

Н.Е.УЧАМЕИШВИЛИ, С.Д.МАЛИНИН, Н.И.ХИТАРОВ

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ДАННЫЕ  
К ПРОЦЕССАМ  
ФОРМИРОВАНИЯ  
БАРИТОВЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

**BSO<sub>4</sub>**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Н. Е. УЧАМЕЙШВИЛИ, С. Д. МАЛИНИН,  
Н. И. ХИТАРОВ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ДАнные  
К ПРОЦЕССАМ  
ФОРМИРОВАНИЯ  
БАРИТОВЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1980



3425

Учаемейшвили Н.Е., Малинин С.Д., Хитаров Н.И. Геохимические данные к процессам формирования баритовых месторождений. М.: Наука, 1980.

В книге рассматриваются общие вопросы геохимии бария и генезиса баритовых месторождений, приводится анализ газово-жидких включений в барите и ассоциирующих минералах и дается оценка химической природы баритобразующих растворов. Рассматриваются данные экспериментальных исследований по растворимости барита как физико-химическая основа оценок баритообразования. Совокупность всех примененных методов позволяет рассматривать геохимические аспекты формирования барита и его ассоциаций с другими минералами.

Табл. 33, ил. 40, библи. 105 назв.

Ответственный редактор  
доктор геолого-минералогических наук  
А.А. КАДИК

Нина Епифановна Учаемейшвили, Сергей Дмитриевич Малинин,  
Николай Иванович Хитаров

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ К ПРОЦЕССАМ ФОРМИРОВАНИЯ  
БАРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

*Утверждено к печати ордена Ленина Институтом геохимии  
и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР*

Редактор издательства Н.В. Знаменская. Художник Д.И. Богатырев  
Художественный редактор С.А. Литвак. Технический редактор Н.М. Бурова  
Корректор Г.И. Сурова

ИБ № 17248

Подписано к печати 11.08.80. Т-15809. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Печать офсетная. Усл.печ.л. 7,8. Уч.-изд.л. 8,6. Тираж 600 экз. Тип. зак. 5248 Цена 1р. 30к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Производственно-издательский комбинат ВИНТИ, Люберцы, Октябрьский просп., 403

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Построение количественной теории рудообразования — одна из главных, если не самая главная задача геохимии гидротермального процесса.

Еще до недавнего времени геолого-минералогические наблюдения были единственным методом подобных исследований, явно недостаточным. С развитием методов экспериментальной геохимии, с привлечением аппарата термодинамики и с появлением методов исследования газожидких включений в минералах арсенал подходов к решению задачи заметно обогатился. Геолого-минералогические наблюдения дают возможность понять картину парагенезисов минеральных ассоциаций и их смену во времени и пространстве. Экспериментальные исследования — в первую очередь определение растворимости минералов — могут дать материал для оценки масштабов и самой возможности переноса и формирования минералов, а в сочетании с термодинамическим анализом — определить условия устойчивости существования минеральных ассоциаций. Наконец, данные о химическом составе и температуре гомогенизации газожидких включений позволяют оценить состав рудообразующих растворов, а также температурные и барические условия минералообразования, или по крайней мере предельные значения этих условий. Кроме того, такие оценки позволяют конкретизировать задачи экспериментальных исследований, сузить выбор значений параметров и тем самым сократить объем необходимых экспериментальных исследований. Ценную информацию об особенностях процесса рудообразования можно получить с помощью данных изотопного состава элементов.

Настоящая монография посвящена анализу гидротермальных условий образования барита — одного из наиболее распространенных жильных минералов. В публикуемой работе обобщены результаты экспериментальных исследований условий баритообразования. В книге использованы в основном материалы по кавказским баритовым месторождениям, для которых относительно более подробно рассматриваются геолого-геохимические условия формирования. Для сравнения и дополнения к основному материалу привлечены данные некоторых баритовых месторождений Средней Азии.

Приступая к обстоятельным экспериментальным исследованиям, имели своей целью, с одной стороны, изучение условий баритообразования и, с другой — на примере барита показать пути разрешения некоторых вопросов теории рудообразования. Эти исследования велись по двум направлениям: изучение состава природных баритобразующих растворов по составу включений в минералах и исследование раствори-

мости барита в гидротермальных условиях (в растворах электролитов), близких по составу к природным.

