солями. В более молодых доступных непосредственному изучению осадочных породах в нормальных фациях осолоняющихся бассейнов разрез начинается с образования доломитов. Мощные накопления доломитов характерны и для рассматриваемых докембрийских отложений. Следовательно, образование сульфатных пород и, вероятно, галитовых происходило в нормальной фациальной обстановке осолоняющегося морского бассейна. Это служит косвенным указанием на принципиальное сходство общего солевого состава древних докембрийских морей с фанерозойскими морями.

Наибольшее возражение, вероятно, может встретить утверждение о постоянстве количества живого вещества в течение столь длительного геологического времени. Наиболее четко и последовательно этот кардинальный геохимический вывод был обоснован в работах В.И.Вернадского. Однако вплоть до настоящего времени он разделяется далеко не всеми исследователями. Противники этой мысли обычно апеллируют к здравому смыслу и законам диалектического развития. Ведь на протяжении всего геологического времени прослеживается видовая эволюция живого вещества. Естественно, что здравый смысл требует и постоянного увеличения массы живой материи. Такому требованию противостоят, однако, строгие научные факты, так ярко суммированные и обобщенные гением Вернадского.

Он писал: "...количество живого вещества, по-видимому, является планетной константой со времени архейской эпохи, т. е. за все дление геологического времени.

В тех сложных динамических равновесиях, какие мы видим в биосфере, говоря о постоянстве явления, очевидно, отнюдь нельзя считать, что данное явление не меняется в своем числовом значении. Можно только утверждать, что пределы колебаний не меняются. Мы привыкли к такой форме постоянства в составе воздуха или в солевом составе океана. Их постоянство, т.е. неизменность пределов колебаний, указывает, что биосфера находится в очень устойчивом равновесии.

Мы привыкли к устойчивости состава воздуха, солевого состава океана в пределах исторического времени, но эта устойчивость должна указывать нам, что мы имеем дело с таким явлением, изменение которого не может происходить без разрушения очень глубоких черт природы.

Сейчас можно ставить только как подлежащую проверке очень вероятную гипотезу, что все эти постоянные пределы колебаний геологически вечны, т.е. неизменны в геологическом времени, составляют основные черты структуры биосферы, т.е. планеты. Противоречий этой гипотезе я сейчас в известных мне фактах не вижу" (Вернадский, 1954, стр. 190).

Глубочайшее эмпирическое обобщение В.И. Вернадского, которое можно считать одним из наиболее важных достижений его творческой мысли, находит независимое подтверждение в совершенно новой области фактов — изотопной геологии. Следы активной органической жизни, вероятно, в самых начальных формах ее развития четко фиксируются в изотопном составе серы докембрийских метаморфических пород. В составе пород видны также непосредственные следы присутствия органического вещества, которые проявляются, в частности, в интенсивной битуминозности пород. Так, Н.Бескровным (цит. по Н.А.Кудрявцеву, 1967) в архейских мраморах Слюдянки обнаружена нефтяная окраска у пересекающей их жилы битуминозного кальцита. Нами в мраморном карьере Перевальном на водоразделе рек Слюдянки и Похабихи обнаружены многочисленные прожилки битуминозного кальцита среди мраморов. Из материала двух таких прожилков из противоположных частей карьера был выделен сероводород. Изотопный состав серы был равен +15,9 и +22,3‰, что говорит о явном участии серы  $H_2S$  в биогенном цикле. Признаком былого присутствия органических веществ в докембрийских породах Южного Прибайкалья является графитизация пород.

К выводу о богатстве органической жизни в глубоком докембрии, обоснованном В.И. Вернадским, в последнее время вновь возвращается мысль исследователей. Это связано с изучением количеств свободного углерода (Сидоренко, Сидоренко, 1968) и с прямыми находками органических остатков в древних метаморфических толщах. Четкая послынная выдержанность графитизированных пород, их сопряженность с горизонтами битуминозных и содержащих сероводород карбонатов, резко утяжеленный изотопный состав серы в породах этих горизонтов указывают на некогда активный в химическом отношении характер углеродсодержащих соединений. Учитывая распространенность битуминозности по стратиграфическим горизонтам и по секущим трещинам, можно утверждать, что это вещество было достаточно подвижно. Не исключено, что оно напоминало по своим свойствам нефть. Сейчас мы переживаем период, когда спор о происхождении нефти вспыхнул с новой силой. С основными положениями сторонников органического и неорганического происхождения нефти читатель может познакомиться по докладам на Всесоюзном совещании по генезису нефти и газа 1967 г. (Генезис нефти и газа, 1967). Не вдаваясь в дискуссию по этому вопросу, отметим только, что основным тезисом сторонников неорганического происхождения нефти являются случаи нахождения нефтей в древних кристаллических породах, причем объяснить появление их там за счет миграции нефти из осадочного чехла затруднительно. Так, например, Н.А. Кудрявцев пишет: "В районе западного окончания озера Байкал, в котором находится Слюдянка, по сообщению С.Л.Гемпа, гидрогеологическая буровая скважина у Ангарских хуторов (6 км от озера), пройдя примерно 500 м по континентальным юрским отложениям, пересекла далее 30-метровую толщу красноцветных отложений, условно относимую к нижнему кембрию, и вскрыла под ними архейские гнейсы, в которых по трещинам были обнаружены обильные примазки жидкой нефти. Поскольку ни в красноцветном кембрии, ни в юре никаких

нефтепроявлений не было встречено, и красноцветные породы за нефтепроизводящие не могут быть приняты, то в данном случае мы имеем дело с еще одним примером проявления на берегу Байкала нефти несомненно глубинного происхождения" (Кудрявцев, 1967, стр. 267).

Зная, однако, что уровень развития жизни в глубоком докембрии вряд ли сильно отличался от фанерозойского, логично предположить, что и в докембрийских породах имелись все предпосылки для формирования нефти из органического вещества в дометаморфическую стадию жизни породы или в ходе ее глубокого термометаморфизма. Впоследствии нефть или исходное органическое вещество пород могло частично разложиться, образовав горизонты графитизации. Частично нефть могла мигрировать в верхние этажи разреза. Таким образом, древние метаморфические толщи докембрия могли быть источником или генератором нефти, возникающей из биоорганического вещества.

Из рассмотренных здесь данных следует еще один важный вывод. Если исходить из стабильности факторов круговорота серы, начиная с архейского времени, то для вулканических процессов как факторов формирования состава гидросферы и атмосферы на протяжении всего обозримого отрезка геологического времени, на остается места. С другой стороны, не приходится сомневаться в том, что большие количества летучих выделяются при вулканических извержениях. Если темп этих извержений в ходе геологической истории оставался на уровне, близком к современному, то соленость океана должна была бы примерно удвоиться за последний миллиард лет. Выход из этого противоречия состоит в предположении, что выделяемые с вулканическими извержениями летучие не поставляются подкорковыми магматическими очагами, а захватываются в пределах коры, т.е. летучие компоненты вулканических извержений не ювенильны по своей природе, а являются возрожденными, и участие их в вулканическом процессе есть один из этапов миграционных циклов элементов в пределах земной коры. Действительно, многочисленные исследования по изотопному составу кислорода и водорода вулканических вод четко показывают, что возможная примесь ювенильной составляющей в них находится за пределами аналитических ошибок (несколько процентов). С позиции корового источника серы легко интерпретируются и данные по изотопному составу вулканической серы.

Наконец, рассмотренные материалы могут иметь отношение еще к одному важному дискуссионному вопросу происхождения щелочных пород. Наряду с представлениями об их образовании в ходе магматической дифференциации существует мнение об их метасоматическом формировании. Оно было высказано, в частности, М.К.Пильтенко (1964). В дискуссионном выступлении И.Д.Царовского (1964) как довод против предположения М.К.Пильтенко был приведен факт отсутствия соленосных отложений среди докембрийских пород, где щелочной магматизм проявлен наиболее широко. Теперь мы знаем, что эвапоритовые фации существовали в глубоком докембрии и отсутствие их среди метаморфических пород связано лишь с неустойчивостью солей при метаморфизме. Это служит основанием заново пересмотреть аргументацию сторонников метасоматического образования щелочных пород.

Мы пытались провести рассмотрение вопросов исторической геохимии, опираясь только на данные по изотопному составу серы. Представляется, что они имеют фундаментальное значение, и подобный методический подход к вопросу оправдан. Интересно, что к аналогичным выводам подходят исследователи с совершенно иных позиций. Так, на прошедшем в Москве Международном геохимическом конгрессе А.В.Сидоренко с соавторами (1971) выступили с докладом, являющимся по сути дела итогом многолетних исследований авторов в области изучения особенностей осадконакопления в докембрии. Их выводы во многом совпадают с теми, которые были изложены в настоящей работе. Соответствуют этим выводам и данные Э.М.Галимова с соавторами (1968) по изотопному составу углерода архейских карбонатов.

Автор настоящей работы не уверен, что все изложенные здесь положения были бы безоговорочно приняты А.А.Сауковым. Он надеется, однако, что работа проводилась в соответствии с общей направленностью работы Александра Александровича и является развитием его идей в геохимии.

## Литература

- Вернадский В.И. Очерки геохимии. - В кн. "Избранные сочинения", т. 1, Изд-во АН СССР, 1954,
- Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. Изд-во "Наука", 1965.
- Виноградов В.И., Иванов И.Б., Лицарев М.А., Перцев Н.Н., Шанин Л. Л. О возрасте кислородной атмосферы Земли. - Докл. АН СССР, 1969, 188, № 5.
- Виноградов В.И., Лицарев М.А. Изотопный состав серы и некоторые особенности образования лазурита. - В кн. "Геохимия и минералогия серы", Изд-во "Наука", 1971.
- Галимов Э.М., Кузнецова Н.Г., Прохоров В.С. К вопросу о составе древней атмосферы Земли в связи с результатами изотопного анализа углерода докембрийских карбонатов. - Геохимия, 1968, № 11.
- Генезис нефти и газа. Изд-во "Недра", 1967.
- Гиммельфарб Б.М. Основные геологические закономерности размещения фосфоритовых месторождений СССР. - Труды Гос. Ин-та горнохим. сырья, 1959, вып. 2.
- Еременко Н.А., Панкина Р.Г. Вариации  $\delta S^{34}$  в сульфатах современных и древних морских водоемов Советского Союза. - Геохимия, 1971, № 1.
- Коржинский Д.С. Петрология архейского комплекса Алданской плиты. - Труды ЦНИГРИ (Ленинград), 1936, вып. 86.
- Коржинский Д.С. Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. - Труды ИГН АН СССР, 1945, вып. 61.
- Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения Прибайкалья. - Труды ИГН АН СССР, 1947, вып.29.
- Олт В.У., Калп Дж.Л. Геохимия изотопов серы. - В кн. "Новости зарубежной геологии", вып. 27, 1961.

- Пильтенко М.К. О возможности образования щелочных горных пород посредством палингенеза суперкристалльных соленосных толщ. - В кн. "Происхождение щелочных пород". Изд-во "Наука", 1964.
- Пиннекер Е.В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Изд-во "Наука", 1966.
- Проблемы палеоклиматологии. Сб. под ред. А.Э.М. Нейра. Изд-во "Мир", 1968.
- Рудник В.А., Соболев Э.В., Терентьев В.М. Об архейском возрасте древнейших пород алданского комплекса. - Докл. АН СССР, 1969, 188, № 4.
- Сауков А.А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд-во МГУ, 1963.
- Сахарова М.С. Метаморфические апатитоносные породы архея Южного Прибайкалья. - Труды Гос. ин-та горно-хим. сырья, 1955, вып. 2.
- Сердюченко Л.П. О происхождении апатитовых месторождений. - В кн. "Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций". Изд-во "Наука", 1967.
- Сидоренко А.В., Сидоренко Св. А. О распространенности предположительно биогенного углерода в докембрии. - Докл. АН СССР, 1968, 183, № 1.
- Сидоренко А.В., Теняков В.А., Розен О.М. и др. Основные черты геохимии гипергенеза раннего докембрия. - В кн. "Тезисы докладов на Международном геохимическом конгрессе", М., 1971.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза, т. III, Изд-во АН СССР, 1962.
- Тод Г., Монстер Д. Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних океанах. - В кн. "Химия земной коры", т. II. Изд-во "Наука", 1964.
- Трофимов А.В. Изотопный состав серы в метеоритах и в земных объектах. - Докл. АН СССР, 1949, 66, № 2.
- Тугаринов А.И., Гриненко В.А. Условия седиментации нижнепротерозойских формаций по данным вариаций изотопного состава серы в сульфидах. - В кн. "Проблемы геохимии", Изд-во "Наука", 1965.
- Царовский И.Д. Выступление в дискуссии. - В кн. "Происхождение щелочных пород". Изд-во "Наука", 1964.
- Чухров Ф.В., Виноградов В.И., Ермилова Л.П. К вопросу об изотопном фракционировании серы в протерозое. - Изв. АН СССР, серия геол. 1968, № 1.
- Шанин Л.Л., Иванов И.Б., Лицарев М.А., Гольцман Ю.В., Баирова Э.Д. О возрасте метаморфических толщ ваханской серии (юго-западный Памир). - Докл. АН СССР, 1969, 189, № 4.
- Butlin K.R. The bacterial sulfur cycle. - Research, 1953, 6, No 5.
- Holser W. T., Kaplan I.R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. - Chem. Geol., 1966, 1, No 2.
- Kaplan I., Smith I., Ruth E. Carbon and sulfur concentration and isotopic composition in Apollo 11 lunar samples. - Proc. Apollo 11 Lunar Science Conf., vol. 2, suppl. 1, 1970.
- Nielsen H. Schwefelisotope in marinen Kreislauf und des  $\delta S^{34}$  der früheren Meere. - Geol. Rundschau, 1966, 55.
- Nielsen H. Sulfur isotopes in the Rheingraben evaporite sulfates. - The Rheingraben progress report, 1967.
- Thode H.G., Monster I. Sulfur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. - Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1965, Mem. 4.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В РУДАХ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ СРЕДИЗЕМНОМОРСКОГО РТУТНОГО ПОЯСА

Н.А. Озерова, В.И. Виноградов, И. Млакар,  
В.П. Федорчук, И.Н. Титов

Средиземноморский рудный пояс, наравне с Тихоокеанским, локализуется подавляющую часть ртутных и сурьмяных месторождений мира. Эта приуроченность к двум геотектоническим поясам планетарного масштаба представляет главнейшую закономерность размещения важных в практическом отношении месторождений ртути и сурьмы (Смирнов, 1947; Кузнецов, 1970; Федорчук, 1964) и рассматривается в ряде работ как доказательство глубинного, возможно подкорового, происхождения ртути. При этом возникает вопрос о способах переноса ртути. Существует, в частности, предположение, что миграция ртути происходит в виде полисульфидных комплексов в щелочных растворах и что ртуть и сера имеют единый источник.

Обширный материал, накопленный к настоящему времени по геохимии изотопов серы и по изотопному составу серы гидротермальных руд, позволяет сделать некоторые общие заключения об источниках серы рудных месторождений. Прежде всего, изотопные данные показывают, что в подавляющем большинстве случаев сульфидная сера гидротермальных руд возникла в непосредственной близости от места рудообразования, т.е. имеет "местное" происхождение. Тем самым подтверждается очевидный факт, что миграция халькофильных элементов осуществляется в бессероводородных растворах, и главной конечной причиной рудообразования оказывается возникновение сероводородной обстановки на пути следования металлоносных растворов. Достаточно ясны, кроме того, и причины возникновения сероводородной обстановки. Основным источником серы гидротермальных руд оказывается сероводород, который образуется при восстановлении сульфатов осадочного происхождения. При этом в одних случаях восстановление сульфатов и образование сероводорода может совпадать по времени и месту с процессом рудообразования, в других — сероводород может возникать и накапливаться в подземных водах или в газовых ловушках задолго до процесса рудообразования и впоследствии при смешении с металлоносными растворами служить причиной образования сульфидных руд.

Некоторые работы, проведенные ранее (Озерова, Айдиньян и Виноградов, 1967; Виноградов, Озерова и др., 1972), показывают, что ртутные руды не представляют в этом отношении исключения. Они характеризуются теми же основными особенностями в распределении изотопов серы, что и другие типы гидротермальных руд, и можно полагать, что в их формировании также участвовала сера "осадочного цикла". Эти особенности заключаются в следующем: непостоянство изотопного состава серы сульфидов в пределах отдельных месторождений, отличия значений  $\delta S^{34}$  от нулевого и, что чрезвычайно важно, — обогащение серы тяже-

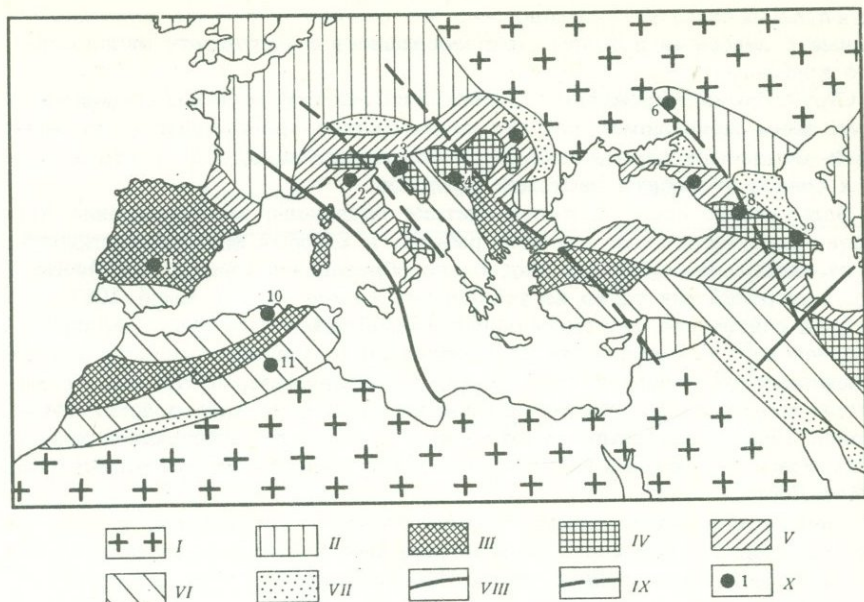
лым изотопом, а также наличие сульфатных минералов, отвечающих по изотопному составу серы осадочным сульфатам, и особенно - обогащенных по отношению к ним тяжелым изотопом серы. Все это указывает на участие сульфатов в рудообразовании и на процессы их восстановления с образованием сероводорода. Выявление признаков участия осадочных сульфатов в рудообразовании по изотопному составу серы в рудах заставляет искать геологические доказательства присутствия сульфатов в породах района. Поскольку сульфаты легко удаляются из разреза в ходе динамо- и термометаморфизма, согласование изотопных данных с реальной геологической обстановкой рудных районов требует специальных исследований.

В настоящей статье излагаются данные по изотопному составу серы в рудах ряда месторождений западного звена Средиземноморского рудного пояса, включающего такие крупнейшие ртутные месторождения мира, как Альмаден, Монте-Амиата, Идрия в северной ветви пояса и месторождения Северной Африки - в южной (фиг. 1). Полученные данные неравнозначны: материал личных сборов авторов изучен более детально; это относится к месторождениям и рудопроявлениям Югославии, в особенности к месторождению Идрия. Образцы по месторождениям Монте-Амиата и Альмаден представлены музеями СССР и частными лицами и поэтому данные по этим месторождениям более фрагментарны. Кроме того, были проведены некоторые дополнительные исследования для ряда рудных месторождений Донбасса, Закарпатья и Кавказа. Все эти месторождения приурочены к Средиземноморскому геосинклинальному поясу, за исключением месторождений Донбасса. В дальнейшем при описании результатов анализа изотопного состава серы в минералах приводятся сведения по геологии и минералогии изученных месторождений, особенно те из них, которые могут быть использованы при рассмотрении изотопных данных. Месторождения описываются сначала для северной ветви Средиземноморского рудного пояса (с запада на восток), потом - для южной.

### Месторождение Альмаден

Это месторождение - явление исключительное среди ртутных месторождений мира. Оно является первым не только по своим огромным запасам, но и по высокому качеству руд. С XVIII в. Альмаден приобрел значение мирового поставщика ртути и до сих пор сохраняет лидирующее положение, уступая в отдельные годы по добыче лишь месторождению Монте-Амиата. Неоднократно отмечалось, что его запасов хватит еще на 100 лет.

Месторождение расположено в Испании в провинции Андалусия. Район месторождения сложен метаморфическими породами докембрия (древнее плато Мисета), известняками, сланцами и песчаниками кембрия и отложениями силура - девона, представленными кварцитами, песчаниками и в различной степени битуминозными (углистыми и графитизированными) глинистыми сланцами.



Фиг. 1. Схема строения западной части Средиземноморского геосинклинального пояса по Г.А. Твалчрелидзе (1964)

I - докембрийские платформы; II - палеозойская геосинклинальная рама; III - срединные массивы обнаженные; IV - срединные массивы, перекрытые чехлом мезокайнозойских осадков; V - складки северного ствола пояса; VI - складки южного ствола пояса; VII - краевые прогибы; VIII - сужения пояса; IX - поперечные поднятия; X - местонахождение основных изученных месторождений: 1 - Альмаден, 2 - Монте-Амиата, 3 - Идриа и месторождения альпийской зоны, 4 - Авала и Заяче, 5 - Вышковское и Береговское рудные поля, 6 - Никитовское рудное поле, 7 - месторождения Северо-Западного Кавказа, 8 - Главного Кавказского хребта, 9 - Малого Кавказа; месторождения Северной Африки: 10 - Северной группы, 11 - Южной группы.

Собственно рудовмещающая толща, согласно описанию Парка и Мак-Дормида (1966), а также Цукетти (Zucchetti, 1966), представлена кварцитами и глинистыми сланцами с силлами базальтов и потоками лавы. Оруденелыми являются три пласта кварцитов. В районе Альмадена известны интрузивные породы - дайки и силлы диабазов, кварцевых порфиров и др. Все интрузивные образования моложе рудоносной толщи (третичные?). Весьма интересны на месторождении экзотические брекчии - так называемый "монашеский камень", с которыми ртутное оруденение обнаруживает поразительную пространственную связь. После тщательных

исследований было установлено, что это базальтовые туфы, близодновременные с лавовыми потоками, образовавшиеся в результате эксплозивного взрыва.

Структура месторождения спорна, и до сих пор не ясно, сформирована ли здесь моноклиналь или это серия сжатых эродированных антиклиналей. Осадочные породы либо залегают вертикально, либо круто падают к северу и разбиты системой разломов.

Большинство исследователей считают оруденение месторождения Альмаден гидротермальным, но есть работы, в которых авторы предполагают вулканогенно-осадочный способ его образования (Saupé, 1967). Возраст минерализации точно не установлен. Кроме Сопе (Saupé, 1967), который считает ее сингенетичной с вмещающими породами, т.е. нижнепалеозойского времени, есть предположение о принадлежности ее к верхнепалеозойскому времени образования (Твалчрелидзе, 1964); многие же авторы допускают еще более молодой возраст: мезо-кайнозойский (Магакьян, 1955), третичный (Vander Veen, 1921) и даже близкий к возрасту совсем недавнего периода активности термальных источников (Парк и Мак-Дормид, 1966).

Рудные тела имеют пластообразную форму. В составе руд преобладает киноварь. В ней часто, в виде карманов и скоплений между зернами, встречается самородная ртуть. Известны также пирит, а из нерудных минералов — карбонат, барит, натролит и битумы.

Изотопный состав серы для нескольких образцов киновари и барита из этих руд приведен в табл. 1.

Изотопный состав сульфидной серы в пределах месторождения смещен в сторону обогащения тяжелым изотопом и очень неоднороден. По шести определениям значения  $\delta S^{34}$  лежат в пределах от  $-0,6$  до  $+13,1$  при среднем значении  $+6,8\%$ . Наиболее вероятным источником серы в рудах месторождения Альмаден представляется сероводород, образующийся при восстановлении сульфатов осадочного происхождения. Восстановление происходило в условиях неустановившегося режима, т.е. скорость восстановления в различных точках была непостоянной. Это может означать, что генерация сероводорода происходила вблизи места рудообразования и одновременно с ним, и сероводород не успевал перемещаться и усреднить свой изотопный состав.

Особый интерес представляет анализ изотопного состава серы в двух образцах барита из киноварных руд. Сера барита оказалась необычно легкой для гидротермальных сульфатов. Подобный изотопный состав можно объяснить только тем, что в случае образования рассматриваемых баритов сульфатная сера возникала за счет окисления сульфидной. Подобные случаи возможны при образовании руд вблизи поверхности в пределах досягаемости кислородсодержащих вод; в частности, вторичные сульфаты окисления с легким изотопным составом серы отмечаются в районах активного вулканизма, где благодаря интенсивной циркуляции воздуха в нагретых и раздробленных породах активно идут процессы окисления.

Таблица 1

Изотопный состав серы в минералах месторождения Альмаден

Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
Киноварь	-0,6
"	+2,0
Киноварь, сросток мелких кристаллов	+5,8
"	+7,1
"	+12,4
"	+13,1
Барит из ртутных руд	+1,4
Тот же	+3,9

## Рудное поле Монте-Амиата

Район Монте-Амиата – один из крупнейших поставщиков ртути на мировом рынке; в отдельные годы он выходил на первое место по добыче металла, обгоняя даже уникальный Альмаден.

Рудное поле расположено в северной части Италии, в Тоскане. Площадь его, согласно описаниям Эккеля (Eckel, 1948) и В.Э. Пояркова (1955), сложена песчаниками, мергелистыми сланцами и известняками J, Cг и Pг. Для дальнейшего рассмотрения важно подчеркнуть, что известняки юры сильно битуминозны и в них известны залежи гипса. Осадочные породы перекрыты мощным лавовым покровом трахита, состоящим из двукратно изливавшихся потоков вулкана Монте-Амиата; возраст трахитов позднечетвертичный, возможно, четвертичный. Некоторые исследователи полагают, что с этим вулканом связано образование ртутных руд.

Оруднение приурочено в основном к сложно построенной зоне Главного разлома меридионального простирания, имеющего длину около 40 км при ширине 8 км, прослеживающейся вдаль восточного склона вулканической постройки Монте-Амиата. Зона осложнена многочисленными тектоническими нарушениями второго порядка, ориентированными в различных направлениях. В пределах Главного разлома известны многочисленные выходы термальных вод, содержащих значительные количества  $CO_2$  и  $H_2S$  и газопроявления, состоящие на 95–98% из  $CO_2$  и содержащие от 2 до 5%  $H_2S$ .

Рудолокализирующей структурой для ряда месторождений является зона брекчирования на контакте трахитового покрова с подстилающими осадочными породами. Таково положение крупнейшего в рудном поле месторождения Аббадиа Сан-Сальваторе. Рудная залежь имеет здесь плащеобразную форму.

Главным рудным минералом является киноварь, отмечаются также пирит и марказит, реальгар, аурипигмент, самородная сера, редко антимонит и в малых количествах самородная ртуть. Из жильных развиты глинистые минералы, кальцит и гипс. В кристаллах последнего иногда отмечаются включения киновари или реальгара. В настоящее время в некоторых источниках происходит отложение карбонатных травертинов и продолжается образование серы.

Возраст оруденения оценивается как поздне- или постплиоценовый, поскольку самые молодые отложения, вмещающие оруденение, образовались в плиоценовое время.