Для облегчения задачи были выбраны в качестве объекта исследования относительно хорошо изученные баритовые месторождения Кавказа и Копет-Дага. Однако в процессе работы оказалось, что несмотря на давнюю известность степень минералого-геохимической изученности выбранных месторождений недостаточна для решения тех задач, которые ставились в отношении изучения процесса баритообразования. Поэтому попутно проводились необходимые геохимические исследования на некоторых баритовых месторождениях.

Для освещения генетических вопросов был привлечен метод изучения стабильных изотопов серы, который в сочетании с данными изучения включений дал материал для суждения об особенностях формирования баритовых и барит-полиметаллических месторождений. В частности, с помощью данных изотопного анализа серы минералов сульфат-сульфидных ассоциаций Кавказа было показано, что процесс эволюции и формирования баритовых месторождений происходил, по-видимому, как в восстановительной, так и окислительной обстановке.

На основе полученных значений констант и данных растворимости были рассмотрены физико-химические модели баритообразования, которые позволили вскрыть некоторые черты этого процесса. В частности, например, теоретическое сопоставление констант, характеризующих растворимость барита и ангидрита при гидротермальных условиях, дало основание предположить возможность образования ингидрита при известных условиях как промежуточной фазы. Это предположение побудило заняться поисками ангидрита в баритовых жилах и затем привело к его обнаружению.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА БАРИТОБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ПО ГАЗОВО-ЖИДКИМ ВКЛЮЧЕНИЯМ В МИНЕРАЛАХ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ БАРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О БАРИТЕ И УСЛОВИЯХ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Барит ( $BaSO_4$ ) — важнейший минерал бария, сравнительно распространенного элемента литосферы. Величина ионного радиуса бария  $1,43 \text{ \AA}$ . Близкие ионные радиусы<sup>1</sup> имеют  $K^+$  ( $1,42 \text{ \AA}$ ),  $Pb$  ( $1,28 \text{ \AA}$ ),  $Sr$  ( $1,16 \text{ \AA}$ ),  $Ca^{2+}$  ( $1,03 \text{ \AA}$ ). Основная масса бария находится в рассеянном состоянии в изверженных и осадочных породах. Из осадочных пород наиболее богаты барием глины и глинистые сланцы, бедны — известняки [88]. Самые высокие содержания бария отмечаются в кислых и щелочных изверженных породах. В основных изверженных породах — низкие содержания бария [87–89, 98]. Среди породообразующих минералов изверженных пород главными концентраторами бария служат богатые калием минералы: калиевые полевые шпаты и слюды. Замещение калия барием в структурах полевых шпатов аналогично натрий-кальциевому замещению в ряду альбит—анортит [98]. Замещение калия барием в полевых шпатах требует одновременного замещения кремния алюминием [77].

Наиболее высокие концентрации бария имеют самые ранние и высокотемпературные калиевые полевые шпаты и слюды [88, 98, 77, 55]. Так, авторами работы [3], изучавшими распределение бария в гранитоидах Восточного Забайкалья, было установлено, что наиболее высокие содержания бария наблюдаются в калиевых полевых шпатах вкрапленников порфириовидных гранитов, являющихся самыми ранними и высокотемпературными, самые низкие содержания бария имеет щелочной полевой шпат из наиболее поздних дифференциатов — аплитов.

Следовательно, в процессе кристаллизационной дифференциации гранитоидных магм содержание бария закономерно снижается от начальных к конечным продуктам. Однако в том случае, если магма бедна калием, должно произойти накопление бария в постмагматических продуктах дифференциации [16]. В силикатных минералах барий может замещать и калий [1, 55, 77], но, по-видимому, изоморфизм  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  по сравнению с замещением  $K^+$ ,  $Si^{4+} \rightarrow Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  более ограничен. В случае изоморфизма  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  также наблюдается тенденция к накоплению бария в более ранних продуктах магматической кристаллизации [1].

Важная геохимическая особенность бария — тенденция концентрироваться в постмагматический этап. Накопление бария в гидротермальном растворе, с одной стороны, можно объяснить выщелачиванием его из

<sup>1</sup> Величины ионных радиусов для координационного числа 6 приведены по Аренсу с поправками Грина [77].

вмещающих пород, с другой — как уже отмечалось выше, тем, что барий не был захвачен высокотемпературными силикатами.