Каменный материал по месторождению Монте-Амиата, доступный нам для исследования, был очень ограничен. Между тем район месторождения крайне интересен для изучения геохимии изотопов серы. Связано это с тем, что вулканическая постройка Монте-Амиата прорывает мощную толщу юрских битуминозных доломитов и ангидритов. Ангидриты несут следы пластового течения и образуют куполообразные структуры, аналогичные наблюдаемым в соседнем районе Лардарелло (Cataldi, 1967). С комплексом юрских сульфатно-карбонатных пород связана обладающая крупными энергетическими запасами современная гидротермальная система района Монте-Амиата. Сочетанием в разрезе битуминозных и сульфатных пород следует объяснять столь широкое развитие в районе сероводородных вод и газов. Образование сероводорода происходит, по-видимому, за счет высокотемпературного восстановления сульфатов в горизонтах напорных вод гидротермальной системы. Изучение изотопного состава кислорода и водорода термальных вод района Монте-Амиата показало, что воды имеют метеорное происхождение, причем в глубокую циркулирующую включается до 45% выпадающих дождевых осадков (Cataldi, 1967). Молодой (постплиоценовый) возраст оруденения позволяет допустить, что на образование киновари так же, как и на образование самородной серы, шел сероводород, который и в настоящее время генерируется в толщах пород.

Данные по изотопному составу серы приведены в табл. 2. Три образца сульфидов характеризуются значениями  $\delta S^{34}$ , близкими к нулевому. Изотопный состав сульфатной серы гидротермального гипса (+11%) либо соответствует составу серы осадочных ангидритов, либо несколько облегчен по отношению к нему за счет частичной примеси сульфата окисления. Отсутствие каменного материала не позволяет дать определенный ответ на этот вопрос. Разница в составе сульфатной и сульфидной серы легко объясняется изотопным эффектом, который приводит в ходе восстановления сульфатов к обогащению сульфидной серы легким изотопом.

Достаточно четкая, как нам представляется, геохимическая обстановка в районе Монте-Амиата позволяет использовать его как модельный пример. На этом примере видно, что сульфидная сера, образующаяся в гидротермальном растворе, может иметь значения  $\delta S^{34}$ , близкие к нулевому, которые должны быть характерны для серы глубинных подкоровых очагов, но геологический анализ свидетельствует в пользу первично сульфатного ее происхождения. Следовательно, изотопный состав

Изотопный состав серы в минералах рудного поля Монте-Амиата

Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
Киноварь	+0,8
"	+1,3
Реальгар, в виде мелкой вкрапленности в кристаллах гипса	+2,9
Гипс гидротермальный, в виде прозрачных кристаллов, содержащих тонкую вкрапленность реальгара	+11,0

сульфидной серы рудных месторождений, соответствующий составу метеоритной серы, сам по себе не может являться критерием ее глубинного происхождения.

#### Месторождение Идрия

Месторождение Идрия входит в число крупнейших месторождений мира. За пять столетий почти непрерывной его эксплуатации было добыто около 2 тыс. т руды, что приближает его к уникальному Альмадену.

Геологическое строение месторождения Идрия очень сложно и в этом отношении оно не имеет себе равных. Чрезвычайную сложность строения месторождения Идрия отмечал при его посещении В.И. Смирнов: "Мне приходилось видеть много месторождений в разных частях света, в том числе и очень сложно построенных. Но должен откровенно сказать, что месторождения с такой структурой, как Идрия, я еще не встречал; оно несомненно относится к сложнейшим в структурном отношении эндогенным месторождениям мира" (Смирнов, 1965, стр. 85). Следует указать, что за последние 10-15 лет кардинально изменились представления о геологическом строении месторождения, что стало возможным благодаря проведению детальных стратиграфо-литологических исследований и глубокого структурного бурения в этом районе. Инициатор и руководитель этих работ И. Млакар - старший геолог рудника. Приводимое ниже описание геологического строения района и собственно месторождения дается по его материалам (Mlakar, 1967, 1969) с учетом данных Берце (Berce, 1962, 1965).

Месторождение расположено в северо-западной части Югославии, на стыке альпийских и мезозойских структур, на границе Альп и Динарид. Породы, слагающие рудное поле, по возрасту относятся к отложениям верхнего карбона, перми, триаса, мела и эоцена и представлены мощной толщей карбонатных пород с горизонтами глинистых сланцев и песчаников, включая туфогенные, и конгломератов. Магматическая деятель-

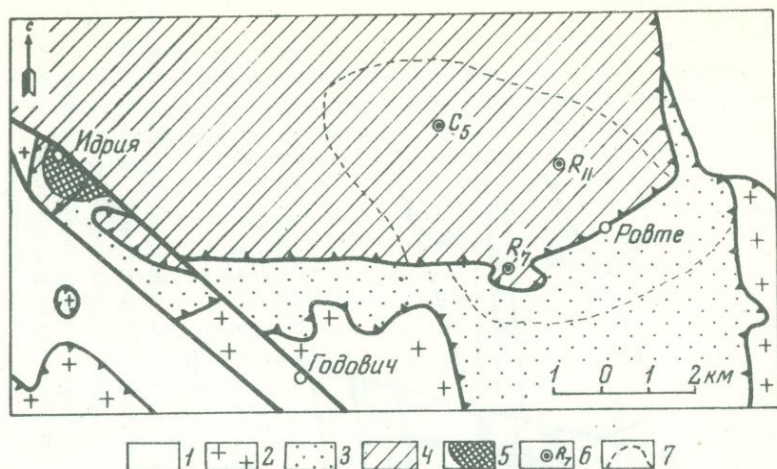
ность проявилась в среднем и верхнем триасе внедрением порфиритов, кератофиров, диабазов и их туфов. Тела, образованные ими, встречаются в пределах самого рудного поля. За его пределами, кроме того, известны эффузивные образования. Все эти породы образуют сложночешуйчатую надвиговую постройку, осложненную субвертикальными тектоническими нарушениями. Структура ее начала формироваться с границы карбона и перми и закончила - в эпоху альпийской орогении, но основной, орогенический, этап имел место в среднем и верхнем триасе.

В настоящее время структура месторождения вырисовывается следующим образом. Породы - от верхнего палеозоя до эоцена - образуют четыре покрова (фиг. 2 и 3). Автохтонная подложка состоит из меловых и несогласно на них налегающих эоценовых пород. На них надвинут I покров, представленный нижнемеловыми отложениями в нормальном залегании. II покров сложен верхнетриасовыми породами в опрокинутом залегании. В строении III покрова принимают участие верхнепалеозойские и триасовые породы. Он, в свою очередь, сдвоен и состоит из двух чашуй; породы здесь залегают субвертикально, в нормальном и опрокинутом залегании. IV покров, занимающий основную часть площади месторождения, сложен всеми породами, известными на месторождении - от  $Pz_2$  до  $Pg_2$  - в нормальной позиции.

Это сооружение, состоящее из покровов, представляет собой результат деформации в нижнетретичное время крупной лежащей складки. Автохтонные отложения, I и часть III покрова составляли нижнее крыло складки, II и опрокинутая часть III - среднюю часть, а верхняя часть складки сохранилась в IV покрове. Надвигание происходило с севера и северо-востока на юг. Суммарно надвиговые перемещения оцениваются цифрой порядка 30 км. Эти третичные движения в значительной степени замаскировали следы деятельности среднетриасовой орогенической фазы. В конечную стадию альпийского тектогенеза покровная структура была осложнена субвертикальными разломами, относящимися к системе нарушений северо-западного (динарского) направления; к таковым относятся Идрийский разлом и Зала (см. фиг. 3).

Оруденение приурочено в основном к III покрову, его верхней чешуе и ограничено с северо-востока и юго-запада вышеупомянутыми разломами. Рудная минерализация встречена во всех литолого-стратиграфических горизонтах, слагающих эту чешую, - от верхнего палеозоя до среднего триаса. Особо следует отметить уникальную рудоносность сильнобитуминозных пород. Наиболее богаты органическим веществом породы среднего триаса, представленные углистыми сланцами, так называемые "сконца", и верхнепермские доломиты. Они чрезвычайно интенсивно минерализованы: фактор рудоносности в битуминозных верхнепермских доломитах составляет 25%, а в породах "сконца" - 60 (!)%. Столь битуминозные породы, как "сконца", за пределами месторождения неизвестны.

Месторождение является практически монометалльным и мономинеральным. Руды представлены в основном киноварью при подчинном развитии самородной ртути; очень редко встречается метациннабарит. Кроме собственно ртутных минералов, отмечается небольшое количество дисульфидов железа, как сингенетичных с породами (конкреции), так и гидротермальных, в виде прожилков с киноварью. Известны буквально единичные на-



Фиг. 2. Схема геологического строения района месторождения Идриця (составлена И. Млакарот)

1 - автохтонные отложения и I покров; 2 - II покров; 3 - III покров; 4 - IV покров; 5 - месторождение; 6 - скважины, из которых анализировался осадочный гипс; 7 - область развития гипсоносных отложений

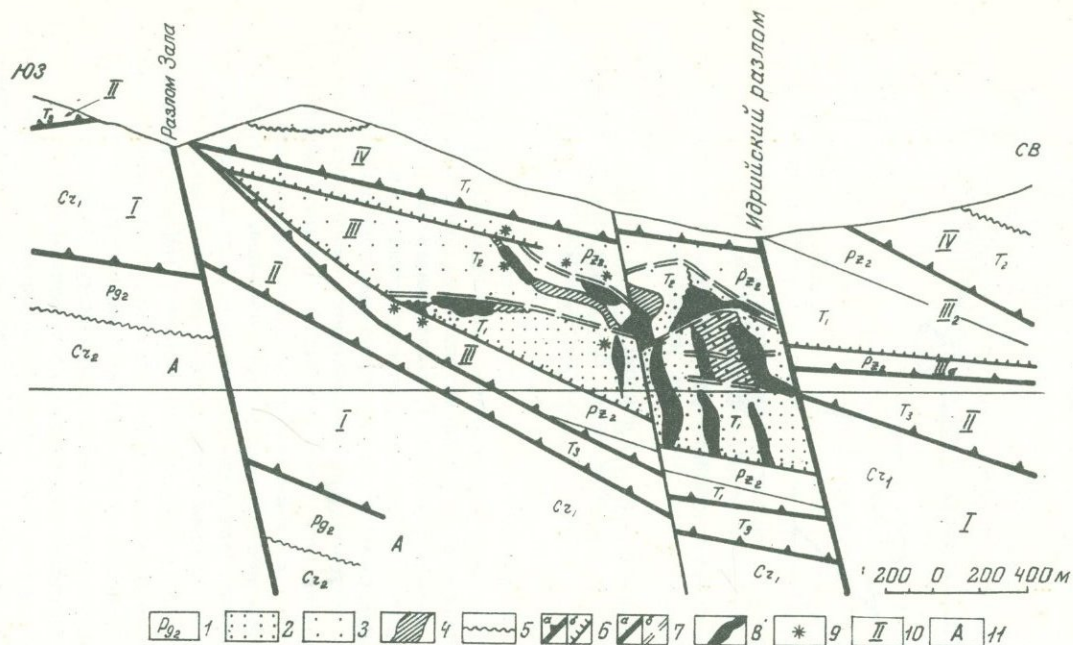
ходки галенита и аурипигмента (Colbinaldo, Slavik, 1961). Жильные минералы по распространенности резко уступают рудным. Среди них отмечаются карбонаты (кальцит, доломит), кварц, халцедон, редко флюорит.

Очень широко развиты битумы. Киноварные руды, пропитанные густым битуминозным веществом, здесь называют идриалитом. Известна ассоциация киновари с зеленоватым органическим веществом - идриалитом<sup>1</sup>. Можно неоднократно наблюдать выделения антрацита в виде прожилков и гнезд, иногда в ассоциации с кальцитом и киноварью.

Представления о генезисе месторождения различны. До недавнего времени его рассматривали как гидротермальное, в том числе и Берце (Berce, 1962, 1965), изучавший его в течение нескольких лет. В настоящее время И. Млакар и М. Дровеник (Mlakar, Drovnik, 1971) предполагают вулканогенно-осадочный процесс образования для части руд, в связи с триасовым эффузивным магматизмом.

Возраст месторождения оценивается по-разному. Первоначально предполагалось, что формирование руд протекало в триасе (Schrauf, 1891), позже господствовало мнение, что они образовались в третичное время (Pilz, 1915; Colbinaldo, Slavik, 1961). В настоящее время, по данным Берце и Млакара, месторождение рассматривается как среднетриасовое, а минерализация, распространившаяся по третичным разломам, считается переотложенной. Осмотревший месторождение В. И. Смирнов (1965),

<sup>1</sup> Минерал относится к группе слабо изученных, неопределенного состава; ориентировочная формула -  $C_{80}H_{156}O_2$ .



Фиг. 3. Геологический разрез через месторождение Идрия (составлен И.Млакарот)

1 - возраст отложений: Pg<sub>2</sub> - флишевая известково-сланцевая толща, Cz<sub>1</sub> и Cz<sub>2</sub> - известняки, T<sub>3</sub> - песчаники и доломиты, T<sub>2</sub> - доломиты, конгломераты, битуминозные сланцы, туффы и известняки, T<sub>1</sub> - доломиты, сланцы, известняки, Pz<sub>2</sub> - глинистые сланцы, песчаники и доломиты; 2 - нижний структурный этаж; 3 - верхний структурный этаж; 4 - интенсивно битуминозные породы; 5 - граница несогласного залегания пород; 6 - горизонтальные тектонические нарушения: а - граница покрова, б - надвиг; 7 - разломы: а - среднетриасового возраста, б - молодые, по-видимому, плиоценового возраста; 8 - рудные тела; 9 - проявления самородной ртути; 10 - номера покровов; 11 - автохтонное залегание пород

отмечает, что эти представления не вполне убедительны, и не исключает возможности формирования оруденения в третичное время.

По этому месторождению определен изотопный состав серы на достаточно представительном материале (табл. 3). Полученные результаты позволяют высказать некоторые соображения об источнике серы в его рудах.

Изотопный состав сульфидной серы месторождения Идрия лежит в пределах от  $-5,3$  до  $+8,6\%$ . Таким образом, разброс изотопных отношений серы достигает  $14\%$  и свидетельствует о приповерхностном, местном источнике сульфидной серы. Как уже говорилось, единственным возможным крупным генератором сульфидной серы в земной коре являются залежи осадочных сульфатов, подвергающихся восстановлению. Гипсы и ангидриты известны среди пород района. Изотопный состав серы этих осадочных сульфатов различен. Нижнепермские отложения содержат сульфаты с изотопным составом серы  $+6 - +9\%$ . Подобный изотопный состав вообще характерен для эвапоритов пермского времени<sup>1</sup>. Три образца сульфатов из триасовых отложений дали значения  $\delta S^{34} = +18, +24$  и  $+29\%$ . Неоднородный и очень тяжелый состав серы триасовых сульфатов непосредственно свидетельствует об участии их в процессах сульфатредукции.

Следует отметить, однако, что на территории собственно месторождения, хорошо разбуренной, не известно гипсоносных отложений. В то же время восточнее, в районе г. Ровте (см. фиг. 2), в нескольких километрах от месторождения, была установлена гипсоносная толща мощностью в  $100-150$  до  $200$  м. Гипс и реже ангидрит образуют прослойки мощностью в несколько десятков сантиметров, а также наблюдаются в виде прожилков, просечек и гнездообразных выделений в породах верхней перми и нижнего триаса. Гипсоносные верхнепермские отложения в районе г. Ровте представлены темно-серыми и черными, плитчатыми доломитами с глинистыми прослойками; в верхней части этих отложений появляется черный плитчатый и серый пористый известняк. На месторождении Идрия встречаются только доломиты. Мощность отложений  $50-70$  м.

Нижнетриасовые (нижнескитские) породы в равной степени развиты по всей рассматриваемой территории: Идрия - г. Ровте. Они представлены в нижней части доломитами со стилолитовой текстурой, в средней - чередованием серых зернистых и песчано-слоистых доломитов, а в верхней - красноцветными породами: серыми и красноватыми песчаниками и известково-слоистыми сланцами с гнездами оолитовых известняков. Мощность доломитовых пород  $150-170$  м, красноцветных - до  $120$  м. Известно, что на всей этой территории в нижнем триасе существовала огромная мульда длиной до  $1000$  км и шириной до  $100$  км.

Мы остановились на описании этих пород более подробно для того, чтобы аргументированно показать, что фациальный состав пород  $P_2 - T_1$

<sup>1</sup>Подробнее этот вопрос рассмотрен в статье В.И.Виноградова "Историзм в геохимии в свете данных по изотопному составу серы" (в настоящем сборнике).

Таблица 3

Изотопный состав серы в минералах месторождения Идрия

Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
Сульфиды	
Киноварь, метасоматически развивающаяся по оолитовым известнякам $T_1$	-0,2
Киноварь перетертая, из зоны Тг-разлома, проходящего в участке отбора пробы по оолитовым известнякам $T_1$	+4,5
Метациннабарит из оолитовых известняков $T_1$	+2,2
Киноварь, пропитывающая сильно битуминозный сланец $T_2$ - "сконца"	-4,6
То же	-5,3
" "	+0,5
Киноварь в туфах верхней части разреза $T_2$ , замещающая грубозернистый "обломочный" туф	-2,6
" " мелкозернистый туф	-5,5
" " тонкозернистый туф	-3,6
Послойное пропитывание киновари в туфах (полоска в 3 мм скрытокристаллической киновари)	-4,3
Киноварь из базальных конгломератов $T_3$	+8,6
Киноварь кристаллическая в ассоциации с кварцем (образец из музея рудника)	+0,5
Пирит жильный в ассоциации с киноварью (образец из музея рудника)	-1,6
Гипсы из осадочных пород за пределами месторождения	
Образец из доломитов $P_3$ (в интервалах глубин 379-498 м)	+9,6
То же из доломитов $P_3$ (в интервалах глубин 316-470)	+6,2
То же из доломитов $T_1$ (в интервале глубин 619-714 м)	+24,0
" " из линзы оолитового известняка среди сланцев $T_1$ (на глубине 530 м)	+17,7
" " из сланцев $T_1$ (в интервале глубин 439-619 м)	+28,7

на рассматриваемой площади — от месторождения Идрия до района г. Ровте — заметно не изменяется. Поэтому отсутствие гипсов на территории самого месторождения нам кажется логично связать с их последующим удалением из разреза, в частности, в результате восстановления до сероводорода. О широком развитии органического вещества в породах и рудах этого месторождения, необходимого для процесса сульфат-редукции, уже говорилось выше. Часть восстановленной серы, очевидно, пошла на осаждение ртути с образованием киновари.

#### Другие месторождения Югославии

Кроме месторождения Идрия, нами в небольшой степени проанализирован материал по другим ртутным и сурьмяным месторождениям Югославии, который, несмотря на свою фрагментарность, представляет некоторый интерес для более полного представления о распределении изотопов серы в различных месторождениях Средиземноморского ртутного пояса.

В северо-западной части Югославии, относящейся к зоне Альп, известны молодые третичные месторождения сурьмы и ртути, которые иногда рассматриваются как возможно регенерированные (Циссарц, 1958). В числе таких месторождений называют ртутное — Мария Река и сурьмяное — Трояне. Металлогенический характер этой провинции отличается большим разнообразием. Тектоническое строение очень сложное и отвечает альпийскому типу.

Месторождение Мария Река, по Циссарцу (1958) и Духовнику, приурочено к разлому на контакте отложений среднего триаса и пермикарбона и представлено вкрапленной рудой в песчаниках и частично в конгломератах. Здесь известны киноварь, тертаэдрит, пирит, халькопирит и кобальт-никелевые минералы; среди нерудных отмечаются кварц, анкерит и в небольшом количестве барит. В анализируемых образцах, предоставленных нам Духовником, киноварь наблюдалась в ассоциации с пиритом, барит также был в ассоциации с пиритом.

Геологическая позиция месторождения Трояне близка позиции Мария Река. Оно расположено в зоне разломов среди каменноугольных пород (песчаников, конгломератов и углистых сланцев). Оруденение антимонитовое.

К этой же металлогенической области приурочено месторождение Св. Анна. Оно обрабатывалось 100 лет назад, а в настоящее время до разведывается.

Месторождение Св. Анна, согласно Доленцу и Пифату, приурочено к толще карбонатных пород  $T_2$ , представленных доломитами с горизонтами черных битуминозных известняков и мергелей, при ударе издающих резкий запах сероводорода. В одном из горизонтов черных известняков мощностью около 3 м наблюдается оруденение месторождения Св. Анна. Этот пласт прослежен, примерно, на 20 км до австрийской границы, и в нем фиксируются рудопроявления и шлиховые ореолы рассеяния киновари. Из магматических пород известны дайки кератофиров. Породы в районе месторождения падают моноклиально к югу и пред-

положительно слагают северное крыло синклинали складки. Монокли-наль осложнена широтным надвигом и серией вертикальных нару-шений. В такой же, примерно, позиции, но только в доломитовых поро-дах  $T_1$  находится рудопроявление Котшна на территории Австрии.

В пределах этих месторождений преобладает сульфидная сера, обо-гащенная тяжелым изотопом до  $+4 - +8\%$ , а на месторождении Св. Ан-на даже до  $+20\%$  (табл. 4). Это определенно указывает, что сероводо-род, который связывал ртуть, возник за счет восстановления осадочных сульфатов. Общая ситуация в пределах каждого из этих месторождений вполне соответствует сделанному заключению.

Ртутное месторождение Авала и сурьмяное Заяче расположены в пограничной зоне внутренних Динарид и Родоп. Эта зона осложнена круп-ными глубинными разломами, идущими от района г. Белграда в направ-лении к г. Скопле, с которыми связаны различные формации магмати-ческих пород.

Месторождение Авала находится в районе г. Белграда. Оно разраба-тывалось еще в неолите; это - самые древние разработки на террито-рии Европы. Известно, что позднее его эксплуатировали римляне. В настоящее время оно вновь обрабатывается в небольших объемах.

Оруденение приурочено к протяженному массиву серпентинитов северо-западного простирания. Среди серпентинитов сохранились реликты гарц-бургита (Jadranin, 1962). Эти породы входят в состав одной из зон ультраосновных пород, развитых на территории Югославии (Maksimovič, 1968). С запада серпентинитовый массив по крутопадающему разлому граничит с известняками, мергелями и песчаниками нижнего мела, а с востока перекрывается отложениями понта. Меловые отложения и в мень-шей степени серпентиниты нарушены дайками гранодиорит-порфиритов и лампрофиров. Все оруденение на месторождении контролируется двумя тектоническими нарушениями северо-западного простирания и залегает среди лиственитов. Считают, что оруденение альпийское и образовалось в связи с интрузией дацит-андезитовой магмы (Jankovič, 1967), в райо-не месторождения проявленной в виде даек.

Среди ртутных минералов преобладает киноварь, отмечаются самород-ная ртуть и каломель. Кроме того, значительно развиты сульфиды же-леза (пирротин, пирит, марказит), в меньшем количестве арсенопирит, халькопирит. Отмечаются сфалерит, золото и сульфиды никеля (Jadra-nin, 1962; Jadranin, Rakič, 1965). Из нерудных известны кварц, барит, доломит, анкерит, авалит (Сг-иллит). Наиболее распространенная ми-неральная ассоциация: пирит-марказит, киноварь и барит. Следует ука-зать, что выделения киновари и сульфидов железа приурочены к двум различным системам трещин: выделение киновари всегда более позднее. Эти минералы проанализированы на изотопный состав серы (см. табл.4)

Месторождение Заяче расположено к северо-западу от Белграда. Это - одно из месторождений, слагающих сурьмяный пояс длиной 20 км. Главнейшие из них, кроме Заяче, Костайник, Столице и Крупань. Они составляют крупнейший в Европе сурьмяно-рудный район.

Собственно месторождение Заяче, по Живковичу, Циссарцу (1958) и В.И.Смирнову (1965), представляет собой пластовую залежь антимони-та в окварцованных известняках, находящихся под сланцами. Возраст

Изотопный состав серы в минералах некоторых ртутных и сурьмяных месторождений Югославии

Минерал	$\delta S^{34}, \%$
Месторождения альпийской зоны	
Рудопроявления Мария Река	
киноварь, в ассоциации с пиритом I	+6,0
пирит I	+7,3
пирит II	+6,2
барит в ассоциации с пиритом II	+8,6
Рудопроявление Трояне	
антимонит	+4,0
Месторождение Св. Анна	
киноварь	+20,0
гипс осадочный из отложений T <sub>2</sub>	+12,0
Рудопроявление Котшна	
киноварь	-5,8
Месторождения, приуроченные к пограничным зонам Динарид и Родоп	
Месторождение Авала (Щупля Стена)	
киноварь	+2,8
"	+4,9
пирит	+10,9
"	+14,0
барит	+21,5
"	+22,8
Месторождение Заяче (Костайник)	
антимонит	+2,4
барит	+14,3
Месторождения в Динаридах	
Рудный район Крешево-Яйце	
блеклая руда	-9,5
барит	0
гипс осадочный из отложений T <sub>1</sub>	+9,5
гипс осадочный из отложений P <sub>3</sub>	+11,9
Рудопроявление Мрачай	
блеклая руда (Hg - 4,5%)	-12,0
барит	+11,9

известняков  $C_2^1$ , а сланцев предположительно  $C_2^2$ ; он точно не установлен и возможно окажется более древним (S-D); в этом случае сланцы должны обладать тектоническим контактом с известняками по надвигу. Месторождение имеет двухъярусное строение: два горизонта известняков, разделенных сланцами; предполагается существование третьего яруса на глубине — известняков, также перекрытых сланцами. Породы смяты в пологие антиклинальные складки. Рудные тела приурочены к шарнирам и крыльям этих складок. На других месторождениях рудного района они известны и в синклинальных складках. На месторождении известны пластовые интрузии андезито-дацитов.

По геологической позиции месторождение Заяче похоже на ртутно-сурьмяные месторождения Южной Ферганы — Хайдаркан и Кадамджай. Но в отличие от них в Заяче развит андезит-дацитовый магматизм третичного возраста. Именно с ним некоторые исследователи связывают формирование сурьмяного оруденения (Циссарц, 1958).

Главным и практически единственным рудным минералом на месторождении является антимонит; в качестве примесей отмечаются галенит, сфалерит, пирит, марказит, киноварь. Из нерудных встречается кальцит и реже барит.

Для антимонита и барита с этого месторождения был определен изотопный состав серы (см. табл. 4). Барит здесь цементируется кальцитом и совместно с ним слагает жилу, выходящую по простиранию антимонитовой залежи.

Изотопный состав сульфидной серы в пределах этих двух месторождений (+2 — +14%) также свидетельствует о ее сульфатном источнике. Сама сульфатная сера с ее исходным или близким к исходному изотопным составом зафиксирована в составе баритов, для которых  $\delta S^{34}$  изменяется от +14 до +23%.

В зоне внешних Динарид расположен также рудный район Крешево-Яйце, где известны ртутные и ртутно-медные (с блеклой рудой) месторождения и рудопроявления. Район сложен толщей верхнепалеозойских и мезозойских, преимущественно карбонатных пород. Среди пермских и триасовых отложений известны красноцветные образования с гипсами. Тектоническое строение района характеризуется развитием надвигов и осложнено субвертикальными разломами. Поэтому блоки палеозойских пород часто приведены в соприкосновение с отложениями перми-триаса, в том числе гипсоносными.

Одно из ртутных месторождений этого района — Яйце — приурочено к зоне разлома в девонских известняках. Последние входят в состав серицит-кварц-карбонатной толщи, надвинутой на известняки триаса. По зоне разлома проходит тело кварцевых порфиров, которое как бы экранировало рудное тело. Среди рудных минералов наиболее широко представлены шватцит с развитой по нему вторичной киноварью и барит.

Примерно в 1 км от месторождения известны триасовые красноцветные песчано-глинистые отложения с пластами гипсов и ангидритов, а в 6 км — верхнепермские песчано-алевролитовые породы с мощной (20–30 м) толщей сплошных гипсов. Гипсы в пермских отложениях эксплуатируются, а в триасовых — рассматриваются как потенциальное месторождение.

В отдельных образцах с месторождения Яице, а также для осадочных гипсов из триасовых и пермских толщ был определен изотопный состав серы (см. табл. 4).

Аналогично по составу руд месторождение Мрачай. Здесь известны шпатцит (по нашим определениям содержит 4,5% ртути), киноварь, барит, кальцит. Но в отличие от месторождения Яице оно приурочено к зоне разлома в пермских породах, представленных битуминозными сланцами и известняками.

Нижнетриасовые и верхнепермские эвапориты характеризуются здесь (по двум образцам) изотопным составом серы +9 и +12‰. В то же время сульфидная сера имеет значения  $\delta S^{34}$  -9 и -12‰. Подобная довольно большая разница в изотопном составе сульфатной и сульфидной серы может объясняться особенностью условий сульфатредукции. Не исключено, что формирование руд происходило вблизи поверхности и сера могла неоднократно проходить через стадии окисления и восстановления. Во всяком случае, находка барита с  $\delta S^{34} = 0$  прямо указывает на образование сульфата за счет окисления сульфидной серы.

### Закарпатская провинция

В пределах Закарпатья промышленное ртутное оруденение известно пока лишь в пределах Вышковского рудного поля. Изотопный состав серы в рудах этого месторождения приведен в более ранней работе (Озерова, Айдиньян, Виноградова, 1967). Было установлено, что все сульфиды независимо от времени их выделения обладают сходным изотопным составом серы, близким к составу метеоритного троилита (табл. 5). Что касается сульфатной серы барита, исключительно обогащенной тяжелым изотопом  $\delta S^{34} +38\%$ , то она могла быть заимствована лишь из подземных вод, содержащих сульфатную серу, извлеченную из осадочных пород. Если полагать, что сульфидная и сульфатная сера рудообразующего раствора генетически взаимосвязаны, то нетрудно объяснить происхождение однородной по своему изотопному составу сульфидной серы биогенным восстановлением сульфатов в подземных водах.

Этому не противоречат геологические и минералогические данные. Вышковское рудное поле расположено в пределах Чоп-Вышковского горстообразного поднятия донеогенового фундамента и приурочено к узлу пересечения двух глубинных разломов. Это горстообразное поднятие ограничивает с юго-запада одну из впадин Закарпатского внутреннего прогиба - Солотвинскую. Закарпатский прогиб сложен мощной толщей молассовых и вулканогенно-осадочных отложений миоцен-плиоценового возраста.

Среди миоценовых пород Закарпатского прогиба известны гравелиты с глинисто-ангидритовым цементом и соляные отложения с включениями гипсов и ангидритов. Закарпатский прогиб в целом рассматривается как крупная неогеновая нефтегазоносная структура (Лазаренко, Гнилко и др., 1968). Поскольку эти структуры уже существовали ко времени рудообразования (Мерлич, 1958), то Чопско-Вышковское антиклинальное поднятие, осложненное тектоническими нарушениями разного порядка и блоковыми

Таблица 5

Изотопный состав серы в минералах Вышковского, Береговского рудных полей и Раховского месторождения Закарпатской провинции

Рудный район	Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰	
Вышковское рудное поле	Пирит	0,0	
	Сфалерит	-0,4	
	Метациннабарит	-2,1	
	Марказит	-5,9	
	Киноварь	-2,2	
	Барит	+38,1	
Береговое рудное поле	Беганьский участок		
	То же	Алунит	-2,1
	" "	"	-1,8
	" "	"	+3,0
	" "	Барит	+18,0
	Береговой участок	Алунит	+3,3
То же	"	+5,7	
Раховское месторождение	Галенит	+0,5	
	"	+0,7	
	"	+1,5	
	"	+2,3	
	"	+4,5	
	Пирит	+4,3	
	Барит	+19,9	
	"	+20,3	
	"	+20,4	
"	+24,4		

перемещениями, являлось областью разгрузки подземных вод нефтеносного Закарпатского прогиба. О возможном участии нефтяных вод в формировании ртутного оруденения Вышковского рудного поля свидетельствует наличие в рудах гатчетита и жидких органических образований типа "капельных" нефтей (Мерлич, 1958).

Такой же "метеоритный" изотопный состав серы, как и в сульфидах Вышковского рудного поля, имеют алуниты Береговского и Беганьского участков Береговского рудного поля. Его геолого-структурное положение подобно Вышковскому: это - приуроченность к Чоп-Вышковскому антиклинальному поднятию, примыкающему к Закарпатскому прогибу (Мукачевской впадине). По-видимому, образование здесь алунитов происходило в самых приповерхностных зонах, и сульфатная сера алунита обя-

зана своим появлением окислению сероводорода, который выделялся с вулканическими газами. Что касается происхождения сульфидной серы, то как геологические, так и изотопные данные позволяют считать полноправной наряду с ювенильной гипотезой гипотезу о первично-сульфатном источнике серы в гидротермальном рудообразовании рассматриваемых рудных полей.

Участие первично-сульфатной, коровой, серы в формировании месторождений Закарпатской провинции могло происходить и в более древние эпохи рудообразования. В качестве примера можно привести Раховское свинцово-цинково-баритовое месторождение. Оно приурочено к древнейшим из известных в Закарпатье палеозой-протерозойским (?) метаморфическим образованиям — биотитовым ортогнейсам и хлорит-серицитовым сланцам, которые выведены на поверхность в районе г. Рахова и входят в состав Мармарошского массива. Последний ограничивает с юга Карпатскую складчатую область, сложенную мощнейшими толщами флиша, относящегося к мелу и палеогену. С востока Мармарошский массив граничит с Закарпатским неогеновым прогибом. Но это современная структура района. Что касается геолого-структурного положения этой территории во время рудообразования (нижний мел, по Лазаренко, Гнилко и др., 1968), то его трудно восстановить, но можно высказать некоторые самые общие соображения: Мармарошский массив начал воздыматься в верхнем триасе и особенно интенсивно в нижнем мелу, отграничиваясь зонами разлома от флишевого бассейна, т. е. к моменту рудообразования здесь уже существовал приподнятый блок древних пород, граничащий с флишем.

В настоящее время район месторождения представляет собой брахантиклинальную структуру. Оруденение приурочено к зоне тектонического нарушения широтного простираения. Руды представлены барито-кварцевыми и кварцевыми жилами, а также брекчированными телами и зонами прожилково-вкрапленных руд. Среди рудных минералов встречаются галенит, сфалерит, пирит и другие, среди жильных — кварц, барит, карбонаты (Жуков, Радзиховский, 1968; Лазаренко, Гнилко и др., 1968).

Изотопный состав серы в минералах Раховского месторождения приведен в табл. 5. Как следует из приведенных данных, сульфидная сера по изотопному составу близка сере метеоритного троилита, состав серы баритов почти в точности соответствует составу серы океанического сульфата. Наиболее вероятным кажется предположение, что сульфатная сера баритов привнесена подземными водами из прилегающих к Раховскому массиву комплексов осадочных пород, поскольку этот массив был приподнят и служил областью разгрузки артезианских вод флишевых отложений.

#### Ртутная провинция Большого Донбасса

В настоящее время, помимо широко известного ртутного пояса Главного антиклинала с промышленным оруденением, намечаются еще два: Северный и Южный (Кирикилица, Ласьков, 1970). Оруденение Главного антиклинала составляет Центральный пояс и прослеживается на северо-запад в районы Дружковско-Константиновской антиклинали и соляноку-

польных структур Днепровско-Донецкой впадины. Здесь расположены с юго-востока на северо-запад: полиметаллические месторождения Нагольного Кряжа с небольшим проявлением киновари на Грековском участке, Никитовское рудное поле, месторождения Дружковско-Константиновской антиклинали и Славяновское рудопроявление в пределах Адамовского соляного штока. Все они контролируются дизъюнктивными структурами глубокого заложения, прослеживающимися в фундаменте Донбасса (Скаржинский, 1968).

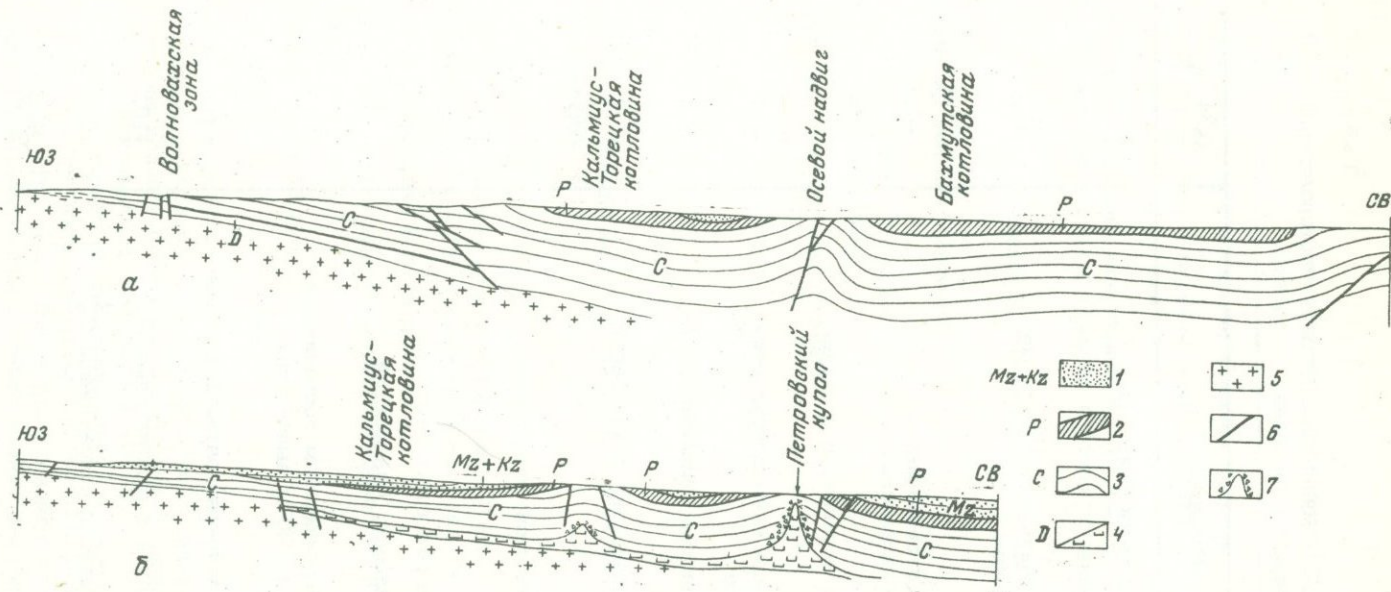
Изотопный состав серы по ртутным месторождениям этого пояса приведен в табл. 6. Сюда же включены единичные определения по Волновахой рудной зоне из Южного пояса, которая расположена в одноименной зоне разломов на сочленении Приазовского кристаллического массива с осадочным чехлом Донбасса.

Региональное положение рассматриваемых месторождений и рудопроявлений хорошо видно на схематических разрезах (фиг. 4). Осевой надвиг (см. фиг. 4,а) фиксирует положение Никитовского рудного поля и месторождений Дружковско-Константиновской антиклинали. Положение Славяновской солянокупольной структуры аналогично положению Петровской, показанной на приведенном разрезе (см. фиг. 4,б).

Изотопный состав серы в сульфидах Никитовского месторождения описывался нами раньше (Виноградов, 1963; Озерова, Айдиньян, Виноградов, 1967). Указывалось, что его однородность и близость к составу серы метеоритного триолита согласуются с представлением о ювенильном происхождении сульфидной серы. Но такой состав серы не противоречит и представляли об участии в гидротермальном рудообразовании сероводорода нефтяных вод. Возвращение к этому материалу связано с привлечением новых цифр и некоторых региональных геологических материалов.

Это в первую очередь относится к данным по Славяновскому рудопроявлению, расположенному в пределах одноименной солянокупольной структуры в Бахмутской котловине. Для дальнейшего рассмотрения важно отметить, что в строении этой котловины принимает участие нижнепермская галогенная формация мощностью более 1000 м с пластами гипсов и ангидритов, причем общая мощность пластов гипса и ангидрита составляет десятки метров (Левенштейн, 1966; Корневский, Бобров и др., 1968). Другим важным обстоятельством является нефтегазоносность пермских отложений (Корневский, Бобров и др., 1968).

Рудопроявление находится на северо-западной периклинали Славяновского поднятия, осложненного соляным диапиром – Адамовским штоком – и в зоне сочленения регионального разлома с нарушением второго порядка – Южным разломом. Этот новый для ртутных месторождений структурный тип, связанный с солянокупольной тектоникой, описан в работах С.И. Кирикилицы, В.А. Ласькова (1970), И.Л. Сафронова и И.Д. Энтелис (1966). Оруденение наблюдается в породах верхнего карбона, перми и нижнего триаса, а также в диапировой, чрезвычайно битуминозной брекчии, состоящей из обломков известняков и перетертого материала глинисто-углистого состава (фиг. 5,а). Наиболее богатая минерализация отмечается в брекчии. Рудные минералы представлены киноварью, пиритом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом и маркази-



Фиг. 4. Схематические геологические разрезы через западную часть Донецкого бассейна: а - через район Осевого надвига; б - через район Петровского соляного купола. Составлены по данным М. Л. Левенштейна, И. Р. Белоуса и П. П. Водопьянова.

Отложения: 1 - мезокайнозойские и мезозойские; 2 - пермские, содержащие гипсоносные и соленосные слои; 3 - каменноугольные терригенные (песчано-глинистые с прослоями известняков и пластами углей); 4 - девонские отложения (а - соленосные образования); 5 - докембрийские кристаллические породы; 6 - тектонические нарушения; 7 - брекчия кепрока

Таблица 6

Изотопный состав серы в минералах ртутных месторождений  
и рудопроявлений Донецкого бассейна

Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
Главная Донецкая антиклиналь	
Никитовское рудное поле	
Киноварь, хорошо образованные кристаллы из гнезд, выполненных диккитом	-1,1
То же	+1,2
Киноварь, вкрапленность в песчанике	-1,7
То же	+2,5
Киноварь из прожилков в ассоциации с диккитом	+1,2
Киноварь, выделения в виде кайм вокруг стяжений пирита в песчанике	-0,1
Антимонит, радиально-лучистые выделения в ассоциации с киноварью	-2,3
Пирит из прожилков в ассоциации с киноварью	+1,2
Барит из прожилков	+8,7
Нагольный Кряж, Грековский участок	
Киноварь	-4,5
Днепровско-Донецкая впадина	
Славянское рудопроявление, Адамовский соляной шток	
Киноварь, включения в битуминозном песчанике в зоне Южного разлома, в 250 м выше зоны кепрока	+13,6
Галенит в брекчии, в 50 м выше контакта с отложениями $P_1$	+10,8
Пирит в брекчии на контакте с отложениями $P_1$	+10,5
Пирит в брекчии на контакте с отложениями $C_3^3$	+8,0
То же	+21,8

Таблица 6 (окончание)

Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
Сера самородная в галите; брекчия кепрока	+20,9
Сера самородная в брекчии, в 60 м выше контакта с отложениями P <sub>1</sub>	+24,9
Барит из терцины, оперяющей Южный разлом, в 20 м выше контакта брекчии с отложениями P <sub>1</sub>	+30,7
Ангидрит из вмещающих гипсоносных отложений P <sub>1</sub>	+12,5
Гипс из тех же отложений	+9,3
Ново-Дмитровская воронка над одноименным соляным штоком	
Гипс из гипсоносных отложений Tг	+13,2
То же	+14,7
" "	+15,6
" "	+16,0
" "	
Сера, гнездообразные выделения в гипсоносных отложениях Tг	-6,0
То же	-8,1
Зона сочленения Донбасса с Приазовским кристаллическим массивом	
Волновахская рудная зона	
Киноварь, кристаллы из карстовых полостей в известняках C <sub>1</sub>	-10,9
Барит из прожилков	+8,1

том. Они сопровождаются кальцитом, анкеритом, сидеритом, кварцем, баритом, флюоритом и др.; в брекчии отмечается самородная сера. Интересны находки битумов в ассоциации с киноварью. Эти битумы детально описаны С. В. Кузнецовой (1970).

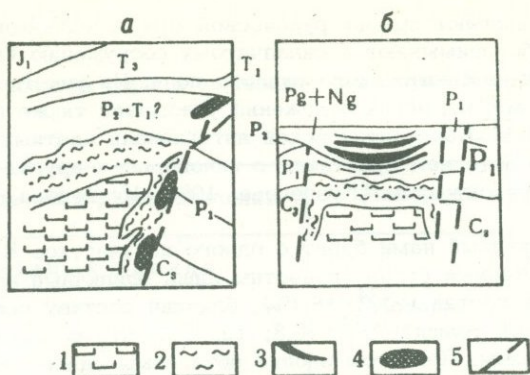
Уже материал по геологическому строению района рудопроявления позволяет предполагать значительную роль пластовых вод в рудообразовании (см. фиг. 4, б). Внедрение соляного штока сопровождалось интенсивными брекчированием, образованием тектонических нарушений. Зона

соляного штока являлась очагом разгрузки напорных вод, причем одновременно могли быть вскрыты различные горизонты подземных вод; это создавало благоприятную обстановку для смешения различных вод и минералообразования. Об этом же свидетельствуют данные и по результатам анализа изотопного состава серы руд Славяновского рудопроявления. Были проанализированы киноварь, галенит, пирит, барит и сера. Кроме того, анализировались гипс и ангидрит из вмещающей соленосной толщи нижней перми, гипс и ангидрит из брекчии кепрока соляного штока Степковского купола и осадочный гипс с включениями серы из третичной воронки, образовавшейся над Ново-Дмитровским соляным штоком (см. табл. 6).

Результаты исследований показали, что сульфатная сера из брекчии соляных штоков резко обогащена тяжелым изотопом серы. Это свидетельствует об интенсивной редукции сульфатов. В то же время разброс значений изотопного состава сульфатной серы (от +18 до +33‰ для Степковского купола) говорит о локальном проявлении сульфатредукции, происходившей непосредственно в зоне соляного штока. Эти особенности восстановления сульфатов проявились и в изотопном составе самородной и сульфидной серы. Он отличается общим значительным обогащением тяжелым изотопом  $S^{34}$  и большим разбросом изотопных отношений. Эти данные с несомненностью указывают на сульфатный источник сульфидной серы. Наиболее вероятно предположить, что сероводород возникал непосредственно в зоне соляного штока в процессе восстановления сульфатов при участии органических веществ нефтяного ряда. Локальная битуминозность брекчированных пород и выделения цветных битумов в районе соляных штоков свидетельствуют об их притоке в ослабленные зоны структур. Участки генерации сероводорода служили ловушками для таких халькофильных элементов, как железо, свинец, цинк, ртуть и др. К тому же выводу об образовании сульфидов этих металлов в брекчии кепроков соляных куполов в связи с миграцией углеводородов и процессами восстановления сульфатов пришли С. М. Корневский с соавторами (1968) на основании общегеологических и литологических данных.

Таким образом, проведенные исследования изотопного состава серы вместе с геологическими данными позволяют полагать, во-первых, что в формировании оруденения в пределах Адамовского соляного штока принимали участие пластовые воды нефтяного типа, что вполне согласуется с геологическим положением этой структуры, и, во-вторых, что сера сульфидных руд образовалась за счет восстановления осадочных сульфатов гипсоносной толщи, проходившего при участии органического вещества.

Как следует из этих даже немногочисленных данных, соляные купола характеризуются пестротой изотопных отношений в сульфатной и сульфидной сере, включая самородную, образовавшуюся за счет окисления сероводорода. Эта картина еще более усложняется, если учесть данные по изотопному составу серы в отложениях воронок над соляными штоками. Примером является Ново-Дмитровская солянокупольная структура, в кровле которой образовалась воронка, по данным М. Л. Левенштейна, выполненная на 750 м третичными отложениями (см. фиг. 5, б). Среди них выделяется толща неогеновых хемогенных пород мощностью до



Фиг. 5. Геологические разрезы через солянокупольные структуры Днепровско-Донецкой впадины: Адамовскую (а) и Ново-Дмитровскую (б). По С. И. Кирикилице и В. А. Ласькову (1970)

1 - соль; 2 - брекчия; 3 - бурые угли; 4 - рудные тела; 5 - тектонические нарушения

40 м, представленная глинистыми гипсами, карбонатно-гипсовыми породами и мергелями. Эта толща залегает над мощным пластом угля и перекрыта глинисто-диатомовыми породами и горючими сланцами. Гипсы являются первично-осадочными образованиями. В верхней части хемогенной толщи встречается самородная сера, эпигенетичная по отношению к вмещающим ее мергелям и карбонатно-гипсовым породам.

Возвращаясь к рассмотрению данных по изотопному составу серы в рудах Никитовского рудного поля, следует напомнить, что это рудное поле так же, как и ртутносные солянокупольные структуры и ртутные месторождения Дружковско-Константиновской антиклинали, контролируется единой системой глубинных разломов, а следовательно, между ними очевидно есть определенное генетическое родство. И так же, как структуры, связанные с соляными куполами, структуры Никитовского рудного поля и Дружковско-Константиновской антиклинали во время рудообразования были областями разгрузки подземных вод пермских гипсоносных и нефтеносных отложений Бахмутской котловины. Это отчетливо следует из геологического положения месторождения в региональном плане. Показанная на фиг. 4 а структура (см. Осевой надвиг), соответствующая району Никитовского рудного поля и Дружковско-Константиновской антиклинали, уже существовала ко времени рудообразования, поскольку возраст орогенической фазы, которая привела к воздыманию центральной части Донецкого бассейна, оценивается как верхнекаменноугольный или моложе швагеринового горизонта нижней перми (Нестеренко, 1961), а нижний возрастной предел ртутного оруденения по геологическим соображениям и данным абсолютного возраста считается верхнепермским - триасовым (Кузнецова, Скаржинский, 1966). И хотя непосредственно на ртутных месторождениях пермские отложения эродиро-

ваны; они либо слагают крылья рудоносной Дружковско-Константиновской антиклинали, либо примыкают к складчатому сооружению Главного антиклинала в районе Никитовского рудного поля. На участие в рудообразовании нефтяных вод пермских отложений указывает также присутствие в рудах Дружковско-Константиновской антиклинали цветных битумов - кертиситоидов - в тесном сростании с киноварью и других битумов, сопутствующих кертиситоидам (Кузнецова, 1966; Кузнецова, Руденко и др., 1967).

Проанализированный нами барит с одного из участков Никитовского рудного поля - Черный бугор (известны лишь единичные его находки) - имеет изотопный состав ( $\delta S^{34} = +8,7\%$ ), близкий составу серы гипсоносной нижнепермской толщи ( $\delta S^{34} = +9,3; 12,5\%$ ), что согласуется с таким предположением. При этом вполне объяснимы однородность изотопного состава, установленная в рудах Никитовского месторождения, и его близость к составу серы метеоритного троилита. Известно, что изотопный состав сероводородной серы нефтеносных горизонтов чрезвычайно однороден и выдерживается на огромных площадях; кроме того, он часто оказывается близким, а иногда в точности равным изотопному составу серы метеоритного троилита. Такой механизм образования сероводорода логично предположить в нефтеносных горизонтах Бахмутской котловины, что в свою очередь могло предопределить и "метеоритный" изотопный состав серы в рудах Никитовского месторождения. Таким образом, геологические и минералогические данные по Никитовскому месторождению не противоречат предположению об участии в рудообразовании коровой серы, но все же однозначно для Никитовского месторождения этого утверждать нельзя.

Единичные определения изотопного состава серы по Волновихскому рудопроявлению показали соответственно для киновари  $\delta S^{34} = -10,9$  и для барита  $+8,1\%$ . Это рудопроявление приурочено к полого залегающей толще интенсивно раскарстованных доломитов  $C_1$  (см. фиг. 4, а). Наиболее крупные выделения киновари наблюдаются в пустотах выщелачивания и глинистом материале, выполняющем карстовые полости. Здесь она выделяется в виде хорошо образованных кристаллов и их сростков (Нечаев, 1970;) это, очевидно, не только остаточные, но в основном, переотложенные образования. Возможно, что появление столь легкого изотопного состава серы в анализируемой киновари связано с процессом циклического окисления и восстановления в условиях кислородсодержащих вод карстовых полостей; необходимое для этого органическое вещество присутствует в избытке в виде углифицированных остатков флоры в глинистом материале, выполняющем карстовые полости.

#### Кавказская ртутная провинция

Результаты определения изотопного состава серы в рудах месторождений этой провинции опубликованы ранее (Озерова, Айдиньян, Виноградов, 1967). Там же была кратко описана геологическая позиция этих месторождений. Данные относились к месторождениям Северо-Западного Кавказа и Главного хребта (табл. 7). Было отмечено, что участие в гид-

## Изотопный состав серы в минералах некоторых месторождений Кавказа

Месторождение и рудопроявление	Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
Северо-Западный Кавказ		
Перевальное	Киноварь	-1,6
Красноуральское	"	-5,7
Фонарское	"	-5,0
Хамышкинское	Барит	+14,7
Главный Кавказский Хребет		
Цесское	Киноварь	-0,5
Эрцо	"	+6,3
Чордское	Барит	+19,0
Малый Кавказ		
Шор-булах	Киноварь	-2,5
Агя-таг	"	-6,2
Эйванское	"	-5,7
Левчайское	"	-1,8

ротермальном рудообразовании серы морского происхождения здесь возможно, но не может быть достаточно обосновано имеющимися данными.

Нами были проанализированы, кроме того, образцы киновари из месторождений Северо-Акеринской ртутной зоны Малого Кавказа (см табл. 7). Эта зона находится в пределах одноименной складчатой структуры и контролируется поясами сложно построенных разрывных нарушений, являющихся отражением глубинных разломов (Кашкай, Насибов, 1965). Разломы служили путями подъема огромных масс гипербазитов в меловую эпоху, образовавших протяженный офиолитовый пояс, а в третичное время они предопределили пути движения рудоносных растворов и формирование месторождений.

Породами, вмещающими ртутное оруденение, являются лиственнитизированные серпентиниты, вулканогенно-осадочные породы, песчано-глинистые отложения и иногда известняки верхнего мела.

Главный рудный минерал - киноварь, сопровождающийся незначительным количеством других сульфидов. Нерудные минералы представлены различными карбонатами и кварцем, реже баритом. Следует обратить внимание на широкое развитие битумов в ртутных рудах этих месторождений (Кашкай, Насибов, 1968); на некоторых участках они являются преобладающими минеральными образованиями, сопровождающими ртутное оруденение. Наблюдаются тесные их срастания с гидротермальными жиль-

ными минералами и киноварью; иногда битумы тонко распылены в кристаллах киновари.

Довольно однородный изотопный состав сульфидной серы, несколько сдвинутый в сторону его облегчения по сравнению с серой метеоритов, не дает возможности однозначно решить вопрос об источниках образования серы в рудах. Им в равной степени могут быть и глубинные подкоровые очаги и близповерхностные коровые генераторы сульфидной серы.

### Ртутная провинция Северной Африки

Эта провинция входит в состав южной ветви Средиземноморского ртутно-сурьмяного пояса, включающей ртутные и сурьмяные месторождения Алжира, Туниса и сурьмяные месторождения Марокко. В литературе указывалось, что некоторые из них эксплуатировались Betier, Dussert, 1931; Deleau, 1937; Deleau, Thiery, 1953; Glason, 1967; Mining annual, 1965. Сэнфельд, 1951; Твалчрелидзе, 1964).

В этой провинции выделяются две группы месторождений. Ниже для удобства изложения они условно названы Северной и Южной. Основной материал по изотопному составу серы руд, приведенный в табл. 8, получен для некоторых месторождений Северной группы, а для Южной — выполнены лишь единичные определения по одному из месторождений. В связи с тем что положение рассматриваемых месторождений в региональном плане весьма показательно, для интерпретации полученных результатов остановимся несколько подробнее на их геологическом положении.

Все месторождения расположены в области альпийской складчатости, протягивающейся по самой северной части Африканского континента. В ее пределах с севера на юг выделяются три геоструктурные зоны: Тельского Атласа; Высоких плато и Сахарского Атласа. Месторождения Северной группы расположены в складчатой зоне Тельского Атласа; в ее внутренней части, Южной — в складчатой зоне Сахарского Атласа.

Тельская зона имеет очень сложное строение. Наиболее детальное ее описание приведено в работе Дюран (Durand, 1969). По приведенным данным в состав внутренней зоны входят два крупных структурных элемента: древние Кабильские массивы на севере и зона Известняковой гряды (Кабильский Дорсаль) на юге (фиг. 6). Кабильские массивы сложены комплексом древних кристаллических пород. Кабильский Дорсаль представлен в основном терригенными и карбонатными породами  $P-Pg_2$ . К северу и к югу от Дорсалья развиты флишевые отложения  $J_2-Pg_3$ . На границе древних Кабильских массивов и Кабильского Дорсалья предполагается существование мощной зоны глубинного разлома. В районе Северной группы месторождений он перекрыт отложениями наложенной впадины. Именно к нему тяготеет большая часть ртутных месторождений Северной группы. Этот разлом, вероятно, является оперяющим более крупного трансрегионального Гибралтар-Сицилийского глубинного разлома; последний трассируется в прибрежной зоне полями развития эффузивных и субвулканических пород среднего и кислого состава ( $Ng_1$ ).

Таблица 8

Изотопный состав серы в минералах ртутных и ртути содержащих полиметаллических месторождений Северной Африки

Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰
Северная группа (Телльский Атлас)	
Ртутное месторождение	
Киноварь	+3,9
Метациннабарит, кристаллы размером в несколько миллиметров	+2,5
Ртутно-баритово-полиметаллическое месторождение	
Киноварь	+3,3
Барит I	+17,3
Барит II	+14,9
Алунит	+0,3
Ртутно-полиметаллическое месторождение	
Галенит, крупнозернистый	-1,5
" мелкозернистый	-2,7
Киноварь	-0,8
" из крупных кристаллов гипса	+1,2
" " "	+1,9
" " "	+5,6
Гипс гидротермальный, крупные кристаллы, содержащие включения киновари	+15,9
Гипс осадочный из отложений T в районе месторождения	+16,7
Ангидрит осадочный из отложений T за пределами месторождения	+14,3
Гипс осадочный из отложений Ng за пределами месторождения	+12,2
Ртутьсодержащее медно-полиметаллическое месторождение	
Блеклая руда (Hg - 6%) в ассоциации с баритом	-12,9
Барит	+3,6
Южная группа (Сахарский Атлас)	
Ртутьсодержащее полиметаллическое месторождение	
Блеклая руда (Hg - 4%) в ассоциации с баритом	+6,2
Барит	+22,5

Орогенный этап развития области альпийской складчатости завершился в конце миоцена. Ведущими элементами в тектонике внутренней части Телльского Атласа являются покровные и надвиговые структуры (средний эоцен – нижний миоцен), значительно затушевывающие складчатые сооружения и крутопадающие разломы, а в зоне Сахарского Атласа, наоборот, складчатые структуры и крутопадающие структуры отчетливо выражены.

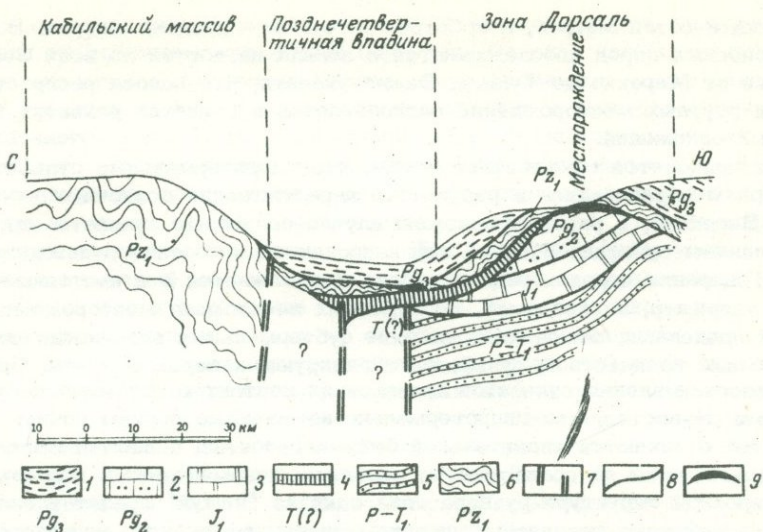
Возраст ртутного оруденения по крайней мере постмиоценовый, а может быть, и более молодой.

Изученные нами музейные образцы относятся, главным образом, к месторождениям Северной группы.

Район Северной группы месторождений частично охвачен геологосъемочными работами французских геологов (Raoult, 1968; Neumann, Vila, 1967). По их данным, рудное поле сложено несколькими комплексами пород: Кабильским, Дорсаль, Флишевым, Нумидийским и др. Они являются разновозрастными и сформированы в различных фациальных зонах. Их пространственное совмещение обусловлено значительными надвиговыми перемещениями (см. фиг. 6). В литологическом отношении это преимущественно пластичные глинистые породы и сланцы, и только комплекс Дорсаль, вмещающий основную часть оруденения, состоит из более хрупких терригенных и карбонатных пород. В результате надвиговых перемещений пластичных пород по породам комплекса Дорсаль сформировалась зона поднадвигового дробления пород. Поверхность ее имеет волнистый характер с положительными структурами в виде куполовидных поднятий и отрицательными бороздами выпахивания. В участках положительных поднадвиговых структур, в местах их пересечения с крутопадающими разломами, расположены все рассматриваемые месторождения этой группы. Рудные залежи имеют пластообразную или линзообразную форму.

По минеральному составу выделяются два типа месторождений: ртутный и ртутно-полиметаллический. Полиметаллическая ассоциация минералов здесь более ранняя и представлена галенитом, сфалеритом, ртутьсодержащими блеклыми рудами, а из жильных минералов – кварцем, баритом, иногда кальцитом. Минеральная ассоциация собственно ртутных руд сформировалась в более поздний этап; она местами накладывается на более раннюю ассоциацию и представлена киноварью, небольшим количеством пирита и нерудными – диккитом, кальцитом, гипсом, алунитом и др. Иногда она пространственно разобщена от полиметаллической, и в ней выделяются ранний метациннабарит и более поздние – киноварь, кальцит, диккит и др. Важно отметить, что в ртутных рудах на некоторых месторождениях широко развит гипс; он образует прозрачные кристаллы размером в несколько миллиметров, редко до нескольких сантиметров и иногда содержит включения кристаллической киновари. Киноварь отмечается также и в алуните.

Кроме описанной группы месторождений, в пределах Телльского Атласа известны проявления баритовых жил с полиметаллами, ртутьсодержащими блеклыми рудами и вторичной киноварью. С одного из таких рудопроявлений в блеклой руде и барите был определен изотопный состав серы (см. табл. 8).



Фиг. 6. Схематический разрез через район рудного поля в Северной группе месторождений (Север. Африка). Составлен с использованием данных Дюран (Durand, 1969).

1 - Нумидийский покров, верхнепалеогеновые отложения - глины и песчаники; комплекс Дорсаль; 2 - среднепалеогеновые отложения - песчаники и известняки; 3 - нижнеюрские отложения - доломиты; 4 - триасовые (?) гипсоносные глины, брекчированные; 5 - пермо-триасовая толща красноцветных пород - песчаники и аргиллиты; 6 - нижнепалеозойские метаморфические породы - гнейсы, метаморфизованные известняки, слюдястые и хлорит-серицитовые сланцы; 7 - предполагаемая зона глубинного разлома; 8 - поверхности покровов; 9 - рудная залежь

В Южной группе месторождений, приуроченной к складчатым структурам Сахарского Атласа, известны ртутно-полиметаллические месторождения. В этих месторождениях рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом, ртутьсодержащими блеклыми рудами и киноварью; они сопровождаются кварцем, баритом и кальцитом. В нашем распоряжении были блеклая руда и ассоциирующий с ней барит с одного из таких месторождений (см. табл. 8).

Из приведенных данных следует, что изотопный состав сульфидной серы в пределах различных месторождений Северной Африки мало отличается от состава метеоритной серы. Но это не позволяет сделать определенного заключения об источнике сульфидной серы руд. Что касается изотопного состава серы гидротермальных сульфатов, то он в точности отвечает составу серы осадочных гипсов и ангидритов (за исключением образца алунита), широко развитых в триасовых и неогеновых отложениях района. Наиболее значительны по мощности и распространенности гипсоносные отложения триаса. Мощность их составляет многие

десятки и сотни метров, а собственно гипсов — десятки метров. Выходы гипсоносных пород прослеживаются с запада на восток по всей Северной Африке от Марокко до Туниса. Важно указать, что полоса распространения ртутных месторождений располагается в пределах развития гипсоносных отложений.

Не приходится сомневаться в том, что гидротермальные сульфатные минералы образовались в результате переотложения осадочных сульфатов. Вероятно, в рассматриваемом случае осадочные сульфаты явились источником сульфидной серы, зафиксированной в составе рудных сульфидов. Генерация сероводорода в районе продолжается и в настоящее время. Так, например, в скважинах, пробуренных на площади месторождений и за их пределами, отмечаются выходы субтермальных вод иногда со значительным количеством сульфатов и газифицирующим сероводородом. Причиной восстановления сульфатов является их контакт с битуминозными породами. Известно, что гидротермально измененные породы вокруг рудных тел отличаются значительной битуминозностью и внешне выделяются темным цветом по сравнению со светлыми неизмененными породами, а в покровной структуре рудного поля одна из "чешуй" представлена нижнепалеозойскими породами с широким развитием углисто-глинистых сланцев.

#### Заключение

Суммируя изложенные выше материалы, можно сказать, что особенности распределения изотопного состава серы в рудах не связаны с размещением ртутных месторождений в планетарных структурах Земли, а, как было показано выше, зависят от конкретной геологической обстановки различных ртутных районов. Некоторые общие черты, характерные для размещения месторождений ртути, не отражены в изотопном составе серы руд этих месторождений. Так, например, известна приуроченность некоторых ртутных месторождений к региональным глубинным разломам, сопровождающимся поясами гипербазитовых пород. Такое положение ртутного оруденения рассматривается рядом исследователей как один из критериев глубинного, мантийного происхождения ртути. В то же время изотопный состав сульфидной серы в рудах этих месторождений чрезвычайно неоднороден. Это отчетливо следует из приведенных данных по месторождениям Северо-Акеринской зоны Малого Кавказа и Авала в Югославии. И если отрицательные и довольно однообразные значения  $\delta S^{34}$  сульфидов Малого Кавказа могут рассматриваться как результат изотопного обмена между сульфидной и сульфатной серой, происшедшего за счет первично-ювенильной серы, то чрезвычайно широкий разброс изотопных отношений сульфидной серы в месторождении Авала (см. табл. 4) исключает ее ювенильное происхождение и должен рассматриваться как следствие первично-сульфатного, корового ее происхождения.

Во многих рассмотренных случаях источником сульфидной серы ртутных месторождений Средиземноморского пояса оказываются толщи осадочных сульфатов. Генерация сероводорода происходит в результате восстановления серы гипсов и ангидритов осадочных пород. В других слу-

чаях на основании изотопных данных не удается сделать определенный вывод об источнике сульфидной серы руд. По ряду косвенных признаков и по аналогии с другими сходными месторождениями можно заключить, что и в этих случаях вполне вероятно участие в рудообразовании серы осадочного цикла. В этом отношении ртутные месторождения не отличаются от месторождений других типов гидротермальных сульфидных руд. Следовательно, присутствие в разрезе гипсоносных отложений и битуминозных пород служит необходимой предпосылкой для формирования крупных скоплений сульфидных руд. Эти факторы должны учитываться при оценке провинций на перспективность сульфидного оруденения.

Что касается источников самой ртути, то в последнее время накапливается все больше данных о ее возможном ювенильном происхождении в месторождениях, приуроченных к региональным ртутным поясам, в том числе и к Средиземноморскому рудному поясу, и о выделении ее из глубин Земли в виде ртутных эманаций. Сера, судя по результатам, изложенным выше для Средиземноморского ртутного пояса, очевидно, при этом не сопровождает ртуть из глубин Земли, а является ее осадителем в земной коре. В каких-то участках земной коры пути их скрещиваются, и происходит фиксация ртути с образованием рудных скоплений.

### Литература

- Виноградов В.И. Изотопный состав серы в породах и минералах Никитовского месторождения в Донбассе. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99.
- Виноградов В.И. Роль сульфатов в рудообразовании. — В сб. Изотопы серы и вопросы рудообразования. Изд-во "Наука", 1967.
- Виноградов В.И., Озерова Н.А., Галкин М.А. О сульфатном источнике серы в рудах ртутных месторождений Северо-Сакынджинского рудного узла (Якутия) по данным изотопного состава серы. — Докл. АН СССР, 1972, 202, № 3.
- Жуков Ф.И., Радзиховский В.Ф. Гидротермальное оруденение каледонского структурного этажа. — В сб. "Особенности размещения гидротермального оруденения в структурных этажах Карпат". Изд-во "Наукова думка", 1968.
- Кашкай М.А., Насибов Т.Н. Ртутоносность Северо-Акеринской металлогенической зоны Малого Кавказа. — Геол. рудн. месторожд., 1965, 7, № 6.
- Кашкай М.А., Насибов Т.Н. О ртутоносных твердых битумах Малого Кавказа. — Геохимия, 1968, № 9.
- Кирикилици С.И., Ласьков В.А. Новый структурный тип ртутных месторождений в УССР. — Изд-во Укр. НИИТИ, 1970.
- Кореньевский С.М., Бобров В.П., Супронюк К.С., Хрушов Д.П. Галогенные формации Северо-Западного Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины и их калиеносность. Изд-во "Недра", 1968.
- Кузнецов В.А. Ртутные провинции СССР. — Геол. рудн. месторожд., 1970, 12, № 1.
- Кузнецова С.В. Минеральный состав ртутного рудопроявления Дружковско-Константиновской антиклинали в северо-западном Донбассе. — В сб. "Полезные ископаемые Украины". Изд-во "Наукова Думка", 1966.

Кузнецова С.В. Минералогия и некоторые вопросы генезиса ртутных и свинцово-цинковых рудопоявлений северо-западной части Донбасса. - Автореф. на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук. Киев, 1970.

Кузнецова С.В., Руденко М., Скаржинский В. Про гидротермальный битум з ртутного родовища Дружківсько-Константиновської антиклиналі Донбасу. - Геолог. ж., 1967, 27, вып. 1.

Кузнецова С.В., Скаржинский В.И. К вопросу об условиях образования и возраста Никитовского сурьмяно-ртутного месторождения в Донецком бассейне. - Докл. АН СССР, 1966, 170, № 6.

Лазаренко Э., Гнилко М., Зайцева В. Металлогения Закарпатье. Изд-во Львовск. Ун-та, 1968.

Левенштейн М.Л. Новые данные о составе и строении нижнепермских отложений Донецкого бассейна. - В кн. "Материалы по геологии и газоносности нижнепермских отложений юга Русской платформы". Харьков, 1961.

Магакьян И.Г. Рудные месторождения. Госгеолтехиздат, 1955.

Мерлич Б.В. Закономерности формирования ртутного оруденения в Закарпатье. - Сов. геол., 1958, № 2.

Нестеренко Л.П. Пермские отложения Донецкого бассейна. - Автореф. докт. дисс., Л., 1961.

Нечаев С.В. Минерализация Волновахской зоны разломов. - Изд-во "Наукова Думка", 1970.

Озерова Н.А., Айдиньян Н.Х., Виноградов В.И. Изотопный состав серы ртутных месторождений. - В сб. "Изотопы серы и вопросы рудообразования". Изд-во "Наука", 1967.

Парк Ч.Ф., Мак-Дормид Р.А. Рудные месторождения. Изд-во "Мир", 1966.

Поляков В.Э. Ртуть и сурьма. Оценка месторождений при поисках и разведках. Госгеолтехиздат, 1955.

Сафронов И.Л., Энтелис И.Д. Новые типы промышленного оруденения ртути и полиметаллов на северо-западном Донбассе. - В сб. "Полезные ископаемые Украины". Изд-во "Наукова Думка", 1966.

Скаржинский В.И. Основные закономерности размещения и перспективы поисков месторождений ртути на Украине. - Геол. ж., 1968, 28, вып. 5.

Смирнов В.И. Геология ртутных месторождений Средней Азии. Госгеолтехиздат, 1947.

Смирнов В.И. Три недели в Югославии. - Вестн. МГУ, 1965, серия IV, № 1.

Сэнфельд П. Месторождения свинца и цинка Туниса. - В кн. "Геология, парагенезис и запасы руд зарубежных месторождений свинца и цинка". Изд-во ИЛ, 1951.

Твалчрелидзе Г.А. Некоторые особенности металлогении Средиземноморского геосинклинального пояса. - В кн. "Закономерности размещения полезных ископаемых", т. VII. Изд-во "Наука", 1964.

Федорчук В.П. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. Изд-во "Недра", 1964.

Циссарц А. Полезные ископаемые Югославии. Изд-во ИЛ, 1958.

- Berće B. The problem on structur and origin of the Hg-ore deposit Idrija. – Rendiconti Soc. Min. Ital., 1962, An. 18.
- Berće B. Geology of the Idrija mercury deposit. – Geologija, 4 knjiga. Beograd, 1965.
- Bétier G., Dussert D. Les mines et les carrieres en Algérie. Larose, édit., Paris, 1931.
- Cataldi R. Remarks on the geothermal research in the region of Monte-Amiata (Toskani – Italy). – Bull. volcanol., 1967, 30.
- Colbertaldo D., Slavik S. Il giacimento cinabrifero di Idria in Yugoslavia. – Rendiconti Soc. Min. Ital., 1961, An. 17.
- Deleau P. Carte géologique d'Algérie au 50 000-e Feuille de Jemmape (N32). – Publ. Serv. Carte géol. L'Algérie. Alger, 1937.
- Deleau P., Thiéry P. Les gîtes d'antimoine du département de Constantine. Le gîte d'Ain-Kerma. – Publ. Serv. Carte géol. L'Algérie. Alger, 1953, Bull. No 1.
- Durand Delga M. Mise au point la structure du nord-est de la Berbérie. – Bull. Serv. géol. L'Algérie, 1969, No 39.
- Eckel E.B. Mercury industry in Italy. – American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. Technical Publication, No 2252. Class I, Mining Technology, January, 1948 (Русский сокp. пер.: В.П. Федорчук "Ртутная промышленность Италии". ОНТИ ВИЭМС, М., 1967).
- Glason J. Recherches sur la géologie et les gîtes métallifères du Tell Settien (Algérie). – Bull. Serv. Géol. L'Algérie, 1967, 1, No 32.
- Jadranin D. Leziste zive Suplja Stena. – V savetovanja geologa F.N.R. Jugoslavije. Beograd, 1962.
- Jadranin D., Rakič S. Ni-paragenesis in the Suplij Stena Mercury Mine. – Vesnik zavoda za geoloska i geofizicka istrazivanja, 1964/65, ser. A, No 22–23.
- Jancovič S. Metalogenetske epoche i rudonosna produkcje Jugoslavije. Beograd, 1967.
- Maksimovič Z. and S. Lithium, sodium and potassium in Alpine Ultramafic Rocks. In: "Origin and distribution of the Elements". Pergamon Press, Oxford – New York, 1968.
- Mining Annual Rev., Algeria, 1969, Juin.
- Mlakar I. Primerjava spodnje in zgornje zgradbe idrijskega rudisca. – Geologija, 10 kn., Ljubljana, 1967.
- Mlakar I. Krovna zgradna idrijsko zirovskega ozemlja. – Geologija, 12 kn., Ljubljana, 1969.
- Mlakar I. in Drovenik M. Strukturne in genetske posebnosti indrijskega rudišča. – Geologija, 14 kn., Ljubljana, 1971.
- Neumann M., Vila I.M. Analyse stratigraphique et structurale du flich de Penthièvre (nord du Constantinois, Algérie). – C.R. Soc. Géol. Fr., 1967, No 4.
- Pilz A. Das zinnobervorkommen von Idria in Krajin unter Berücksichtigung neuerer Aufschlusse. – Glückauf, Essen, 1915.
- Raoult (I.–F.). Chevachements d'âge éocène dans la Dorsal du Djebel bou Aded. Est de la chaîne Numidique, Algérie. – C.R. Acad. Sci. Paris, D, 1968, 266, No 9.

- Saupé F. Note préliminaire content la genése du gisement de mercure d'Almadén. — Mineralium Deposita, 1967, 2, No 1.
- Schrauf A. Über Metacinnabarit von Idria und dessen Paragenesis. — J. Geol. R.A. Wien, 1891.
- Veen R.W., van der. The Almaden mercury ores and their connection with igneous rocks. — Econ. Geol., 1921, 19, No 2.
- Zucchetti S. Osservazioni sul giacimento mercurifero di Almadén in Spagna. — Metallurgia Italiana, 1966, décembre.

# ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ТИПА МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ И ЕГО ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В. М. Белый

Изучение геохимической истории отдельных элементов, участвующих в рудообразовании, как известно, может оказать существенную помощь в расшифровке некоторых сторон формирования руд. Одним из широко используемых в этом отношении элементов является сера. Циклический характер этого элемента, широкое участие его в биогенных процессах отражено в изотопном составе. Изучение его позволяет устанавливать отдельные черты геохимической истории серы до того момента, как она зафиксировалась в рудных минералах. В некоторых случаях такой подход позволяет делать выводы о способах образования самих руд. Сказанное в первую очередь относится к низкотемпературным рудам, и особенно к месторождениям медистых песчаников. Многочисленные изотопные исследования, проведенные на месторождениях этого типа в пределах многих меденосных провинций мира, отчетливо показали, что сера, входящая в состав руд, в своей геохимической истории прошла биогенный цикл, а значит, несомненно, имеет коровое происхождение. При этом оказалось, что данные по распределению изотопов серы, характеризующие отдельные меденосные районы в целом, в ряде случаев имеют большое сходство с особенностями изотопного состава серы диагенетических сульфидов современных морских илов. Получив такие результаты, многие авторы сделали вывод о первично-осадочном происхождении изученных месторождений медистых песчаников. Этот вывод, однако, становится далеко не очевидным после выяснения особенностей распределения изотопов серы в пределах отдельных месторождений и особенно в пределах отдельных рудных горизонтов и залежей. Вместе с тем исследования показали, что ряд меденосных провинций мира даже при суммарном рассмотрении характеризуется значениями  $\delta S^{34}$  сульфидной серы, резко отличными от таковых для осадочно-диагенетических сульфидов.

Таким образом, хотя вывод о биогенной природе сульфидной серы на месторождениях медистых песчаников не вызывает сомнения, вопрос о месте сульфатредукции, т.е. вопрос о том, на какой стадии существования осадочной породы этот процесс происходил, остается открытым.

Процесс бактериальной сульфатредукции чрезвычайно широко осуществляется в природе, в том числе и в осадочных горных породах на различных стадиях их эпигенетического преобразования. Основываясь на общих особенностях поведения изотопов серы в низкотемпературных условиях верхних частей земной коры, следует признать, что эпигенетический процесс вполне мог привести к тому распределению изотопов серы, которое существует на всех без исключения месторождениях типа медистых песчаников.

При этом мы можем указать на конкретные экзогенные эпигенетические процессы, приводящие к тому или иному распределению изотопов серы на месторождениях.

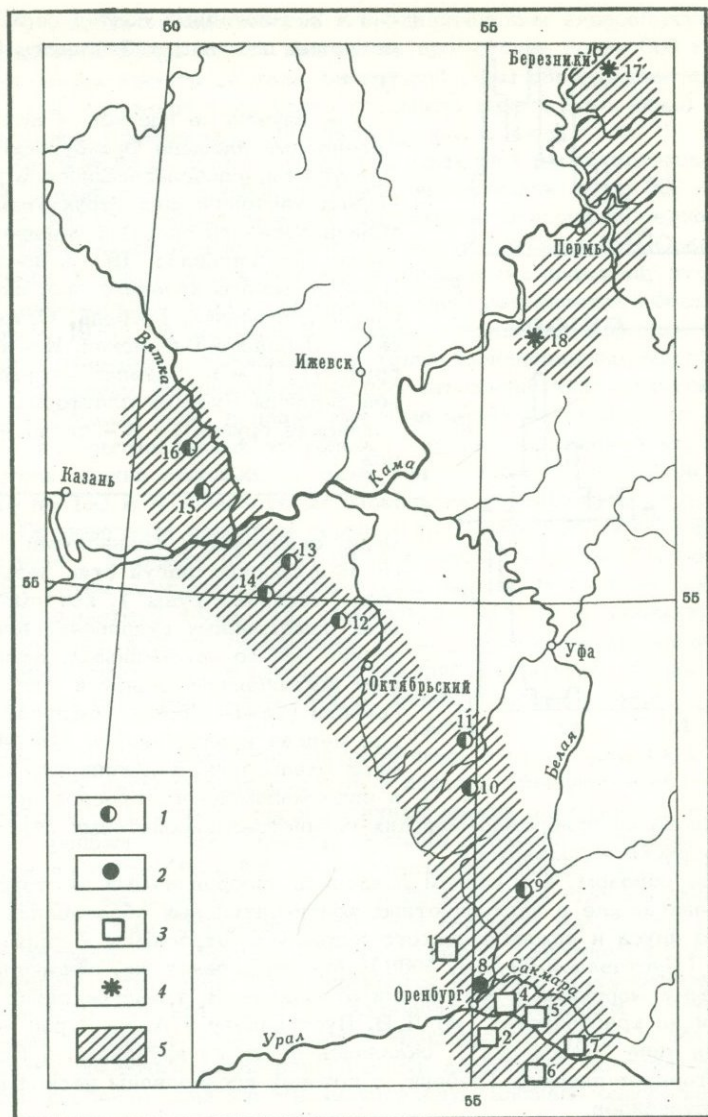
Так, изотопный состав сульфидов на месторождениях медного пояса Центральной Африки позволяет считать, что эти руды образовались в результате сульфатредукции в бескислородных условиях типа восстановления сульфатов на водо-нефтяном контакте. Именно в этих условиях образуется однородная и сравнительно утяжеленная (+5,0 ÷ +15,0%) сульфидная сера. Подобный изотопный состав серы сульфидов характерен для подавляющего большинства месторождений Замбии (Северная Родезия) и Катанги (Dechow, Jensen, 1965).

Резкое обогащение сульфидов изотопом  $S^{32}$  (до -30,0 ÷ -40,0% и более), указывающее на существенно иные условия восстановления сульфатов, устанавливается на месторождениях медистых песчаников плато Колорадо (Jensen, 1963), Донбасса и Западного Предуралья (см. ниже), медистого сланца Северо-Западной Германии и Северной Голландии (Marovsky, 1969). Особенно отчетливо подобный процесс проявился в медных рудах Западного Предуралья.

Медные руды Предуралья и изотопный состав серы, заключенный в них

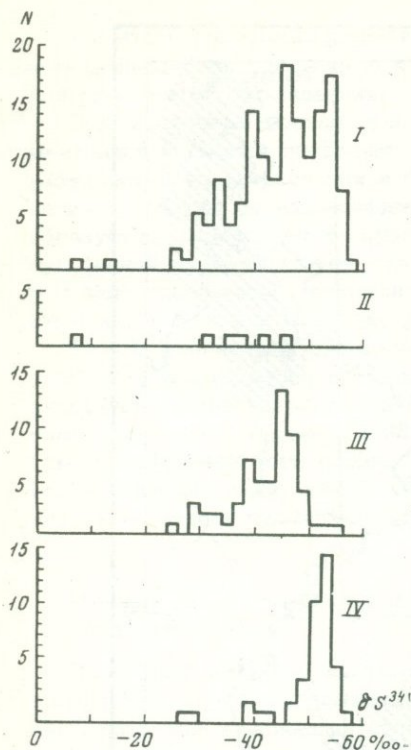
Изотопный состав сульфидной серы в медных рудах Западного Предуралья был изучен главным образом в пределах 600-километровой полосы развития меденосных отложений верхней перми, протягивающейся почти непрерывно от низовий р. Вятки на севере до юго-восточной границы Оренбургской области на юге (фиг. 1). Хотя в пределах изучаемой территории известно большое число отдельных точек проявления медного оруденения (не менее 3500), сбор сульфидов оказался достаточно сложным, так как на всех месторождениях и рудопроявлениях сильно развиты процессы окисления руд. Вследствие этого отбор образцов проводился в основном в отвалах старых горных выработок, причем для получения наиболее представительного материала во всех случаях, где это было возможно, систематически опробовалась максимальная площадь распространения медного оруденения. Подробнее других были опробованы отдельные месторождения Оренбургского Предуралья, включая Каргалинскую группу рудопроявлений медистых песчаников, приуроченных к пестроцветным аллювиально-дельтовым отложениям татарского яруса. Наибольшее количество сохранившихся в отвалах сульфидов представлено халькозином и редко пиритом, которые замешают растительные остатки. Обычны так же сильно окисленные выделения сульфидов (халькозина) в песчаниках или конгломератах. Выделения имеют различную форму и размер (до нескольких сантиметров в длину). Очень редко удается обнаружить прожилковые и вкрапленные сульфидные руды.

Отдельные месторождения сходного типа, залегающие преимущественно среди континентальных отложений верхнеказанского подъяруса, были опробованы на других участках рассматриваемой меденосной полосы (см. фиг. 1). Почти совершенно не изученными остались месторождения



Фиг. 1. Схема опробования рудопроявлений и площадей Западного Предуралья

1 - рудопроявления в континентальных отложениях верхнеказанского подъяруса; 2 - в морских отложениях нижнеказанского подъяруса; 3 - в континентальных отложениях татарского яруса; 4 - в отложениях уфимского яруса; 5 - районы развития верхнепермских меденосных отложений; цифры соответствуют приведенным в табл. 1



Фиг. 2. Изотопный состав серы в медистых песчаниках Западного Предуралья

I — изученные площади в целом; меденосные площади Оренбургского Предуралья, располагающиеся в различных тектонических структурах: II — вблизи западной границы складчатого Урала (пл. Гирьял); III — в пределах Предуральянского краевого прогиба (пл. Сандин, Бердянка, Гребени, Островническая, Шубинско-Вязовская, Ключевская группа); IV — в пределах юго-восточной окраины Русской платформы (Каргалинская группа); N — число образцов

меди, связанные с глинистыми осадками мелководных лагун (так называемые "шиферные руды"), которые во всех осмотренных рудопоявлениях оказались нацело окисленными. Единственным исключением является площадь Гребени (Оренбургское Предуралье), где мелкая вкрапленность сульфидов меди (халькозин, халькопирит, борнит) в виде маломощного прослоя прослежена

на в основании прибрежно-морских глинисто-алевролитовых отложений нижнеказанского подъяруса.

Таким образом, в основном оказались опробованными месторождения меди, залегающие в пестроцветных континентальных образованиях татарского яруса и нижнеказанского подъяруса, относимые к типу "джезказган" (Пустовалов, Лурье, 1968). Месторождения же, связанные с глинистыми морскими и лагунами отложениями, трансгрессивно залегающими на красноцветах (по Л. В. Пустовалову и А. М. Лурье — месторождения типа "мансфельд"), оказались почти не изученными. Исключение составляет площадь Гребени, с которой исследованы несколько образцов сульфидов.

Результаты изучения изотопного состава серы в медистых песчаниках Западного Предуралья представлены в табл. 1 и на фиг. 2. Сульфидная сера здесь оказалась обогащенной изотопом  $S^{32}$  и характеризуется значениями  $\delta S^{34}$  до  $-60\text{‰}$ , что позволяет относить эти образцы к одним из самых легких среди известных природных образований серы. В осадочно-диагенетических сульфидах подобное обогащение легким изотопом встречается в исключительно редких случаях, тогда как в медных рудах Западного Предуралья сульфиды, столь резко обогащенные изото-

пом  $\delta^{32}$ , развиты повсеместно и с удивительным единообразием прослеживаются вдоль рудной полосы на протяжении более 600 км. Однообразие изотопного состава сульфидной серы обнаруживается с еще большей отчетливостью, когда рассматриваются (см. ниже) данные для более ограниченных участков рудной полосы.

Каргалинская группа рудопроявлений располагается в 60 км к северо-западу от г. Оренбурга. Здесь на площади около 500 км<sup>2</sup> известно до 130 старых рудников. В структурном отношении медное оруденение располагается в юго-восточной части погребенного Оренбургского свода и приурочено к склонам Каргалинских поднятий, отходящих от Салмышского вала в северо-западном направлении (Феоктистов, Кочин, 1970). В пределах Каргалинской площади известны два рудоносных горизонта, залегающих в толще красноцветных мергелисто-алеврито-песчаных озерно-аллювиальных отложений нижнетатарского подъяруса. Рудные тела, в плане имеющие форму изгибающихся лент, залегают в корытообразных углублениях на так называемой мергельной постели. Длина отдельных рудных тел достигает 1,5 км при ширине от 20 до 150 м и мощности от нескольких сантиметров до первых метров. Оруденелыми являются сероцветные песчаники, реже мергели, заключенные в оболочку из гидроокислов железа ("ржавик"), которые переходят затем в обычную красно-бурую породу. В составе рудных тел устанавливаются халькозин, халькопирит, ковеллин, малахит, азурит, хризоколла, куприт, самородная медь. Окисленные минералы меди резко преобладают. Для медистых отложений характерно обилие высококремневых растительных остатков. Нередки находки целых древесных стволов.

Особенности распределения изотопов серы в рудопроявлениях изучены в пределах пятнадцатикилометровой полосы, объединяющей несколько групп старых рудников, расположенных между центральной усадьбой совхоза "Уранбаш" и пос. Горным. Образцы отбирали в отвалах горных выработок по сетке 100 x 100 м. Как видно из данных (см. табл. 1), изотопный состав серы в подавляющем большинстве случаев оказался чрезвычайно легким. Значения  $\delta^{34}$  для основной массы сульфидов лежат в пределах от -48,3 до -56,6‰, причем практически одинаковые изотопные отношения устанавливаются во всех морфологических разновидностях руд, которые были изучены: растительных остатках, выделениях сульфидов в песчаниках и прожилковых рудах. Необходимо подчеркнуть исключительную однородность изотопного состава сульфидной серы, особенно если учесть значительную площадь опробования (около 40 км<sup>2</sup>) и использованный способ отбора образцов.

Островнинско-Вязовские рудопроявления расположены в 40 км к востоку от Оренбурга на Урало-Сакмарском водоразделе. Район их развития приурочен к Хабаровской зоне поднятий, осложняющих западный борт Предуральяского краевого прогиба. Основная масса рудопроявлений сгруппирована в виде отдельных полос преимущественно субмеридионального простирания, совпадающего с ориентировкой основных структур района. Протяженность минерализованных зон достигает 30 км (Гаряинов, Твердохлебов, 1964). Медное оруденение связано с серо-

Таблица 1

Изотопный состав серы сульфидов из верхнепермских медистых песчаников Западного Предуралья

№ точки на схеме	Группа рудопроявлений	Краткое описание образца	$\delta S^{34}$ , ‰		
1	Каргалинская	Растительные остатки, замещенные халькозином	-52,5		
		То же	-53,4		
		" "	-48,1		
		" "	-52,5		
		" "	-51,2		
		" "	-26,6		
		" "	-38,8		
		" "	-53,3		
		" "	-51,4		
		" "	-50,7		
		" "	-50,2		
		" "	-50,1		
		" "	-52,4		
		" "	-48,3		
		" "	-48,3		
		" "	-52,4		
		" "	-53,7		
		" "	-54,6		
		" "	-53,2		
		" "	-47,3		
		" "	-39,5		
		" "	-50,2		
				Пирит из этого же образца	-51,1
				Растительные остатки, замещенные халькозином	-51,0
				То же	-53,6
				" "	-42,9
		Стяжения халькозина в песчанике	-41,5		
		То же	-54,6		
		" "	-54,1		
		" "	-47,5		
		" "	-55,4		
		" "	-52,2		
		Прожилок сульфидов в песчанике, пирит	-29,5		
		То же, халькозин	-52,2		
2	Бердянка	Растительные остатки, замещенные халькозином	-47,6		
		То же	-38,5		

Таблица 1 (продолжение)

№ точки на схеме	Группа рудопроявлений	Краткое описание образца	$\delta S^{34}, \%$
2	Бердянка	Растительные остатки, замещенные халькозином	
		То же	
		" "	-39,9
		" "	-41,2
		Пирит из этого же образца	-38,7
		Стяжения халькозина в песчанике	-43,7
4	Шубинско-Вязовская	Растительные остатки, замещенные халькозином	-37,6
		То же	-44,4
		" "	-48,0
		" "	-44,3
		" "	-44,8
		" "	-46,3
		" "	-46,5
		" "	-45,8
		Стяжение халькозина в песчанике	-34,3
		То же	-44,3
		" "	-41,0
		" "	-44,8
		" "	-47,6
		" "	-45,4
		" "	-41,6
		" "	-46,1
		" "	-37,8
		" "	-32,9
		" "	-44,7
		" "	-29,0
5	Островнинская	Растительные остатки, замещенные халькозином	-45,1
		То же	-47,3
		" "	-39,9
		" "	-32,5
		Пирит из этого же образца	-29,6
		Стяжения халькозина в песчанике	-47,7
		То же	-46,0
6	Ключевская	Растительные остатки, замещенные халькозином	-39,5
		То же	-48,4
		" "	-42,6
		" "	-39,3

Таблица 1 (продолжение)

№ точки на схеме	Группа рудопроявлений	Краткое описание образца	$\delta S^{34}, \%$
6	Ключевская	Стяжения халькозина в песчанике	-37,0
		То же	-52,6
		" "	-43,5
		" "	-49,2
		" "	-50,0
		Богатая вкрапленность халькозина в песчанике, обогащенном органическим веществом	-30,5
		То же	-46,2
		Коллоидное выделение халькозина в песчанике	-54,6
		Прожилки халькозина в окремленном песчанике	-44,6
		То же	-49,3
		" "	-44,9
" "	-45,7		
" "	-45,9		
7	Гирьял	Прожилки халькозина в гравелите	-6,0
		То же	-40,4
		" "	-37,9
		" "	-34,2
		Выделения халькозина в грубо-зернистом песчанике	-44,0
То же	-30,2		
8	Гребени	Мелкая вкрапленность сульфидов меди в песчанике	-29,4*
		То же	-25,8
		" "	-38,8*
		" "	-43,4
" "	-40,9*		
9	Сандин	Стяжения халькозина в песчанике	-43,0
		То же	-31,0
10	Дер. Уманка	Халькозиновый цемент в конгломерате	-32,4
		То же	-33,6
		" "	-34,8
" "	-32,7		
11	Дер. Бакр-Тау	Выделения сульфидов меди в гравелите	-48,4
		То же	-51,7
		" "	-52,0
		" "	-55,0

Таблица 1 (окончание)

№ точки на схеме	Группа рудопроявлений	Краткое описание образца	$\delta S^{34}$ , ‰
12	Дер. Асеевка	Мелкие конкрециевидные стяжения халькозина в глинистом песчанике	-41,3
		То же	-39,8
		" "	-39,5
		" "	-42,4
		" "	-36,3
13	Дер. Сарманово	Выделение халькозина в песчанике	-40,6
		То же	-30,6
		" "	-33,5
		" "	-34,8
		Растительный остаток, замещенный халькозином	-32,8
14	Дер. Зайчишма ("Рудная гора")	Мелкие конкрециевидные стяжения халькозина в глинистом песчанике	-45,7
		То же	-36,5
15	Дер. Нижний Таканьш	Выделения халькозина в песчанике	-44,5
		То же	-33,1
		" "	-12,2
16	Дер. Почкучук	" "	-50,0
		Растительные остатки, замещенные халькозином	-47,9
		То же	-48,7
		" "	-45,6
		Стяжения халькозина в песчанике	-43,4
17	Яйвинская площадь, западный борт Дурьманского прогиба	То же	-39,0
		" "	-44,6
		" "	-47,3
		Вкрапленность халькозина в битуминозном аргиллите	-38,0**
18	Бардымская площадь, с. Барда	То же	-40,8**
		Включение халькозина в известняке	-28,9**
		Халькозиновый цемент в песчанике	-25,0**

\* Образцы предоставлены М.И. Проскуряковым.

\*\* Образцы предоставлены Р.Е. Остроумовым.

цветными подводнорусловными гравийно-песчаными отложениями, заключенными среди красноцветных озерноаллювиальных образований верхнетатарского подъяруса. В составе руд преобладают карбонаты меди. Из сульфидов наиболее развит халькозин, обычно замещающий многочисленны растительные остатки.

Изотопный состав серы на рассматриваемой площади был изучен на двух участках, отстоящих один от другого на расстоянии около 12 км. Первый участок, входящий в Шубинско-Вязовскую группу медистых песчаников, располагается в 3 км к северо-востоку от усадьбы совхоза "Боевой" и представляет собой узкую полосу отвалов отработанных выработок шириной до 500 м и длиной около 5 км. Второй участок площадью 0,5 км<sup>2</sup>, расположен в 6 км к северо-востоку от с. Островное. Нетрудно видеть (см. табл. 1), что характер распределения изотопов серы в сульфидах Шубинско-Вязовской и Островнинской групп рудопроявлений во всех деталях сходен с данными, рассмотренными выше для Каргалинских месторождений. Как и в предыдущем случае, значения  $\delta S^{34}$  для основной массы образцов здесь колеблются (от -41,0 до -48,0‰) весьма незначительно, а обогащение изотопом  $S^{32}$  проявляется исключительно резко. Единственное отличие заключается лишь в разной степени обогащения сульфидов легким изотопом серы: для Каргалинской группы наиболее обычны значения  $\delta S^{34} = -52,0‰$ , тогда как для Шубинско-Вязовской и Островнинской групп эта величина находится около -44,0‰.

Рудопроявления меди, залегающие в пестроцветных континентальных образованиях верхнеказанского подъяруса, изучены в разрозненных участках верхнепермских меденосных отложений (см. фиг. 1). По данным Л. М. Миропольского (1938), основная масса руд в верхнеказанских отложениях приурочена к зеленовато-серым в разной степени песчано-мергелистым глинам либо к пластам песчаников и конгломератов, имеющих вторичную серую окраску. Медная минерализация представлена маляхитом, купритом, азурином, халькозином, самородной медью, реже борнитом, халькопиритом, пиритом, развивающимся в виде редкой вкрапленности, мелких гнезд, конкреций, примазок, корочек и т. п. (Полянин, Изотов, 1967). В пределах Привятской площади развития медного оруденения, вытянутой вдоль западного берега Вятки более чем на 200 км опробованы рудники у деревень Нижний Таканьш и Почкучук. А льметьевская площадь рудопроявлений, располагающаяся в юго-восточной части Тат. АССР, представлена рудниками у деревень Асеевка, Зайчишма, Сарманово (во всех случаях площадь опробования невелика и не превышает 0,5 км<sup>2</sup>). Наконец, в пределах Белебеевской площади, занимающей юго-западную часть Баш. АССР, изучены рудопроявления у деревень Бакр-Тау и Уманка.

Для всех этих случайно разбросанных на громадной территории точек опробования (см. табл. 1) устанавливаются характерные особенности распределения изотопов серы, которые так отчетливо проявлены в медных рудах Оренбургского Предуралья: обогащение (часто очень резкое) сульфидной серы изотопом  $S^{32}$  и относительно небольшие пределы колебаний изотопных отношений, устанавливаемые для основной

массы сульфидов. В качестве примера можно привести изотопные данные, полученные для сульфидов из рудопроявлений у дер. Почкучук (район Кукмора). Значения  $\delta S^{34}$  для большей части образцов, отобранных здесь в полосе площадью 200 x 1000 м, не выходят за пределы  $-43,4 \div -48,7\%$ .

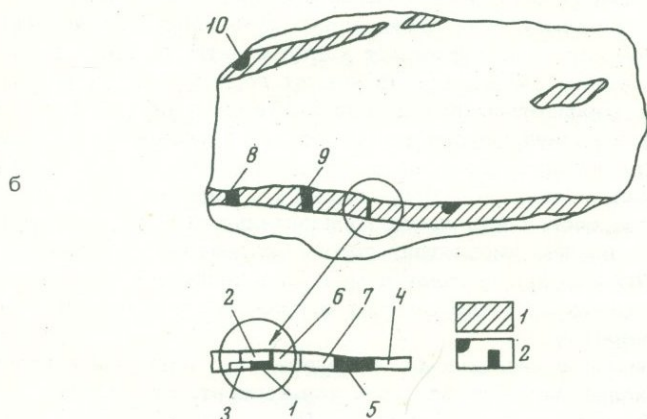
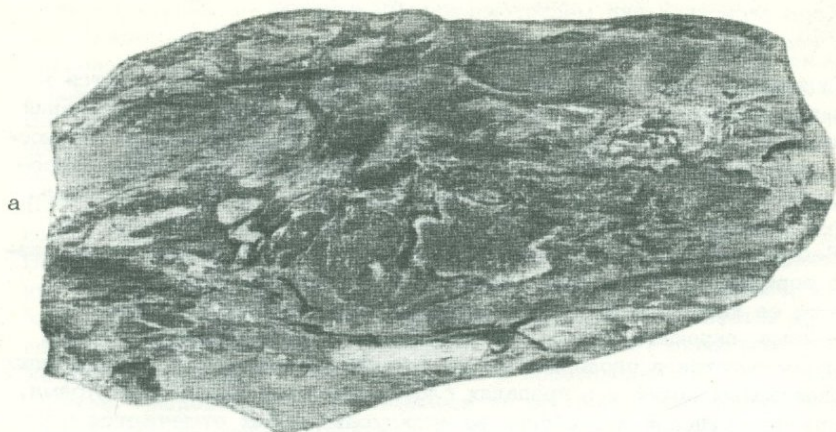
Механизм образования столь легких и однородных по изотопному составу серы сульфидов можно объяснить лишь многократным прохождением сульфидной серы через стадию окисления-восстановления. Как известно, окисление сульфидов не приводит к существенному изменению изотопных отношений серы. Следовательно, последующее, хотя бы частичное восстановление "сульфата окисления" приведет к некоторому облегчению вновь образующихся сульфидов. При повторении процесса перетлагающиеся сульфиды будут все более обогащаться легким изотопом серы. Подобный механизм умножения изотопного эффекта широко осуществляется в природе в условиях накопления сульфидов на границе выклинивания зон пластового кислородного окисления. При непрерывном продвижении последних в водопроницаемых сероцветных породах на контакте окисленных и восстановленных пород в результате двух одновременных процессов - сульфатредукции и окисления - идет непрерывное накопление и перетложение сульфидов, ведущее к прогрессивному обогащению их легким изотопом серы. При этом с увеличением длины зон пластового окисления, т.е. с возрастанием суммарного числа одноактных чисел восстановления сульфатов и последующего окисления сульфидов, закономерно возрастает как величина облегчения сульфидов в рудах, так и степень однородности изотопного состава серы в них. При достаточно длительном развитии зон пластового окисления изотопный состав сульфидов, накопившихся на окислительно-восстановительной границе, в отдельных случаях оказывается столь же однородным и легким, как и сера сульфидов целого ряда месторождений медистых песчаников Западного Предуралья. Поскольку в настоящее время не известны другие природные процессы, приводящие к прогрессивному обогащению сульфидов изотопом  $S^{32}$ , приходится считать, что на месторождениях медистых песчаников Западного Предуралья накопление сульфидов также связано с действием подобных эпигенетических процессов. Необходимо отметить, что почти все геологи, изучавшие медные руды Западного Предуралья, отмечают широкое развитие процессов неоднократного перетложения руд (в том числе и сульфидов меди), связанное с действием кислородсодержащих пластовых вод (Миропольский, 1938; Перельман, Борисенко, 1962, и др.).

На развитие процессов вторичной, эпигенетической, концентрации меди указывают, в частности, такие особенности месторождений, как приуроченность оруденения к наиболее проницаемым и одновременно сероцветным (восстановительным) породам, а также обилие в залежах древесных стволов, сучьев и других растительных остатков, замещенных медными минералами. Предполагается, что именно разлагавшиеся растительные остатки, создавая благоприятные условия для обитания сульфатредуцирующих бактерий, и, следовательно, для генерации  $H_2S$ , приводили во многих случаях к достаточно длительному существованию в

красноцветных породах устойчивой восстановительной обстановки. Соединения рудных элементов, заносимые пластовыми водами, здесь восстанавливались и постепенно накапливались (Сапожников, 1961; Перельман, Борисенко, 1962, и др.). Изотопные данные, согласуясь в целом с подобными суждениями, заставляют, однако, несколько иначе представить ту роль, которую играют растительные остатки в накоплении вторичных сульфидных минералов. На фиг. 3 представлен частично замещенный халькозином кусок коры крупного древесного ствола, почти нацело окремнелого, который был обнаружен в отвалах одного из рудников Каргалинской группы медистых песчаников. В отличие от других аналогичных проб, отобранных здесь, изотопный состав сульфидной серы в образце был изучен в нескольких точках. Их относительное расположение показано на фотографии, а изотопный состав — в подписи к ней. Значения  $\delta S^{34}$  в пределах образца варьируют от  $-48,1$  до  $-56,6\%$ , т.е. с точностью до промили воспроизводят изотопный состав серы, установленный для основной массы сульфидов из рудопроявлений Каргалинской группы (см. табл. 1). Подобный факт может означать, что растительные остатки действительно использовались бактериями на заключительном этапе сульфатредукции, т.е. на этапе, который привел к накоплению основной массы сульфидов, в том виде, в каком мы их находим сегодня. Поскольку, однако, чрезвычайно легкий и однородный состав сульфидов, а также сходство значений  $\delta S^{34}$  в образцах разного морфологического вида определено указывают на многократное восстановление "легкого сульфата окисления", необходимо считать, что растительные остатки лишь тогда замещались сульфидами, когда они располагались на окислительно-восстановительной границе.

Таким образом, геологические и изотопные наблюдения достаточно хорошо согласуются друг с другом. Во всяком случае, экзогенно-эпигенетическая природа предрудальных руд, как следует из приведенных данных по изотопному составу серы, вряд ли может вызывать сомнения.

Резкое обогащение сульфидной серы легким изотопом, как уже отмечалось, возможно лишь при многократном повторении процессов окисления-восстановления. Естественно, что в начальный момент формирования экзогенно-эпигенетических руд сульфиды не успевают накопить большого избытка легкой серы. Поэтому, если все имеющиеся данные по изотопному составу серы эпигенетических сульфидов, накапливающихся на границе зон кислородного пластового окисления, нанесены на график, то окажется, что они занимают большой отрезок числовой оси — примерно в интервале от  $+15,0$  до  $-60,0\%$  (см. статью В.М. Белого и других в настоящем сборнике). Важно подчеркнуть, что на отдельных месторождениях значения  $\delta S^{34}$  эпигенетических сульфидов оказываются неотличимы от значений, свойственных сульфидам осадочно-диагенетического происхождения. Вот почему интерпретация изотопных данных оказывается иногда затруднительной. Примером этого являются руды месторождения Джеккаган.



Фиг. 3. Прожилки халькозина (а) в коре кремневого древесного ствола (Каргалинская группа рудопроявлений). Схема опробования (б) образца

1 - халькозин; 2 - места отбора проб на анализ и номер. Результаты анализа даны ниже:

№ пробы	$\delta S^{34}, \text{‰}$	№ пробы	$\delta S^{34}, \text{‰}$	№ пробы	$\delta S^{34}, \text{‰}$
1	-50,2	5	-52,3	8	-52,4
2	-56,6	6	-51,7	9	-51,3
3	-48,1	7	-54,1	10	-53,6
4	-52,5				

Характеристика руд месторождения Джебгазган и изотопный состав серы в них

Сульфидное оруденение месторождения Джебказган локализуется в пределах мощного (до 650 м) комплекса лагуно-дельтовых отложений среднего и верхнего карбона, объединяемых в Джебказганскую рудоносную свиту (Сатпаев, 1955). Последняя представлена однообразно чередующимися пластами серых аркозовых песчаников (редко конгломератов) с красными и буровато-красными аргиллитами и алевролитами.

Месторождение приурочено к пологим куполовидным поднятиям низшего порядка, осложняющим периклиналь Кенгирской антиклинали в области ее юго-западного погружения, и контролируется глубинными разломами, скрещивающимися у его южных границ. Основные запасы руд размещаются в сводовых частях вторичных куполов, в обрамляющих их флексурных зонах и в пределах блоков-ступеней между флексурами. На крыльях куполов и особенно во флексурных зонах отмечаются внутри- и межпластовые зоны надвигов и расслаивания (Сатпаев, 1962; Штифанов и др., 1961). Оруденение приурочено к сероцветным зонам, развитым в рудоносных песчаных горизонтах. В пределах отдельных горизонтов промышленная минерализация приурочена к отчетливо выраженным дугообразным зонам, которые повторяют контуры антиклинали и в направлении ее погружения смещаются из нижних горизонтов свиты в верхние. Выклинивание сероцветных пород происходит без существенных изменений мощности и гранулометрического состава песчаников, но с изменением концентрации оруденения до полного исчезновения его в красно-бурьих песчаниках (Сейфуллин, Нуралин, 1964). Большая часть рудных гелл характеризуется спокойным, почти горизонтальным залеганием, согласным с напластованием вмещающих пород. Оруденение развивается преимущественно по известковистому цементу песчаников и частично по терригенному материалу, а также за счет заполнения пор и пустот песчаников и конгломератов.

Главными первичными минералами оруденелых песчаников и конгломератов являются халькозин, борнит, реже халькопирит. Кроме того, на месторождении обычны галенит и сфалерит. По падению пород в пределах залежей наблюдается ясно выраженная минералогическая зональность. В этом направлении пирит-халькопиритовые и галенит-борнитовые руды постепенно сменяются халькозин-борнитовыми и халькозиновыми. Горизонтальная зональность в плане зависит от формы рудных тел (Сейфуллин, Нуралин, 1964; Наркелюн, 1962, и др.).

Наряду с вкрапленными рудами на Джебказганском месторождении широко распространены жильные образования. В большинстве случаев жилы или бывают согласными, или секут пластовые залежи под острыми углами, обычно оставаясь в пределах одного и того же пласта песчаника. Среди жильных минералов преобладают кальцит, реже кварц, еще реже барит, целестин, гипс. Из рудных в жилах встречены халькозин, борнит, халькопирит, галенит и другие сульфиды. Температура гомотенизации включений, определенная для некоторых минералов (кальцита, целестина, гипса, сфалерита), доходит до 60°C (Наркелюн, 1962).

Как показало изучение изотопного состава серы в рудных сульфидах Джекказгана, проведенное рядом исследователей (Чухров, 1969; Богданов, Голубчина, 1970), значения  $\delta S^{34}$  обнаруживают значительный разброс, перекрывающий интервал от +10,0 до -52,0‰. Кроме того, в пределах месторождения в отложениях, подстилающих рудоносную свиту, найден самый тяжелый из известных до сих пор на Земле образец сульфидной серы с  $\delta S^{34}$ , равным +70,0‰ (Голубчина и др., 1969). Приведенные данные позволяют сделать определенный общий вывод: сульфидная сера имеет биогенное происхождение (Чухров, 1969; Богданов, Голубчина, 1970). Но это вовсе не означает, что образование сероводорода связано с осадочно-диагенетическим процессом. Как было показано выше, бактериальное восстановление сульфатов на стадии эпигенетического преобразования породы может приводить к тому же распределению изотопов серы, что и восстановление при диагенезе осадков. Следовательно, основываясь на рассматриваемых изотопных данных, можно лишь отметить, что общий разброс значений  $\delta S^{34}$  в изученных пробах руд выходит за границы, свойственные обычно осадочно-диагенетическим сульфидам.

Выше уже отмечалось, что очень важным генетическим признаком является величина разброса изотопных отношений в сульфидах из отдельных рудных горизонтов или залежей. К Джекказгану это относится в первую очередь, поскольку месторождение представляет собой колоссальный меднорудный район, где число отдельных рудных залежей доходит до 350, а мощность рудных горизонтов нередко составляет 20–30 м. Распределение изотопов серы в каждой залежи может подчиняться своим закономерностям и выявление их служит методологической основой для получения обоснованных генетических выводов.

В табл. 2 приведены результаты определения изотопного состава серы в отдельных рудных телах, расположенных на двух соседних участках: Покро–Север и Златоуст. Основное внимание при отборе образцов уделялось вкрапленным сульфидам, так как подавляющая масса руд на месторождении представлена ими. На участке Покро–Север были детально опробованы залежи 5-I и 4-II, в пределах которых образцы отбирались по сетке с 20-метровым интервалом. Площадь опробования залежи 5-I составляет 60×60 м, залежи 4-II – около 150×40 м. В пределах участка Златоуст вкрапленные руды представлены случайно отобранными образцами и характеризуют залежи 5-I и 2-IV-V (все пробы отбирали в карьере). Наряду с вкрапленными рудами в пределах тех же залежей были отобраны образцы жильных сульфидов.

Как следует из результатов изотопных измерений (табл. 2, фиг. 4), вкрапленные сульфиды во всех случаях характеризуются исключительно однородным изотопным составом серы. Весь набор значений  $\delta S^{34}$  укладывается в пределы от -10,4 до -17,6‰. Столь узкий интервал особенно рельефно выделяется на фоне сложившихся представлений о чрезвычайном разбросе изотопных данных для месторождения. Можно отметить, что сходная картина наблюдается и для других месторождений и меденосных провинций (на месторождениях Западного Предуралья, Африканского медного пояса и др.). По мере сужения района опробования

Таблица 2

Изотопный состав серы в рудах месторождения Джекказган

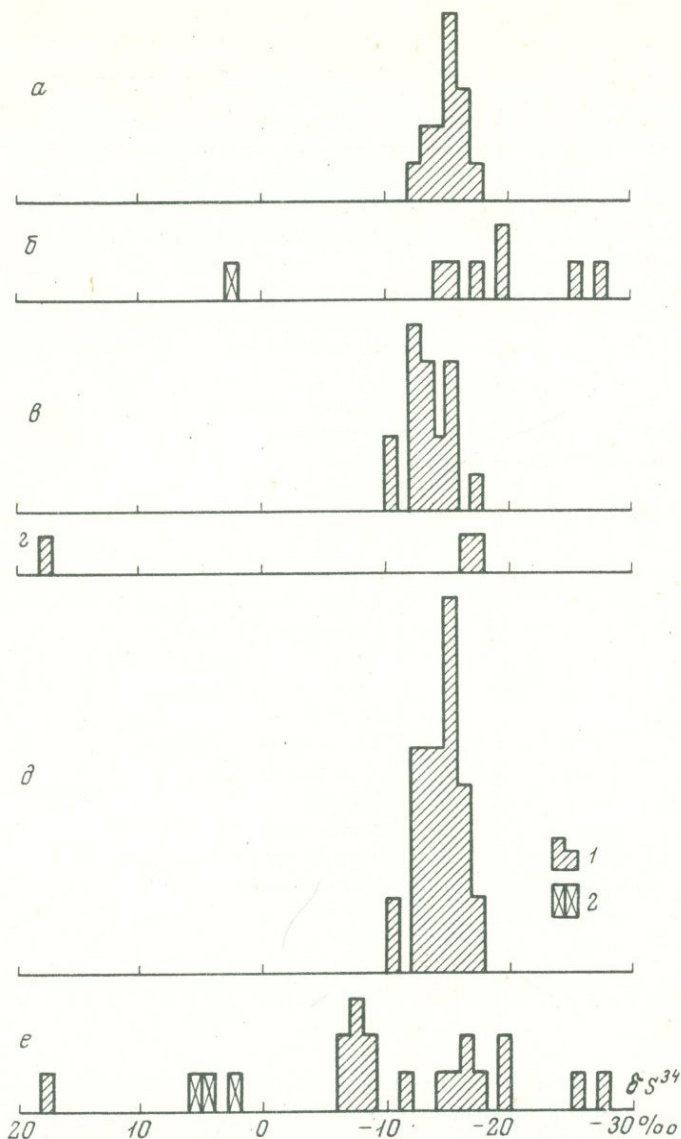
Залежь, тип руды	Номер целика	Минерал	$\delta S^{34}$ , ‰	
Покро-Север, 5- I, вкрапленные руды	27	Халькозин + борнит	-17,6	
	28	"	-15,6	
	13	"	-12,3	
	12	Халькозин	-13,7	
	31	Халькозин + борнит	-15,4	
	32	Борнит	-14,5	
	14	"	-13,3	
	26	Халькозин	-15,2	
	8	Халькозин + борнит	-16,6	
	9	Халькозин	-15,2	
	10	"	-14,9	
	11	"	-15,8	
	29	"	-16,0	
	7	"	-16,5	
		Среднее	-15,2	
Жилы		Галенит	-19,2	
		Бетехтенит	-15,0	
		Борнит + халькозин	-17,8	
		Халькозин	-14,3	
		Барит (тот же образец)	+2,5	
		Халькозин + борнит	-25,8	
		Галенит (тот же образец)	-27,4	
		Халькопирит (тот же обр.)	-19,0	
	Покро-Север, 4 -II, вкрапленные руды	80	Халькозин	-15,9
		86	Галенит	-12,2
		85	Халькозин + галенит	-10,4
		88	Халькозин	-13,4
		84	"	-15,6
		89	"	-12,9
		98	"	-10,5
		83	Халькозин + борнит	-15,5
		81	Халькозин	-12,5
81		"	-15,9	
78	"	-12,9		
68	"	-15,1		
62	Халькозин + борнит	-14,7		
67	То же	-13,8		
66	Халькозин	-12,9		

Таблица 2 (окончание)

Залежь, тип руды	Номер целика	Минерал	$\delta S^{34}, \%$	
Покро-Север, 4-II, вкрапленные руды	93	Халькозин	-13,0	
	107	Борнит + халькозин	-13,2	
	107	Халькозин + борнит	-14,2	
			Среднее	-13,7
Жилы		Борнит	-16,6	
		"	-16,4	
Златоуст 2-IV-V, вкрапленные руды		Пирит	+17,3	
		Халькозин	-15,2	
		"	-16,4	
		"	-14,5	
			Среднее	-15,4
Жилы		Борнит + халькозин	-6,4	
		Барит (тот же образец)	+5,2	
		Халькозин + борнит	-6,3	
		Барит (тот же образец)	+4,5	
		Халькозин + борнит	-8,6	
		Борнит	-7,3	
		Халькопирит (тот же образец)	0,0	
		Халькозин	-7,5	
		Борнит	-7,2	
		Халькозин	-8,8	
Златоуст 5- I, вкрапленные руды		Халькопирит + борнит	-16,2	
		Халькопирит	-14,6	
				Среднее
Покро-Север, 3-II, жила		Халькозин	-11,4	

уменьшается разброс изотопных отношений и отдельные рудные тела характеризуются своими особенностями распределения изотопов серы. Интересно отметить, что оба детально опробованных рудных тела Джек-казгана имеют разные средние значения  $\delta S^{34}$ .

Значительно большим разбросом изотопных отношений характеризуются жильные сульфиды. Значения  $\delta S^{34}$  для них составляют широкий ряд от -27,4 до +17,3‰ (см. табл. 2). Показательны здесь данные по соотношению изотопов серы в сульфидах и баритах (отобранных в отдельных жилах). Сульфатная сера баритов имеет изотопный состав около +5‰ и обогащена тяжелым изотопом серы по сравнению с основной массой сульфидов. На основании этих данных можно утверждать, что



Фиг. 4. Изотопный состав сульфидной серы отдельных залежей месторождения Джекказган

а - Покро-Север 5- I, вкрапленные руды ; б - то же, жилы; в - Покро-Север 4- II, вкрапленные руды; г - то же, жилы; д - все изученные залежи, вкрапленные руды; е - то же, жилы. 1 - сульфиды; 2 - барит

сульфидная сера жильных руд Джекказгана образовалась при восстановлении сульфатов с исходным составом около +5,0% обычным для подземных вод континентальных отложений. Установленные значения  $\delta S^{34}$  в жильных сульфидах, таким образом показывают, что экзогенно-эпигенетическое образование сероводорода (а, следовательно, и сульфидов) в пределах центрального рудного поля месторождения широко осуществлялось, по крайней мере, на стадии образования жильных руд.

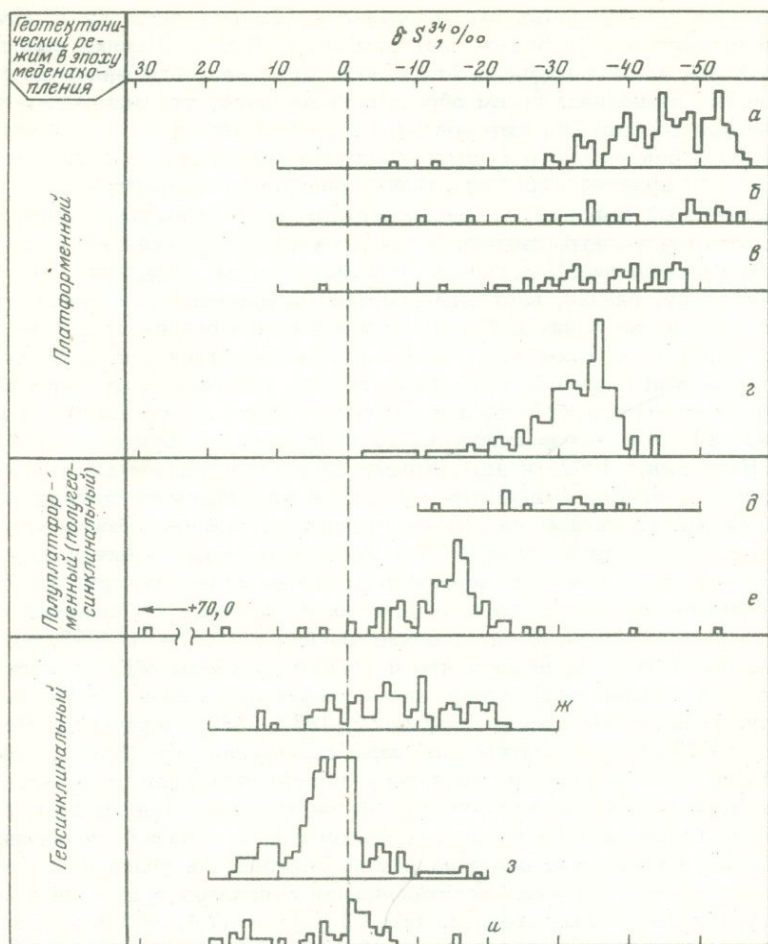
Полученный вывод можно распространить на вкрапленные руды, так как столь однородный изотопный состав серы; обнаруженный в них, обычно не свойствен осадочно-диагенетическим сульфидам.

Поскольку, однако, изотопный состав вкрапленных и жильных сульфидов в пределах одних и тех же залежей резко различается (см. табл. 2), нужно считать, что режим сульфатредукции при отложении двух типов руд также был различен. Изотопные данные указывают, что жильные сульфиды не могли образоваться за счет простого переотложения вкрапленных, как это иногда считается на основании геологических наблюдений (Наркелюн, 1962, и др.). Иными словами, вкрапленные и жильные сульфиды на основе имеющихся данных должны рассматриваться как образования, возникшие на разных стадиях оруденения; режим восстановления сульфатов на каждой из этих стадий резко различался.

В настоящее время мы не можем с уверенностью назвать экзогенный эпигенетический процесс, создавший однородные вкрапленные сульфиды, в которых сера имеет средние значения  $\delta S^{34} = -14,0 \pm 3,0\%$ . Можно предположить, однако, что подобные сульфиды образовались в результате воздействия кислородных сульфатсодержащих вод на разрушающуюся нефтяную залежь (Германов, 1961, 1962; Перельман, Борисенко, 1962). В этом случае, по мере замещения нефтяной залежи сульфидной могло происходить переотложение сульфидов, сопровождавшееся усреднением изотопного состава серы в них. Для жильных сульфидов, отлагавшихся во время интенсивных тектонических подвижек, изотопные данные указывают на резкие колебания в условиях их образования. В одних случаях восстановление сульфатов происходило в условиях, близких к закрытой системе ( $\delta S^{34} = +17,4; +70,0\%$ ); в других — можно предполагать неоднократное окисление — восстановление серы переотлагавшихся сульфидов ( $\delta S^{34} = -27,2; -40,0; -52,0\%$ ).

Таким образом, указанные особенности распределения изотопов серы на месторождении Джекказган наиболее логично объясняются с позиций экзогенного эпигенетического образования сульфидов, хотя этот вывод нельзя считать однозначно доказанным для всей массы руд.

Итак, главнейшими процессами, оставившими след на изотопном составе серы сульфидов месторождений рассматриваемого типа, можно считать процессы, сопровождавшие развитие зон кислородного пластового окисления, и восстановительные процессы, связанные с редукцией сульфатов пластовых вод в бескислородных условиях. В целом интенсивность каждого процесса в пределах различных меденосных провинций менялась, определяя тем самым различия в изотопном составе серы накапливающихся сульфидов.



Фиг. 5. Изменение изотопного состава сульфидной серы на месторождениях типа медистых песчаников в зависимости от геотектонического режима в эпоху меденакпления

а - Западное Предуралье; б - Донбасс; в - плато Колорадо (Jensen, 1963); г - медистый сланец северо-запада ФРГ и севера Голландии (Matowsky, 1969); д - Тенизская впадина; е - месторождение Джезкаган (Чухров, 1969; Богданов, Голубчина, 1970; данная работа); ж - Удоканский район (Богданов, Голубчина, 1969; Чухров, 1969); з - медный пояс Замбии (Dechow, Jensen, 1965); и - Катанга (Dechow, Jensen, 1965)

Для отдельных меденосных районов изменения в изотопном составе сульфидной серы на месторождения удается увязать с характером тектонических движений данной территории. Такая закономерность отчетливо проявлена на изученных рудопроявлениях Оренбургского Предуралья (см. фиг. 2). Рудники Каргалинской группы, приуроченные к юго-восточной окраине Русской платформы, характеризуются наиболее легким и однородным изотопным составом серы; для рудопроявлений в пределах Предуральяского краевого прогиба (пл. Сандин, Бердянка, Гребени, Островнинская, Шубинско-Вязовская, Ключевская группы) эти особенности проявлены менее резко, а для меденосной площади Гирьял, находящейся вблизи западной границы складчатого Урала, в одном из шести изученных здесь образцов халькозина установлено значение  $\delta S^{34} = -6,0\%$ , оказавшееся минимальным среди всех опробованных сульфидов меди из рудников Западного Предуралья в целом. Иными словами, интенсивность эпигенетических процессов, связанных с кислородным пластовым окислением, по направлению к Уральской геосинклинали закономерно меняется (убывает).

Еще более отчетливо подобная зависимость выявляется при суммарном рассмотрении имеющихся данных по меденосным провинциям мира. На фиг. 5 все известные изотопные данные (около 1000 отдельных определений  $\delta S^{34}$ ), сгруппированные в зависимости от геотектонического режима эпохи меденакопления, разделены на три группы<sup>1</sup>. Первая группа объединяет меденосные формации внешних поясов геосинклиналей — Медный пояс Центральной Африки и Удокан; вторая — месторождения меди в красноцветных формациях краевых прогибов и авлакогенов платформ, а также активизированных платформ. Это медистые песчаники Западного Предуралья, Донбасса, медистый сланец северо-запада ФРГ и севера Голландии и месторождения плато Колорадо. Наконец, медистые песчаники Тенизской впадины и месторождение Джезказган выделены в третью, переходную группу, так как весь этот регион в эпоху рудообразования переживал специфический переходный период развития, имеющий черты сходства как с геосинклинальным, так и с платформенным режимом (Сапожников, 1948; Пейве, Синицин, 1950, и др.).

Переотложение сульфидов меди (см. фиг. 5) на выклинивании двигавшихся зон кислородного пластового окисления (резкое обогащение серы изотопом  $S^{32}$ ) сказывается только в изотопном составе месторождений медистых песчаников, связанных с тектоническими структурами полуплатформенного типа. Наоборот, влияние вторичных восстановительных процессов отчетливо проявлено в изотопном составе серы меденосных формаций, развитых в геосинклиналях, и практически нацело отсутствует в таковых же формациях платформ. Это согласуется с

<sup>1</sup> Под геотектоническим режимом эпохи меденакопления понимается режим тектонической активности в момент накопления рудовмещающих отложений, обычно сохранявшийся достаточно длительное время после этого момента.

тем фактом, что характер эпигенетических процессов зависит от тектонических условий. В частности, развитие зон пластового кислородного окисления, как известно, происходит только в режиме активизированных платформ и, вероятно, краевых прогибов. Следовательно, скопления сульфидов с легким и однородным изотопным составом, характерные для выклинивания зон кислородного пластового окисления, должны обнаруживаться именно в областях с подобным тектоническим режимом. В геосинклиналях, где условия для развития таких зон значительно менее благоприятны, сульфатредукция происходит в другом режиме; следовательно, и экзогенные эпигенетические сульфиды будут иметь здесь другой изотопный состав серы.

Таким образом, процессы экзогенной эпигенетической концентрации сульфидов, в частности с участием кислородных пластовых вод, несомненно имеют широкое развитие в природе и уж во всяком случае с ними, как с рудообразующими, необходимо считаться при изучении месторождений типа медистых песчаников

### Выводы

Особенности распределения изотопов серы на месторождениях типа медистых песчаников допускают предположение об экзогенном эпигенетическом происхождении сульфидной серы в рудах. Для отдельных месторождений изотопные данные указывают на многократное переотложение сульфидов на выклинивании передвигавшихся зон кислородного пластового окисления. В других случаях можно предполагать, что сульфидная сера связана с эпигенетическими восстановительными процессами, в которых редукция сульфатов пластовых вод протекала в бескислородных условиях.

Неоднократное переотложение сульфидов меди на выклинивании зон кислородного пластового окисления по изотопным данным устанавливается только на месторождениях медистых песчаников, связанных с тектоническими структурами полуплатформенного типа; наоборот, вторичные восстановительные процессы отчетливо проявлены в меденосных формациях геосинклиналей и практически не отражаются на изотопном составе сульфидной серы таковых же формаций платформ. Подобная зависимость, установленная для всех меденосных провинций мира, указывает на экзогенную эпигенетическую природу сульфидной серы на месторождениях типа медистых песчаников.

### Литература

Богданов Ю. В., Голубчина М. Н. Изотопный состав сульфидной серы стратифицированных месторождений меди Олекмо-Витимской горной страны. - Геол. рудн. месторожд., 1969, № 3.

Богданов Ю. В., Голубчина М. Н. Об изотопном составе серы сульфидов Джезказганского месторождения. - Литол. и полезн. ископ., 1970, № 5.

Гаряинов В. А., Твердохлебов В. П. О медистых песчаниках Оренбургского Предуралья. - В кн. "Вопросы геологии Южного Урала и Поволжья", вып. 2. Саратов, 1964.

Германов А. И. Роль органического вещества в образовании гидротермальных месторождений. - Изв. высш. учебн. заведений, геол. и разведка, 1961, № 8.

Германов А. И. Гидродинамические и гидрохимические условия образования некоторых гидротермальных месторождений. - Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 7.

Голубчина М. Н., Богданов Ю. В., Прилуцкий Р. Е. и др. Пирит с необычным изотопным составом серы. - Геохимия, 1969, № 9.

Миропольский Л. М. Медные руды в пермских отложениях Татарии и их генезис. - Ученые записки Казанск. Гос. ун-та, 1938, 98, кн. 1, Геология, вып. 10.

Наркелю Л. Ф. Геология и оруденение Джезказганского месторождения. - Изд-во АН СССР, 1962.

Пейве А. В., Синицин В. М. Некоторые основные вопросы учения о геосинклиналих. - Изв. АН СССР, серия геол. 1950, № 4.

Перельман А. И., Борисенко Е. Н. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза. - Труды МГЕМ АН СССР, 1962, вып. 70.

Полянин В. А., Изотов В. Г. Минералогия и геохимия медных руд Вятско-Камской полосы. - Ученые записки Казанск. Гос. ун-та, 1967, 126, кн. 2.

Пустовалов Л. В., Лурье А. М. Главнейшие типы осадочных месторождений меди и свинца в пестроцветных формациях. - В сб. "Геохимия осадочных пород и руд". Изд-во "Наука", 1968.

Сапожников Д. Г. Тектоника западной части Казахской складчатой страны. - В кн. "Тектоника СССР", т. 1. Изд-во АН СССР, 1948.

Сапожников Д. Г. К теории прогноза осадочных рудных месторождений. - Изд-во АН СССР, 1961.

Сатпаев К. И. Некоторые методические вопросы теории рудообразования на примере генезиса месторождений так называемых "медистых песчаников гидротермального типа". - В сб. "Вопросы геологии Азии", т. 2, Изд-во АН СССР, 1955.

Сатпаев К. И. Основные результаты комплексного изучения и вопросы генезиса Джезказгана. - Геол. рудн. месторожд., 1962, № 3.

Сейфуллин С. Ш., Нуралин Н. Н. Геолого-структурные условия формирования месторождения Джезказган. - Алма-Ата, изд-во "Наука", 1964.

Феоктистов В. П., Кочин Г. Г. О некоторых особенностях локализации стратифицированных месторождений меди. - Геол. рудн. месторожд., 1970, 12, № 6.

Чухров Ф. В. Об изотопном составе серы и вопросах генезиса руд Джезказгана и Удокана. - Геол. рудн. месторожд., 1969, № 3.

Штифанов В. И., Сатпаев К. И., Сейфуллин С. Ш. и др. Геолого-структурные факторы локализации оруденения и направление дальнейших геолого-поисковых работ на медь в Джезказганском районе. - В кн. "Большой Джезказган", кн. 1. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1961.

- Dechow E.W., Jensen M.L. Sulfur isotopes of Central African sulfide deposits. – Econ. Geol., 5, 1965, No 5.
- Jensen M.L. Biogenic sulfur and sulfid deposits. Biogeochemistry of sulfur isotopes. – Proc. Nat. Sci. Found. Symp. Yale University, 1963.
- Marowsky G. Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung. – Min. and Petrol., 1969, 22, No 4.

## ПОВЕДЕНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭКЗОГЕННЫХ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАНА

В.М.Белый, В.И.Виноградов, О.И.Зеленова,  
И.А.Кондратьева, А.К.Лисицин

Проблема изучения геохимии урана была поставлена А.А.Сауковым еще в 40-е годы. В конце 50-х годов, а особенно за последнее десятилетие, среди других были выделены и детально изучены экзогенные эпигенетические месторождения урана.

Рудные скопления этого типа формируются в водопроницаемых, преимущественно песчаных отложениях различного возраста и генезиса, заключенных между водоупорными (глинистыми, мергелистыми) толщами. Главнейшей особенностью месторождений, позволяющих выделить их в самостоятельный тип, является приуроченность рудных тел к границе выклинивания зон пластового окисления (лимонитизации). Последние представляют собой участки проницаемых пород, в которых под влиянием кислородных напорных вод минералы двухвалентного железа частично или полностью замещены его гидроокислами. Глубина развития таких зон от поверхности достигает нередко сотен метров, а от областей инфильтрации, по направлению движения пластовых вод, — десятков километров. Непосредственно за выклиниванием зоны пластовой лимонитизации следует зона орудения, представленная сероцветными породами, обогащенными окислами урана. Рудные тела в плане образуют полосы, вытянутые вдоль границы окисленных и восстановленных пород. В разрезе они часто имеют форму роллов. По направлению движения пластовых вод зона орудения постепенно сменяется зоной безрудных сероцветных пород. Отдельные месторождения этого типа и целые рудные районы преимущественно приурочены к краевым частям постплатформенных орогенных областей.

Рассматриваемая группа месторождений имеет важное промышленное значение, и А.А.Сауков уделял большое внимание их изучению. Результаты этих работ, проводившихся под его непосредственным руководством, были обобщены в коллективной монографии (Батулин, Головин и др., 1965), где изложены существовавшие в то время представления относительно условий образования данного типа руд.

Чрезвычайно важной особенностью рассматриваемых месторождений является то обстоятельство, что на большинстве из них эпигенетическая зональность, так же как и входящая в ее состав рудная зона, продолжает формироваться и в настоящее время. Сущность рудообразующего процесса при этом сводится к следующему. В водоносный горизонт из области питания, обычно сложенной кристаллическими породами фундамента, поступают кислородные воды с положительными значениями  $Eh$  и относительно повышенными содержаниями отдельных элементов и, в первую очередь, урана ( $n \cdot 10^{-5}$  г/л). По мере движения вод по пласту они расходуют кислород на окисление минералов двухвалентного железа, органического вещества и т.д., формируя зону пластового

окисления. На выклинивании последней полностью исчезает свободный кислород в водах, интенсивное развитие получают различные группы микроорганизмов, в том числе сульфатвосстанавливающих, и одновременно резко снижается до отрицательных значений  $E_h$  вод. Резкое изменение окислительных условий на восстановительные приводит к практически полному удалению урана из раствора и осаждению его в пределах зоны оруденения. При этом восстановителями урана могут являться твердые органические вещества углистого и нефтяного ряда, входящие в состав пород водоносного горизонта, а также газы в растворенном и или слонтанном виде; среди последних основное значение имеют сероводород и водород (Лисицин и др., 1967, 1969).

Необходимо подчеркнуть, что рудонакопление включает два одновременно действующих процесса: перемещение урана вниз по пласту и наращивание его количеств за счет поставляемых пластовыми водами из области питания. Первый процесс определяет непрерывное перемещение накопленного оруденения вниз по пласту, одновременно с развитием фронта пластового окисления. Второй процесс обеспечивает непрерывный рост запасов перемещающихся рудных тел.

Резкая смена геохимической обстановки на выклинивании зоны пластового окисления влияет и на поведение некоторых других элементов. Так, с формированием урановых роллов иногда связаны повышенные относительно кларков концентрации молибдена, селена, железа (Каширцева, 1964; Каширцева и др., 1968). Весьма чутким индикатором смены геохимической обстановки является также сера. В пределах зоны пластового окисления вся сера находится в виде растворенного в водах сульфата. На выклинивании этой зоны развиваются процессы сульфатредукции, и возникающий сероводород расходуется на образование сульфидов, главным образом пирита (Лисицин и др., 1967). Поэтому в зонах уранового оруденения, как правило, отмечается повышенное количество этого минерала.

До последнего времени изложенная схема образования рудных роллов не встречала возражений. Все геолого-геохимические особенности этого достаточно детально изученного типа урановых руд находят логичное объяснение в рамках концепции их экзогенного эпигенетического образования. Вместе с тем в последнее время появились данные о более сложном, многоэтапном процессе формирования руд (Булатов, Щеточкин, 1970). В обычном "классическом" случае образования роллов зона пластового окисления развивается по сероцветным породам, в которых восстановительная обстановка задается рассеянным в них органическим веществом, унаследованным, видимо, со времени осадконакопления и диагенеза. В других случаях оруденение накладывается на породы, ранее полностью окисленные, и реликты этих окисленных пород иногда сохраняются среди сформированных рудных тел. Очевидно, что в этих случаях в качестве восстановителей, создающих необходимую для осаждения урана обстановку, выступают эпигенетические агенты. Ими могут быть газообразные или жидкие углеводороды, водород, сероводород и т.п. Учитывая, что рассматриваемые месторождения обычно располагаются вблизи границ с нефтегазоносными прогибами, появле-

ние в рудоносных горизонтах эпигенетических восстановительных агентов легко объясняется миграцией их из примыкающих газонефтяных районов.

Однако некоторые исследователи связывают поступление восстановителей с более глубокими зонами земной коры и считают, что вместе с восстановителями в рудоносные горизонты поступали рудные компоненты (уран, молибден, железо), а также сера в виде сероводорода. Таким образом, полностью отрицается экзогенный источник всех рудных элементов.

Авторами была предпринята попытка изучить изотопный состав серы данных месторождений. При этом преследовались две цели: 1) опираясь на точно установленный факт эпигенетичности руд, выяснить особенности поведения изотопов серы в процессах формирования этих руд (эти данные важно было получить для последующего решения генетических вопросов в тех случаях, когда геологические критерии не столь определены); 2) сопоставить изотопные данные для месторождений, формирующихся по первичным сероцветным и окисленным породам, с целью возможной оценки привноса сульфидной серы в рудоносный горизонт "из глубины".

Детальная работа, посвященная изучению стабильных изотопов (сера, углерод, кислород), была выполнена на урановых месторождениях США (Chenev, Jensen, 1966); сходных по своим геологическим особенностям с рассматриваемыми. Авторы установили, что сера эпигенетического пирита в экзогенных месторождениях урана имеет чрезвычайно широкий разброс изотопных отношений, перекрывающий интервал значений  $\delta S^{34}$  от 0 до -50%. Средневзвешенное значение ( $\delta S^{34}$  составляло -23,7%. Данные эти не оставляли сомнений, что сульфидная сера изученных месторождений возникла за счет биогенной сульфатредукции, причем условия восстановления были крайне невыдержанны, и именно этим обстоятельством объясняется столь широкий разброс изотопных отношений. Для того чтобы объяснить появление очень легкой сульфидной серы ( $\delta S^{34}$ -50% и легче), авторы предложили модель неоднократного участия этой серы в процессах окисления-восстановления. При окислении сульфидов, обогащенных легким изотопом серы, сульфатная сера оказывается столь же легкой, и ее последующее восстановление приводит к еще большему облегчению сульфидной серы. Подобная модель вполне согласуется с общей концепцией экзогенного эпигенетического образования урановых месторождений в песчанниках.

Таким образом, широкий разброс изотопных отношений сульфидной серы при преимущественном обогащении сульфидов легким изотопом  $S^{32}$  оказывается единственным критерием отличия серы эпигенетических сульфидов, возникающих на выклинивание зон пластового окисления. Критерий этот не очень определен, так как подобными особенностями отличается и сера осадочно-диагенетических сульфидов. Было бы весьма интересно попытаться перейти от этого общего вывода, касающегося всей группы месторождений данного типа, к закономерностям изотопного состава серы отдельных месторождений. К сожалению, цитированная работа не позволяет этого сделать, так как данные по всем месторождениям сведены там в общие диаграммы.

Авторы настоящей работы выбрали для изучения три месторождения, которые различаются между собой по некоторым деталям их геологического строения. Рудное тело первого из изученных месторождений представляет собой классический ролл. Оруденение развито в первичных сероцветах на выклинивании зоны пластового окисления, образованной в песчаном слое внутри глинистой толщи отложений верхнего эоцена – нижнего олигоцена. В верхнем крыле рудного тела и непосредственно над залежью широко развиты крупные стяжения пирита в ассоциации с сажистыми, тонкодисперсными выделениями мельниковита.

На этом месторождении положение рудного тела и общая эпигенетическая зональность строго соответствует гидрогеохимической зональности. Содержание урана в пластовых водах уменьшается от величины, близкой к  $1 \cdot 10^{-4}$  г/л (кислородные воды зоны пластового окисления) до  $2 \cdot 10^{-6}$  г/л в водах сероцветных пород непосредственно за рудным телом. Это сопровождается понижением окислительно-восстановительного потенциала, что свидетельствует о том, что процесс формирования рудного ролла продолжается и в настоящее время в результате восстановления и осаждения урана из пластовых вод. Можно предполагать, следовательно, что образование сульфидной серы рудоносного горизонта происходило и происходит за счет того сульфата, который и теперь растворен в пластовой воде. Данные по изотопному составу сульфидной серы приведены в табл. 1 и на фиг. 1. Три пробы сульфатов отобраны из скважин непосредственно на площади рудного поля. Скважины располагались по профилю, секущему рудную полосу. Две других пробы взяты в 5 км от месторождения по направлению к области питания рудоносного горизонта. Наконец, для сравнения приведен анализ изотопного состава сульфатной серы из крупного солоноватого водоема, расположенного в нескольких десятках километров от площади месторождения и образованного за счет стока сбросовых вод с орошаемых площадей. По-видимому, эта проба характеризует среднее значение  $\delta S^{34}$  для сульфатов грунтовых и поверхностных вод района. Другое месторождение, изученное авторами, приурочено к проницаемому горизонту верхнего мела, сложенному песчано-гравийными разностями пород, заключенному между песчано-глинистыми водоупорами.

Рудные тела этого месторождения представляют собой серию неправильных линз, тяготеющих к кровле либо подошве рудоносного горизонта, разобщенных между собой лимонитизированными породами. Характерной особенностью месторождения является то, что до процесса рудообразования первично-сероцветные породы рудоносного горизонта были полностью лимонитизированы. Впоследствии в результате внедрения в водоносный горизонт нефтяных углеводородов породы претерпели эпигенетическое восстановление. Усилившийся процесс инфильтрации привел к новому развитию зон пластового окисления и формированию эпигенетических концентраций урана на их выклинивании. Современная сложная морфология оруденения явилась результатом дальнейшего интенсивного развития процесса пластового окисления, приведшего к разобщению отдельных частей рудных тел. Однако среди серых и черных

Таблица 1

Изотопный состав серы первого месторождения

Характеристика образца	№ образца	Значение $\delta S^{34}$ , ‰
Профиль 1		
Пирит желваковый в ассоциации с мельниковитом, пиритизированный песчаный прослой (0,5-1,0 м выше рудного тела)	1	-38,1
	2	-37,1
	3	-31,1
	4	-35,9
	5	-43,3
Пирит желваковый в ассоциации с мельниковитом в рудном песке; верхнее крыло залежи	6	-37,0
	7	-44,0
	8	-30,5
Пирит желваковый в рудном песке; мешковая часть залежи	9	-30,7
	10	-35,2
Пирит желваковый в ассоциации с мельниковитом, пиритизированный песчаный прослой; зарудный участок	11	-36,8
Пирит желваковый в сером безрудном песке; зарудный участок	12	-38,2
Профиль 2		
Пирит желваковый в ассоциации с мельниковитом, пиритизированный песчаный прослой (0,5-1,5 м выше рудного тела)	13	-42,2
	14	-41,1
	15	-38,4
То же, зарудный участок	16	-43,6
Профиль 3		
Пирит желваковый в ассоциации с мельниковитом, пиритизированный песчаный прослой (0,5-1,5 м выше рудного тела)	17	-28,2
	18	-42,6
	19	-46,2
Сульфаты пластовых вод рудоносного горизонта из лимонитизированных пород в 5 км от месторождения	20	+2,6
То же, в 100 м от рудного тела	21	+3,0
	22	+6,1
То же, в 20 м от рудного тела	23	+8,2
Сульфат из зарудных сероцветов в 100 м от рудного тела	24	+6,6
Сульфат поверхностного водоема в области питания рудоносного горизонта	25	+1,69

рудоносных песчаников местами встречаются реликты лимонитизированных песчано-глинистых пород первой стадии окисления.

На этом месторождении в ассоциации с урановыми минералами обильно развиты дисульфиды железа (марказит, пирит). Их эпигенетическая природа не вызывает сомнений.

Результаты изотопных анализов эпигенетических дисульфидов железа рассмотренного месторождения приведены в табл. 2. В одной из рудных проб удалось выделить для анализа рассеянный барит. Изотопный состав серы барита также помещен в этой таблице, там же охарактеризован состав сульфатной серы по трем пробам из пластовых вод.

Третье из изученных месторождений отличается более сложным строением рудовмещающих толщ. В геологическом разрезе месторождения известно несколько горизонтов с оруденением. Опробованный нами нижний рудоносный горизонт приурочен к пачке подводно-дельтовых отложений, которые характеризуются чрезвычайно пестрым литологическим составом: здесь преобладает очень тонкое линзовидное переслаивание глины и песка. В песках встречаются обломки обугленной древесины, рассеян растительный детрит.

Оруденение локализуется в проницаемых песчаных прослоях и четко контролируется границей выклинивания зоны пластового окисления. Рудные тела имеют форму роллов, нередко сдвоенных или строенных; линзообразная форма залежей встречается редко.

На месторождении выделяются две разновидности руд. Одна представляет собой руды, образовавшиеся по сероцветным породам, другая содержит реликты пластооокисленных пород, сохранившиеся в наименее проницаемых участках (глинистые слои и линзы).

Пирит в рудах распространен неравномерно, содержания Fe колеблются от 0,1 до 2,17%. Встречается он в виде очень мелких пирит кристалликов, с обугленной древесиной. Иногда пирит находится в тесном срастании с урановой смолкой и чернями. Интересно, что чрезвычайно мелкие выделения пирита (до 0,01 мм) распылены и внутри окисленной глины, пропитанной гидроокислами железа.

В сероцветных рудах часть пирита может иметь диагенетическое происхождение. Однако в рудных телах содержание пирита выше, чем на безрудных участках. Между содержанием урана и пирита в рудах нижнего горизонта отмечается довольно четкая корреляция (Зеленова и др., 1970).

Результаты изотопного анализа сульфидной серы этого месторождения приведены в табл. 3, там же отражен состав сульфатной серы современных пластовых вод.

На фиг. 2 приведена схема опробования мешковой части одного из рудных роллов.

В целом изотопный состав сульфидной серы всех рассматриваемых месторождений чрезвычайно неоднороден. Общий разброс значений  $\delta S^{34}$  находится в пределах от +17,9 до -46,2‰; преобладают сульфиды, обогащенные легким изотопом  $S^{32}$ , причем часто это обогащение чрезвычайно велико. Эти данные хорошо согласуются с данными, полученными по сходным месторождениям рудного района Гэс Хиллс, США (Cheney, Jensen, 1966).

## Изотопный состав серы второго месторождения

Характеристика образцов	№ образца	Значение $\delta S^{34}, \%$
<b>I. Уран-сульфидные руды с реликтами лимонитизированных глинисто-алевритовых пород</b>		
Марказит из черного рудного песка на контакте с реликтами окисленной глины	87	-43,9
Марказит из черного рудного песка на контакте с зоной пластовой лимонитизации	114	-39,6
Марказит из черного рудного песка, подошва залежи	106	-45,5
Марказит из черного рудного песка	23	-36,2
То же	127	-39,7
<b>II. Уран-сульфидные руды без признаков древнего пластового окисления</b>		
Дисульфиды железа из рудного песка на замыкании зоны пластовой лимонитизации	195	-40,9
Пирит, марказит из черного рудного песка на контакте с лимонитизированными породами	197	-44,9
Пирит, марказит из черного рудного песка, 0,4 м от контакта с лимонитизированными породами	198	-43,5
То же, 0,2 м от контакта	210	-40,0
То же, 0,1 м от контакта	216	-43,6
То же, 0,4 м от контакта	237	-42,1
Пирит, марказит из рудного гравелита, контакт с лимонитизированными породами	238	-43,1
Марказит из темно-серого песка, 1,0 м от контакта с лимонитизированными породами	199	-46,1
Барит мелкокристаллический из того же образца	199	-15,5
<b>III. Безрудные сероцветные породы</b>		
Пирит, марказит из алевrolита в подошве залежи	85	-42,1

Таблица 2 (окончание)

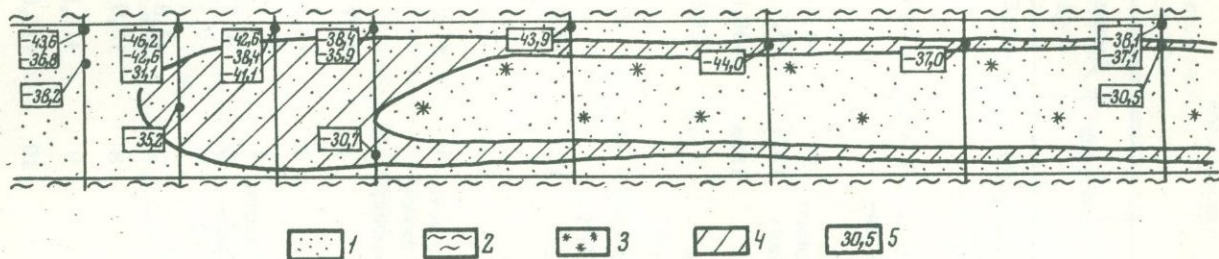
Характеристика образцов	№ образца	Значение $\delta S^{34}$ , ‰
Марказит из зеленоватого зарудного песка	140	-42,0
Пирит из серого кальцитизированного гравелита	169	-37,0

#### IV. Сульфат пластовых вод рудоносного горизонта

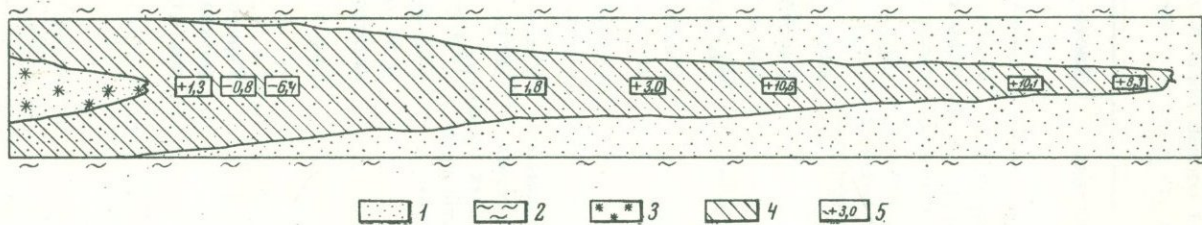
Из лимонитизированных пород	-	+2,8
То же, вблизи руды	-	+3,9
Из зарудных сероцветных пород вдали от месторождения	-	+2,3

Рассмотрение материалов по отдельным месторождениям позволяет несколько детализировать эти выводы. Оказывается, что каждое из изученных рудных тел характеризуется своими особенностями изотопного состава сульфидной серы. Прежде всего обращает на себя внимание чрезвычайно легкий изотопный состав серы сульфидов на первых двух месторождениях. При таком резком отклонении значений  $\delta S^{34}$  от среднего для Земли наблюдаемый разброс изотопных отношений сульфидной серы на этих месторождениях будет относительно небольшим.

Особенной однородностью отличается сульфидная сера второго месторождения, где по 18 определениям крайние значения не выходят за пределы - 36,2 - 46,2‰ при среднем значении  $\delta S^{34} = -40,1\%$ . Характерно, что не отмечается никакой разницы в изотопном составе серы из руд, в которых встречаются реликты окисленных пород, и из руд, где такие реликты неизвестны. Это определенно говорит об общности процессов образования сульфидов в том и другом случае. Образование эпигенетического пирита, столь резко обогащенного изотопом  $S^{32}$ , могло произойти лишь за счет биогенного сероводорода, который в свою очередь возник при бактериальном восстановлении сульфатов. При фильтрации пластового потока, несущего сульфатную серу из пород окисленных в породы, обогащенные органическим веществом, происходит сульфатредукция. Процесс этот сопровождается изотопным фракционированием, и сера  $H_2S$  обогащается изотопом  $S^{32}$ . Можно принять, что изотопный состав исходной сульфатной серы пластовых вод во время рудообразования мало отличается от того, который наблюдается в пластовых водах теперь. В среднем он характеризуется значением  $\delta S^{34}$  около +5‰. Такой состав типичен для сульфатов серы поверхностных вод суши и вод грунтового питания. Таким образом, общее различие в изотопном составе исходной сульфатной и конечной сульфидной серы достигает 45-50‰. Это очень большая разница, которая вряд ли в реальных природных условиях может быть



Фиг. 1. Изотопный состав серы в образцах, отобранных по профилю, секущему рудную залежь  
 1 - песок; 2 - глина; 3 - пластово-лимонитизированные породы; 4 - рудное тело; 5 - положение отобранных проб и полученное значение  $\delta S^{34}\text{‰}$



Фиг. 2. Изотопный состав серы по профилю, секущему рудную залежь. Условные обозначения см. фиг. 1.

Таблица 3

Изотопный состав серы в породах нижнего рудоносного горизонта третьего месторождения

Характеристика образца	Место отбора образца	№ образца	Значение $\delta S^{34} \text{‰}$
Пириты, отобранные из руды вблизи выклинивания зон пластового окисления (обр. 189а-пирит с пленкой гидроокислов железа)	Участок 1; 5 см от границы с лимонитизированными породами	277	-20,5
	Участок 8; 0,5 м от границы, мешковая часть залежи	VI-4	-29,4
	Участок 1; крыло рудного ролла, 10 см от границы	189 189б	-4,0 -4,4
	Там же	189а	-36,1
	Участок 18; мешковая часть, 20 см от границы	V-25	-28,1
	Участок 8, крыло рудного ролла, 20 см от границы	533а	-7,2
	Пириты, отобранные из черных и серых руд без видимых признаков лимонитизации	Участок 18; мешковая часть	V-6
Там же		V-19	-6,9
Участок 8; мешковая часть, в 30 м от границы с лимонитизированными породами;		1	+1,0
Там же, в 45 м		2	+1,7
" " в 90 м		3	+8,3
Участок 8; мешковая часть залежи (положение образцов отмечено на фиг. 2)		4	+1,3
		5	-0,8
		6	-6,4
		7	-1,8
		8	+3,0
		9	+10,1
	10	+10,6	
	11	+8,3	

Таблица 3 (продолжение)

Характеристика образца	Место отбора образца	№ образца	Значение $\delta S^{34}$ ‰
Пириты из рудоносных песков, содержащих реликты лимонитизированных глин	Участок 8; мешковая часть, в 2 м от границы с лимонитизированными породами	284	+14,7
То же	Участок 6; мешковая часть, в 12 м от границы	1р/180	+9,7
	Участок 1, крыло рудного ролла	208	+1,1
	Участок 18, мешковая часть	V-12	+11,3
	Там же	V-2	+5,4
	" "	V-4	+6,4
	Участок 50, верхнее крыло, в 50 см от границы с лимонитизированными породами	6р/38	+17,9
Пирит из обугленных растительных остатков, отобранных в рудоносном песке	Участок 8, мешковая часть	290	-21,5
	Там же	12	-24,8
	" "	13	-15,0
Пирит из кварц-карбонатного прожилка, сескучего надрудную глинистую толщу	Образцы отобраны в 1 см друг от друга	V-Ж <sub>1</sub>	-38,7
		V-Ж <sub>2</sub>	-17,1
Сульфаты пластовых вод	Из зоны пластового окисления	-	+1,4
	Из зоны зарудных сероцветных пород в 200 м от рудного тела	-	+0,6
	Скважина в 10 км от месторождения	-	+4,6

Таблица 3 (окончание)

Характеристика образца	Место отбора образца	№ образца	Значение $\delta S^{34}\text{‰}$
Сульфаты пластовых вод	Дренажная траншея карьера		+4,1
	То же		+4,8
Сульфат из выцветов солей	Участок 8, поверхность рудного уступа		0,0
			+1,3
			+2,4
			+1,5

достигнута в результате единого акта восстановления. В многочисленных экспериментах по изотопному фракционированию серы в ходе бактериальной сульфатредукции изотопный эффект обычно не превышал 20–25‰ и только в редких случаях поднимался до 40‰. Недавно Шмейкал с соавторами (Smeikal, Cook, а.о., 1971) выделили из грунтовых вод Канады смешанные культуры сульфатредуцирующих бактерий, которые в отдельных случаях приводили к изотопному фракционированию в системе  $SO_4^{2-} - S^{2-}$  до 40‰. В этом случае восстановление сульфата шло с накоплением в качестве промежуточного продукта тиосульфатов, и общий изотопный эффект удваивался за счет сложения двух частных эффектов в системах сульфат–сульфит и сульфит–сульфид.

На выклинивании зоны пластового окисления возможен и иной, на наш взгляд более вероятный, процесс усиления изотопного эффекта. При поступлении кислородных вод контакт окисленных и восстановленных пород постепенно перемещается. В результате ранее образованные сульфиды (обогащенные легким изотопом серы) окисляются и возникает соответствующее количество сульфата с легким изотопным составом серы. Последующее восстановление этого сульфата приведет к образованию новой порции сульфидной серы, в еще большей степени обогащенной легким изотопом. Однако ральные масштабы этого процесса ограничены; образующийся при окислении сульфидов сульфат смешивается с исходным сульфатом грунтовых вод. Изотопный состав серы такого смешанного сульфата будет зависеть от скорости грунтового потока, содержания в нем сульфат-иона, скорости окисления сульфидов и их количества в рудном теле, степени смещения сульфата исходного и сульфата окисления. В подавляющем большинстве случаев разбавление сульфатной серы пластовой воды сульфатом окисления будет незначительным. В результате умножение изотопного эффекта проявится лишь в случае многократного участия серы в процессах окисления–восстановления. Можно предполагать, что, чем протяженнее зоны пластового окисления, т. е. чем большее расстояние вниз по пласту прошло рудное тело, тем больше единичных актов окисления–восстановления испытала сера, заключенная в сульфидах рудных тел.

Одновременно с облегчением сульфидной серы по мере продвижения рудного тела по пласту должно происходить усреднение изотопного состава серы. По-видимому, в результате подобных процессов и образова-

лась в этом месторождении столь легкая и столь однородная по изотопному составу сульфидная сера. Непосредственным указанием на действительное существование в пластовых водах легкого сульфата окисления служит мелкокристаллический барит, который удалось выделить в одном из образцов уран-сульфидной руды. Изотопный состав серы, выраженный в виде  $\delta S^{34}$ , в нем оказался равным  $-15,5\%$ . Столь легкая сульфатная сера могла возникнуть лишь при смещении исходного сульфата пластовой воды со вторичным сульфатом, образовавшимся за счет окисления сульфидов.

Приведенные рассуждения вполне применимы и к первому изученному месторождению. Сульфидная сера здесь также резко обеднена тяжелым изотопом (в среднем на  $38\%$ ), но имеет несколько больший разброс изотопных отношений.

Совершенно иным изотопным составом серы характеризуются пириты, отобранные в залежах нижнего рудоносного горизонта третьего месторождения. Общий разброс изотопных данных здесь существенно выше, обогащение сульфидов легким изотопом выражено не так четко и наряду с образцами, для которых характерно облегчение сульфидной серы, имеются образцы сульфидов с положительными значениями  $\delta S^{34}$  вплоть до  $+18\%$ . Максимальные различия в изотопном составе серы сульфидов в залежах превышают  $50\%$ .

Характерно, однако, что наиболее легкие значения  $\delta S^{34}$  (до  $-36,1\%$ ) устанавливаются в пробах пиритов вблизи контакта с лимонитизированными породами, что может быть легко объяснено причинами, уже рассмотренными выше. Меньшая степень облегчения сульфидной серы и большая дисперсия изотопных данных здесь хорошо согласуются с малой протяженностью зон пластового окисления. В рассматриваемом месторождении она составляет всего несколько сотен метров.

В другую группу попадают образцы с положительными значениями  $\delta S^{34}$ , причем эта группа характеризует руды с реликтами окисленных глин. В отличие от рассмотренного выше случая (второе месторождение) зона вторичного восстановления ранее окисленных пород здесь имеет небольшую ширину, протягиваясь вдоль выклинивания зоны пластового окисления. Естественно, что режим сульфатредукции при этом мог быть существенно иным. Можно предложить несколько вариантов интерпретации полученных результатов изотопных анализов.

При полном и быстром восстановлении сульфатов пластовых вод вблизи границы восстановленных пород изотопный состав сульфидной серы может оказаться близким к составу серы исходного сульфата, т. е. имеет положительное значение. Больше того, при ограниченном запасе сульфатной серы возможен такой режим восстановления, когда последние порции сульфида окажутся обогащенными тяжелым изотопом серы по сравнению с составом серы исходного сульфата. Обогащение сульфидов тяжелым изотопом  $S^{34}$  может быть объяснено также привнесом и залежи утяжеленной серы. Источником тяжелой серы может быть сероводород нефтяных газов, часто утяжеленный до  $+15\%$  (Белый, Виноградов, 1971), или сульфат пластовых вод, заимствованный из морского ионно-солевого комплекса осадочных пород, для которого характерно  $\delta S^{34}$  около  $+20\%$ . Смещение тяжелой серы с местным сероводородом могло обусловить появление в рудных телах неравномерно утяжеленных сульфидов.

Изотопный состав серы пиритов, отобранных из основной массы руд (см. табл. 3), характеризуется общим разбросом от  $-7,2$  до  $+10,6\%$ . На фиг. 2 показано положение точек опробования по профилю, секущему рудную залежь. Видна тенденция к постепенному утяжелению изотопного состава сульфидной серы по мере удаления от границы выклинивания зоны пластового окисления. Та же тенденция видна и по трем образцам, взятым по другому аналогичному профилю. Изотопный состав серы пиритов, отобранных на расстоянии 30, 45 и 95 м от границы выклинивания окисленных пород, равен соответственно  $+1,0$ ;  $+1,7$  и  $+8,3\%$ . Если эта тенденция не является результатом случайности в подборе образцов, то закономерное утяжеление сульфидной серы следует объяснить полнотой восстановления сульфатов, когда последние порции сероводорода будут иметь более тяжелую серу, чем первые. С этой же полнотой восстановления может быть связано и общее утяжеление сульфидной серы в рудах месторождения.

В табл. 3 приведены также данные по определению изотопного состава серы в двух образцах пирита, отобранного из кварц-карбонатного прожилка, секущего надрудную глинистую пачку пород. Большое различие в изотопном составе серы двух образцов сульфидов, отобранных в непосредственной близости один от другого, и сильное обогащение изотопом  $S^{32}$  ( $\delta S^{34} = -17,2$  и  $-38,7\%$ ) явно указывает на биогенную природу сульфидной серы этого прожилка.

Таким образом, результаты изучения изотопного состава сульфидной серы полностью соответствуют концепции экзогенного эпигенетического образования рассматриваемого типа уранового оруденения.

Для изученных месторождений в целом установлен широкий разброс значений  $\delta S^{34}$  при преобладании в сульфидах изотопа  $S^{32}$ . Отдельные месторождения при этом характеризуются однородным изотопным составом серы. Очень легкий изотопный состав сульфидной серы при небольшом разбросе изотопных отношений может служить критерием экзогенного эпигенетического образования сульфидов, связанных с развитием зон пластового окисления.

Одновременно обнаружение широких вариаций значений  $\delta S^{34}$  и особенно обогащение сульфидов тяжелым изотопом серы указывает на усложнение однонаправленного процесса пластового окисления пород водоносного горизонта.

## Литература

- Батулин С. Г., Головин Е. А., Зеленова О. И. и др. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Атомиздат, 1965.
- Белый В. М., Виноградов В. И. О происхождении  $H_2S$  высококонцентрированных сероводородных газов нефтегазоносных областей по изотопным данным. - Геол. нефти и газа, 1972, № 5.
- Булатов С. Г., Щеточкин В. Н. Особенности рудообразующего процесса на урановых месторождениях пластовой кислородной зональности. - Сов. геол. 1970, № 4.

Зеленова О.И., Виселкина М.А., Перельман А.И. Два класса восстановительных геохимических барьеров в экзогенных урановых месторождениях. - Атомн. энерг., 1970, 28, вып. 1.

Каширцева М.Ф. Минералого-геохимическая зональность инфильтрационных месторождений. - Сов. геол., 1964, № 10.

Каширцева М.Ф., Тростянский Г.Ф. Молибден в инфильтрационных месторождениях урана. - Геол. рудн. месторожд. 1968, № 8.

Лисицин А.К., Кузнецова Э.Г. О роли микроорганизмов в образовании восстановительных геохимических барьеров на выклинивании зон пластовой лимонитизации. - Изв. АН СССР, серия геол. 1967, № 1.

Лисицин А.К., Кондратьева И.А., Лакеева Т.Н. Роль вмещающих пород в накоплении урана на выклинивании зон пластового окисления. - Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 8.

Cheney E.S., Jensen M.L. Stable isotopic geology of the Gas Hills, Wyoming, Uranium District. - Econ. Geol., 1966, 61.

Smejkal V., Cook F.D., Krouse H.R. Studies of sulfur and carbon isotope fractionation with microorganisms isolated from springs of Western Canada. - Geochim. Cosmochim. Acta, 1971, 35, No 7.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
К. М. Феодотьев.	
А. А. Сауков - выдающийся геохимик .....	8
А. А. Сауков.	
Земля - источник химических элементов .....	23
ГЕОХИМИЯ РТУТИ И СУРЬМЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ	
В. П. Федорчук.	
Развитие представлений А. А. Саукова о генезисе ртутных месторождений .....	29
Н. А. Озерова, Л. М. Лебедев, В. И. Виноградов, Л. В. Горохова, И. П. Лапутина.	
Некоторые минералого-геохимические особенности современного ртутно-сурьмяного рудообразования (на примере действующих гидротерм Камчатки, Курильских островов, Калифорнии и других районов) .....	50
Г. А. Терехова, О. В. Вершковская.	
Первичные ореолы рассеяния сурьмяно-ртутных месторождений.	94
ГЕОХИМИЯ УРАНА, МОЛИБДЕНА, МЕДИ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ	
А. И. Перельман.	
Кларки концентрации и их роль в геохимии (на примере урана).	106
В. И. Рехарский.	
Инверсионность накопления U, W, Mo, и Cu в магматических дифференциатах и послемагматических растворах .....	130
А. И. Тишкин, В. А. Стрельцов.	
Особенности поведения урана в пегматитовом процессе .....	148

И. Г. Ченцов. Некоторые вопросы геохимии урана и фосфора в магматических и гидротермальном процессах.....	162
С. Г. Батулин. Условия образования урановых аномалий в аридных областях по данным изучения поровых растворов.....	176
А. И. Перельман. Технофильность урана.....	189
А. А. Розбианская, В. И. Рехарский. Экспериментальные исследования условий миграции и концентрации пентавалентного молибдена.....	195
Е. Н. Борисенко, И. Б. Никитина. Миграция и концентрация меди при глеевом катагенезе в породах красноцветной формации.....	205
К. М. Феодотьев. Особенности поведения некоторых породообразующих минералов в контакте с гидротермальными растворами.....	225

#### ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ

В. И. Виноградов. Историзм в геохимии в свете данных по изотопномк составу серы.....	244
Н. А. Озерова, В. И. Виноградов, И. Млакар, В. П. Федорчук, И. Н. Титов. Изотопный состав серы в рудах некоторых месторождений западной части Средиземноморского ртутного пояса.....	275
В. М. Белый. Изотопный состав серы в месторождениях типа медистых песчаников и его генетическое значение.....	311
В. М. Белый, В. И. Виноградов, О. И. Зеленова, И. А. Кондратьева, А. К. Лисицин. Поведение изотопов серы при формировании экзогенных эпигенетических месторождений урана.....	335

А.А. САУКОВ – ВЫДАЮЩИЙСЯ ГЕОХИМИК.

Феодотьев К.М. Очерки геохимии отдельных элементов.

Изд-во "Наука", 1973.

А.А. Сауков – геохимик-исследователь, член-корр. АН СССР, профессор МГУ продолжил направление геохимии, начатое его учителем А.Е. Ферсманом в области решения вопросов для промышленности.

Получив специальное геохимическое образование в Ленинградском Политехническом институте А.А. Сауков основное внимание уделял геохимическим вопросам, связанным с изучением генезиса месторождений – их геохимии. Особенно его интересовала геохимия ртути. Вторым была геохимия радиоактивных элементов. В тридцатые годы текущего столетия он наметил пути разработки геохимических методов поисков скрытых рудных тел, которым посвятил много сил в дальнейшем. В пятидесятых годах его интересовали вопросы исторической геохимии и направления геохимической науки в будущем.

Научная жизнь А.А. Саукова, насыщенная рядом достижений, стремлением сделать геохимию наукой для практики достойна подражания. Иллюстраций 5.

ЗЕМЛЯ – ИСТОЧНИК ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Сауков А.А. Очерки геохимии отдельных элементов.

Изд-во "Наука", 1973.

Геохимия доказала, что на Земле встречаются все известные нам химические элементы. Распределение их неравномерно. Скопления многих элементов, создающие месторождения, постепенно вырабатываются одновременно с возрастанием потребности в них. Открывать новые, обычно залегающие на больших глубинах, все труднее. Разработка месторождений, находящихся значительно глубже от поверхности, станет в недалеком будущем малорентабельной.

Для покрытия дефицита малораспространенных элементов уже сейчас применяются продукты органического синтеза или более распространенные элементы. В недалеком будущем в качестве сырья будут использовать изверженные горные породы, содержащие огромные запасы всех необходимых элементов. Возможность для этого появится одновременно с выработкой дешевой энергии. Будущее коммунистическое общество будет располагать такой энергией. Поэтому не следует бояться сырьевого голода в будущем.

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ А.А. САУКОВА О ГЕНЕЗИСЕ  
 РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. Федорчук В.П. Очерки геохимии  
 отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

Современные представления о генезисе, вытекающие из основных положений, выдвинутых А.А. Сауковым, основывающиеся на опыте изучения и разведки ведущих ртутно-рудных районов СССР, сводятся к следующему.

Ртутные месторождения отличаются многообразием генетических типов. Они относятся к числу наиболее сложных в структурно-морфологическом отношении. Среди эндогенных ртутных месторождений выделяются собственно гидротермальные, типично телетермальные и субвулканогенные. Источником ртути в большинстве случаев являлись глубинные, возможно подкорковые очаги. Формирование ртутных месторождений происходило, как правило, при участии низкотемпературных ( $100-200^{\circ}$ ), слабоконцентрированных (до 4 г/л), близких к нейтральным растворам. Существенную роль иногда играли перегретые ртутьсодержащие газово-жидкие эманации. Кондиционные рудные залежи локализуются большей частью в пределах мощных зон (горизонтов, блоков) гидротермально измененных пород, сопровождающихся обширными ореолами рассеяния ртути и ассоциирующихся с ней элементов-индикаторов. Длительность формирования месторождений различна: от первых десятков тысяч (собственно гидротермальные и некоторые субвулканогенные месторождения) до многих миллионов лет (телетермальные месторождения). Вертикальный размах рудоотложения минимальный (десятки метров) у приповерхностных субвулканогенных месторождений, формирующихся при участии кислорода воздуха, а максимальный (тысячи метров) — у месторождений телетермального типа. Библ. 26 назв.

УДК 551.312.16:553.79:553.497:553.499.

НЕКОТОРЫЕ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
 СОВРЕМЕННОГО РТУТНО-СУРЬМЯНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ  
 (НА ПРИМЕРЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ ГИДРОТЕРМ КАМЧАТКИ,  
 КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ, КАЛИФОРНИИ И ДР. РАЙОНОВ).

Озерова Н.А., Лебедев Л.М., Виноградов В.И., Горохова Л.В.,  
 Лапутина И.П. Очерки геохимии отдельных элементов.  
 Изд-во "Наука", 1973.

В статье рассматриваются некоторые минералого-геохимические особенности современной ртутно-сурьмяной минерализации. В связи с этим обсуждается роль коллоидов и причины образования различных модификаций сульфида ртути. Выясняется происхождение рудообразующих растворов, в основном по данным анализа изотопного состава серы.

Показана роль коллоидов в современном ртутно-сурьмяном рудообразовании, которая заметна лишь на стадии отложения руд. Возникно-

вание двух модификаций сульфида ртути, образующего тонкие пленки, вероятно, связано в современных источниках с их температурой, соответствующей температуре фазового  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращения  $\text{HgS}$ . Установлено, что различие морфологических типов кристаллов киновари зависит от состава элементов-примесей.

Рассмотрение данных по изотопному составу серы в сульфидах из районов современного ртутного рудообразования приводит авторов к выводу о местном, "коровом" источнике сероводорода. Этот вывод согласуется с установленным фактом частой ассоциации киновари с веществами нефтяного ряда, которые являются необходимой составляющей генерации сероводорода. Табл. 5. Библ. 41 назв. Иллюстраций 14.

УДК 550.42:553.497:553.499.

**ПЕРВИЧНЫЕ ОРЕОЛЫ РАССЕЯНИЯ СУРЬМЯНО-РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.** Терехова Г.А., Вершковская О.В. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

Рассмотрены особенности первичных ореолов рассеяния на примере сурьмяно-ртутных и ртутьсодержащих месторождений Средней Азии, Кавказа и Северо-Востока СССР, относящихся к различным генетическим классам гидротермальных месторождений.

Особую роль играет ртуть, образующая ореолы рассеяния не только в связи с существенно ртутными месторождениями, но и сопровождающая месторождения других металлов. Из других элементов-индикаторов, в зависимости от состава оруденения, рассмотрены медь, цинк, свинец, молибден, олово, фтор, а также элементы, присутствующие в рудах в виде примесей (висмут, селен, таллий и др.). Ртуть является универсальным элементом-индикатором гидротермальных месторождений многих видов минерального сырья: золото-серебряного, полиметаллического, медно-молибденового и др. На существенно сурьмяно-ртутных месторождениях интенсивность и размеры ртутных ореолов не выражают масштаба оруденения. Интенсивность рассеяния ртути во вмещающих породах обусловлена всей совокупностью геологических факторов, определяющих генезис месторождений. Табл. 1. Библ. 30 назв.

УДК 550.42

**КЛАРКИ КОНЦЕНТРАЦИИ И ИХ РОЛЬ В ГЕОХИМИИ (НА ПРИМЕРЕ УРАНА).** Перельман А.И. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

В статье рассмотрено среднее содержание элементов в литосфере, гидросфере, живом веществе, в породах различных типов, богатых рудами. По величинам кларков концентрации построены ряды "биофильности", "талласофильности" и др., а также рассмотрено место урана в

этих рядах. Показано, что уран отличается слабой биофильностью, энергичной водной миграцией в окислительной среде зоны гипергенеза и слабо — в восстановительной. Это определяет исключительную роль восстановительного геохимического барьера (сероводородного и глеевого) в концентрации урана. Табл. 10. Библ. 30 назв. Иллюстраций 5.

УДК 550.42:553.462

ИНВЕРСИОННОСТЬ НАКОПЛЕНИЯ U, W, Mo И Cu В  
МАГМАТИЧЕСКИХ ДИФФЕРЕНЦИАТАХ  
И ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ. Рехарский В.И.  
Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

В статье показано, что для магматических и послемагматических процессов характерны свои специфические ряды миграции рудных элементов. Накопление рудных элементов в определенных магматических дифференциатах является благоприятным условием для обогащения ими послемагматических растворов; порядок и интенсивность концентрации в минерализующих растворах рудных элементов не зависит от их миграционной способности в магматическом расплаве. Показателем металлогенической специализации исследуемых районов на уран, вольфрам, молибден и медь являются их положительные аномальные содержания в породах, по которым развиты гидротермально-метасоматические образования, являющиеся носителями высоких концентраций этих элементов на молибденовых месторождениях.  
Табл. 3. Библ. 71 назв.

УДК 553.061.1:555.495

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В ПЕГМАТИТОВОМ  
ПРОЦЕССЕ. Тишкин А.И., Стрельцов В.А. Очерки геохимии  
отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

В статье показано, что ураноносные участки в гранитных пегматитах сложены разновозрастными минеральными ассоциациями. Промышленным минералом в них оказывается уранинит, отлагающийся совместно с микролин-пертитом и гиперстеном — метасоматически замещающими минералами пегматитовых жил. По генезису урановое оруденение является переходным от пегматитов к высокотемпературному гидротермальному, а по способу минералоотложения — метасоматическим. Сформулированы поисковые критерии на месторождении этого типа.  
Табл. 4. Библ. 18 назв. Иллюстраций 5.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ УРАНА И ФОСФОРА В МАГМАТИЧЕСКИХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССАХ.

Ченцов И.Г. Очерки геохимии отдельных элементов.

Изд-во "Наука", 1973.

В статье рассматриваются условия, стимулирующие накопление урана и фосфора в гидротермальных растворах. Пониженное содержание в магме кальция и повышенное содержание щелочей благоприятствует переходу фосфора из магмы в гидротермальный раствор. Приводятся ряды относительной силы ряда анионов, растворимые соли которых образуют сложные буферные системы. Окисление урана до шестивалентной формы является условием, благоприятным для накопления его в гидротермальных растворах и переноса в форме комплексных соединений. Условия высокой щелочности и карбонатности являются благоприятными для переноса фосфора в форме щелочных и урана в форме щелочно-карбонатных комплексов. Табл. 1. Библ. 30 назв.

УДК 553.49:541.8

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ УРАНОВЫХ АНОМАЛИЙ В АРИДНЫХ ОБЛАСТЯХ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ. Батулин С.Г. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

Количество урана в растворах, содержащихся в песчано-глинистых породах выше горизонта грунтовых вод, определяется величиной влажности пород, щелочно-кислотными условиями раствора, его минерализацией, а также формой нахождения урана в твердой фазе.

В окислительных условиях зоны гипергенеза вне рудопроявлений содержание урана в поровом растворе слабо зависит от содержания в твердой фазе. Наибольшее влияние на содержание урана в нем оказывают щелочно-кислотные условия, которые определяются свойствами твердой фазы. В породах, обладающих обменной или гидролитической кислотностью (при значениях pH 5-6,5), содержание урана в поровом растворе при влажности порядка 20% не превышает  $1 \times 10^{-5}$  г/л и не увеличивается при иссушении пород. В сильно кислых и слабо щелочных условиях в ходе иссушения пород в условиях жаркого климата концентрация урана поднимается до  $10^{-4}$  г/л, а в отдельных случаях до  $10^{-3}$  г/л. Табл. 1. Библ. 12 назв. Иллюстраций 5.

УДК 550.4

ТЕХНОФИЛЬНОСТЬ УРАНА. Перельман А.И. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

Сравнение ежегодной добычи урана и др. элементов в капиталистических странах с величинами их кларков позволило установить понятие о технофильности — количестве добываемого элемента относительно величины кларка. По технофильности уран сильно отстает от других металлов. Табл. 3. Библ. 5 назв. Иллюстраций 2.

УДК 553.262.4:553.462.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ МИГРАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПЯТИВАЛЕНТНОГО МОЛИБДЕНА.

Розбианская А.А., Рехарский В.И. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

Рассмотрены главные подвижные формы пентавалентного молибдена и благоприятные условия для его концентрации в природных условиях.

Показано, что пентавалентный молибден может находиться в сернокислых и солянокислых растворах при рН ниже 2, а также в щелочных карбонатных и щелочных сероводородных растворах. При рН 2-6 осаждается гидроксид —  $\text{MoO}(\text{OH})_3$ , растворимая в карбонатах щелочных металлов. Из кислых сероводородных растворов осаждается пентасульфид молибдена, растворимый в сернистых щелочах. При температуре 350-400°С пентасульфид превращается в дисульфид по схеме  $\text{Mo}_2\text{S}_5 \rightarrow 2\text{MoS}_2 + \text{S}$ .

Предложен простой метод получения Mo(V) восстановлением Mo(VI) металлическим молибденом в кислых растворах. Табл. 1. Библ. 28 назв. Иллюстраций 2.

УДК 553.262.4:546.56:553.3.053

МИГРАЦИЯ И КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕДИ ПРИ ГЛЕЕВОМ КАТАГЕНЕЗЕ В ПОРОДАХ КРАСНОЦВЕТНОЙ ФОРМАЦИИ.

Борисенко Е.Н., Никитина И.Б. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

В статье приводятся результаты изучения изменений в красноцветных отложениях Южной Ферганы, Приуралья и Центрального Казахстана, происходивших под воздействием эпигенетического оглеения, развивавшегося в стадию катагенеза.

Глеевый катагенез повсеместно сопровождается увеличением дисперсности пород, уменьшением их пористости и водопроницаемости, наблюдается тенденция перехода гидромусковита в монтмориллонит. В процессе катагенеза рассеянная медь красноцветов переходила в подвижное

состояние и перемещалась диффузно из алевролитов в песчаники. Накопление меди в оглеенных горизонтах происходило в карбонатной и ферри-формах, а также с диспергировавшими глинистыми минералами. На месторождении Джеккаган катагенетическое оглеение предшествовало рудообразованию. Красноцветные толщи, претерпевшие глеевый катагенез благоприятны для формирования экзогенных месторождений меди. Табл. 3. Библ. 20 назв. Иллюстраций 6.

УДК 550.461:549.514.51:549.651

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ В КОНТАКТЕ С ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ.** Феодотьев К.М. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

Формирование гидротермального раствора происходит в контакте с горными породами, за счет ассимиляции элементов из них. Оно может протекать как в условиях перемещения раствора, так и в замкнутом пространстве.

Рассмотрено поведение кварца в контакте с водой и раствором хлористого натрия при  $P$  до 9 кбар и  $T$  до  $900^{\circ}\text{C}$ . Растворимость кварца при этих параметрах достигает 9%. Щелочной хлорид повышает его растворимость.

Щелочные полевые шпаты и плагиоклазы растворяются инконгруэнтно поэтому термин "растворимость" к ним неприменим. В процессе действия на них воды и растворов происходит гидролиз и возникают новые минералы на их поверхности, что усложняет систему полевой шпата - вода. Для нее рассмотрены данные при  $P$  до 3,5 кбар и  $T$  до  $600^{\circ}\text{C}$ . Легче других распадается альбит. Из него вода извлекает наибольшие количества кремния, алюминия и натрия. С повышением температуры переход в раствор элементов, составляющих альбит, становится близким к стехиометрическому. Приведенные данные указывают на сложности, возникающие при рассмотрении вопроса о формировании гидротермального раствора. Табл. 5. Библ. 28 назв. Иллюстраций 5.

УДК 550.4:546.22.02

**ИСТОРИЦИЗМ В ГЕОХИМИИ В СВЕТЕ ДАННЫХ ПО ИЗОТОПНОМУ СОСТАВУ СЕРЫ.** Виноградов В.И. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

В статье обсуждается вопрос об эволюции изотопного состава сульфатной серы древних эвапоритов и его геохимическое значение. Обосновывается вывод о постоянстве основных факторов круговорота серы в течение фанерозоя и, следовательно, о постоянстве в течение этого времени солевого состава океана, кислородной атмосферы Земли и количества живого вещества на планете.

На основании изучения изотопного состава серы древних метаморфических толщ этот вывод распространяется на гораздо больший отрезок геологического времени. Время становления солевого состава океана и кислородной атмосферы Земли оценивается примерно в 3,5 млрд. лет. Табл. 5. Библ. 35 назв. Иллюстраций 2.

УДК 546.22.02:553.499

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В РУДАХ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ СРЕДИЗЕМНОМОРСКОГО РТУТНОГО ПОЯСА.** Озерова Н.А., Виноградов В.И., Млакар И. Федорчук В.П., Титов И.Н. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

В статье приведены, полученные авторами данные по изотопному составу серы в месторождениях Альмаден, Монте-Амиата, Идрия, в некоторых месторождениях Закарпатской провинции, Большого Домбасса и Кавказа, и в отдельных месторождениях Северной Африки. Анализировались в основном не только киноварь, а также сопутствующие ей сульфиды и гидротермальные сульфатные минералы – барит, гипс; кроме того, в тех случаях, когда это было возможно, изучались сульфаты (гипс и ангидрид) из вмещающих пород.

Полученные результаты рассматриваются в связи с особенностями геологического строения рудных районов и вещественного состава месторождений. На основании обсуждения всех этих данных авторы делают предположения, что сера ртутных месторождений имеет почти во всех изученных рудопроявлениях коровое происхождение. Табл. 9. Библ. 54. назв. Иллюстраций 6.

УДК 546.22.02:552.513:546.56

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ТИПА МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ И ЕГО ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ.** Белый В.М. Очерки геохимии отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

В статье рассматриваются особенности распределения изотопов серы на месторождениях типа медистых песчаников. Они допускают предположение об экзогенном эпигенетическом происхождении сульфидной серы в рудах. Для отдельных месторождений изотопные данные прямо указывают на многократное перетложение сульфидов меди на выклинивание двигавшихся зон кислородного пластового окисления. Для других – можно допустить связь сульфидной серы с эпигенетическими восстановительными процессами, в которых редукция сульфата происходила в бескислородных условиях. Зависимость изотопного состава серы сульфидов от тектонической активности района рудонакопления подтверждает их экзогенное эпигенетическое происхождение. Табл. 2. Библ. 23 назв. Иллюстраций 5.

ПОВЕДЕНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ  
ЭКЗОГЕННЫХ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
УРАНА. Белый В.М., Виноградов В.И., Зеленова О.И.,  
Кондратьева И.А., Лисицин А.К. Очерки геохимии  
отдельных элементов. Изд-во "Наука", 1973.

Изучен изотопный состав серы сульфидов, а также сульфатов пород и подземных вод на эпигенетических месторождениях урана, связанных с зонами пластового окисления.

Установлен широкий разброс значений  $\delta S^{34}$  при преобладании в сульфидах изотопа  $S^{32}$ . Отдельные месторождения характеризуются однородным изотопным составом серы. Очень легкий изотопный состав, при небольшом разбросе изотопных отношений, может служить критерием образования сульфидов, связанных с развитием зон пластового окисления. Обнаружение широких вариаций  $\delta S^{34}$  и наличие сульфидов, обогащенных тяжелым изотопом серы, указывает на усложнение однонаправленного процесса пластового окисления пород водоносного горизонта. В целом, результаты изучения изотопного состава серы находятся в полном соответствии с концепцией экзогенного эпигенетического образования рассматриваемого типа уранового оруденения. Табл. 3. Библ. 10 назв. Иллюстраций 2.

ОЧЕРКИ ГЕОХИМИИ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
(Развитие идей А.А.Саукова)

Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии

Редактор К.М.Феодогьев  
Художественный редактор С.А.Литвак  
Художник Э.Л. Эрман  
Технический редактор Г.П.Каренина

Подписано к печати 20/Ш-73 г.  
Формат бумаги 60 x 90 1/16. Усл. печ. л. 23,0.  
Уч.-изд. л. 25,12 (24,88 + 0,24 вкл.).  
Бумага офсетная № 1. Тираж 1500 экз.  
Т-04804 · Тип. зак.196 Цена 2р,75к.

Книга издана офсетным способом  
Оригинал-макет подготовлен к печати  
Институтом геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии

Издательство "Наука", 103717 ГСП,  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
1-я типография издательства "Наука"  
Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

2p. 75k.

1686