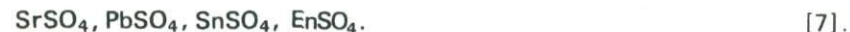
Среди гидротермальных минералов бария наиболее распространены барит ( $BaSO_4$ ) и виверит ( $BaCO_3$ ). Виверит по сравнению с баритом встречается значительно реже. Барит весьма распространенный минерал. Он образует мономинеральные месторождения, присутствует как основной минерал в карбонатных и флюоритовых месторождениях, служит спутником сульфидных минералов многих важнейших металлов — Fe, Cu, Zn, Pb. Барит встречается в ассоциации с минералами ртути, сурьмы, марганца, с редкими, благородными, редкоземельными и радиоактивными минералами. Широко распространены ассоциации барита с кварцем флюоритом и кальцитом. Встречается барит также совместно с окислами железа — магнетитом и гематитом.

Барит наблюдается в месторождениях различного генезиса: гидротермальных (жильных и метасоматических), осадочных и месторождениях выветривания. Наиболее распространены гидротермальные месторождения и проявления барита. Среди них наиболее развиты жильные образования, приуроченные к областям разрывных тектонических нарушений, менее — метасоматические залежи. Гидротермальные месторождения барита наблюдаются в различных по составу и возрасту изверженных, осадочных и вулканогенных породах.

Следует отметить развитие барита в боковых породах — алюмосиликатных и карбонатных — в зонах их гидротермального околорудного изменения. Обычно процесс баритизации вмещающих пород развит в районах наличия средне- и низкотемпературных полиметаллических месторождений, обычен он также и для сурьмяно-ртутных месторождений, залегающих в карбонатных породах.

Барит образует кристаллы ромбической сингонии разнообразного облика и различной окраски, а также плотные, зернистые и скрытокристаллические агрегаты.

Структурный тип барита характерен для соединений с большим радиусом M-катионов. Помимо барита, к нему относятся:



Исследование прозрачных и полупрозрачных монокристаллов барита, окрашенных в различные цвета: белый, желто-зеленый, желтый и серосиний, с помощью ЭПР-спектров позволило идентифицировать следующие неорганические радикалы:  $SO_4^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $SO_2^-$ ,  $SO_2^+$ ,  $S^-$ ,  $O^-$ . Оказалось, что различия в окраске связаны с разными радикалами [6].

Окраска барита может быть обусловлена также различными микропримесями. Так, например, примеси гематита и киновари окрашивают барит в красные цвета [4, 63, 85]. Интенсивность окраски зависит от содержания примесного минерала.

Важная особенность барита заключается в постоянном присутствии в нем стронция. Содержание последнего в барите варьирует в самых широких пределах, достигая 10% и более. Изоморфная примесь стронция существенно влияет на физические свойства кристаллов барита. На примере некоторых месторождений ГДР было показано, что в пределах одной генерации барита содержание стронция уменьшается в процессе выделения минерала. С другой стороны, наиболее богаты стронцием относительно поздние генерации барита [85].

Поскольку вхождение элемента-примеси в решетку минерала-хозяина зависит от многих причин: концентрации элементов в минералообра-

Таблица 1

Химический состав баритов, в вес. %

Окисел	Месторождения Западной Грузии [4]			
	1	2	3	4
$SiO_2$	0,10	0,86	0,40	3,30
$Al_2O_3$	0,05	0,13	0,77	0,34
$Fe_2O_3 + FeO$	0,03	0,16	0,03	0,08
BaO	63,21	62,86	63,61	60,81
SrO	1,57	0,50	0,83	1,86
CaO	0,46	0,95	0,45	0,01
MnO	Нет	Сл.	Нет	Сл.
MgO	Сл.	"	Сл.	0,04
$H_2O-O$	0,04	0,12	0,03	0,02
$H_2O + O$	—	—	0,25	—
$\Sigma CO_2$	—	0,72	—	—
$SO_3$	34,45	33,77	34,33	33,19
П.п.п.	—	—	—	—
Сумма	99,91	100,07	100,70	99,65

Месторождения Западной Грузии [4]			Джаланкол [62]		Згид
5	6	7	8	9	10
1,77	0,09	0,14	—	—	—
0,36	0,05	0,04	—	—	—
0,14	0,08	0,02	—	—	0,10
62,46	63,25	65,24	64,33	63,50	64,10
0,26	0,05	0,18	0,18	1,00	0,70
0,96	0,01	0,03	0,48	0,70	0,30
Сл.	0,004	Сл.	—	—	—
0,14	0,03	0,02	0,19	—	—
—	0,08	0,08	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,82	0,82	0,82	—	—	—
33,21	33,54	34,21	34,72	34,84	34,50
—	—	—	0,23	0,06	0,06
100,08	100,05	99,96	100,41	100,10	99,76

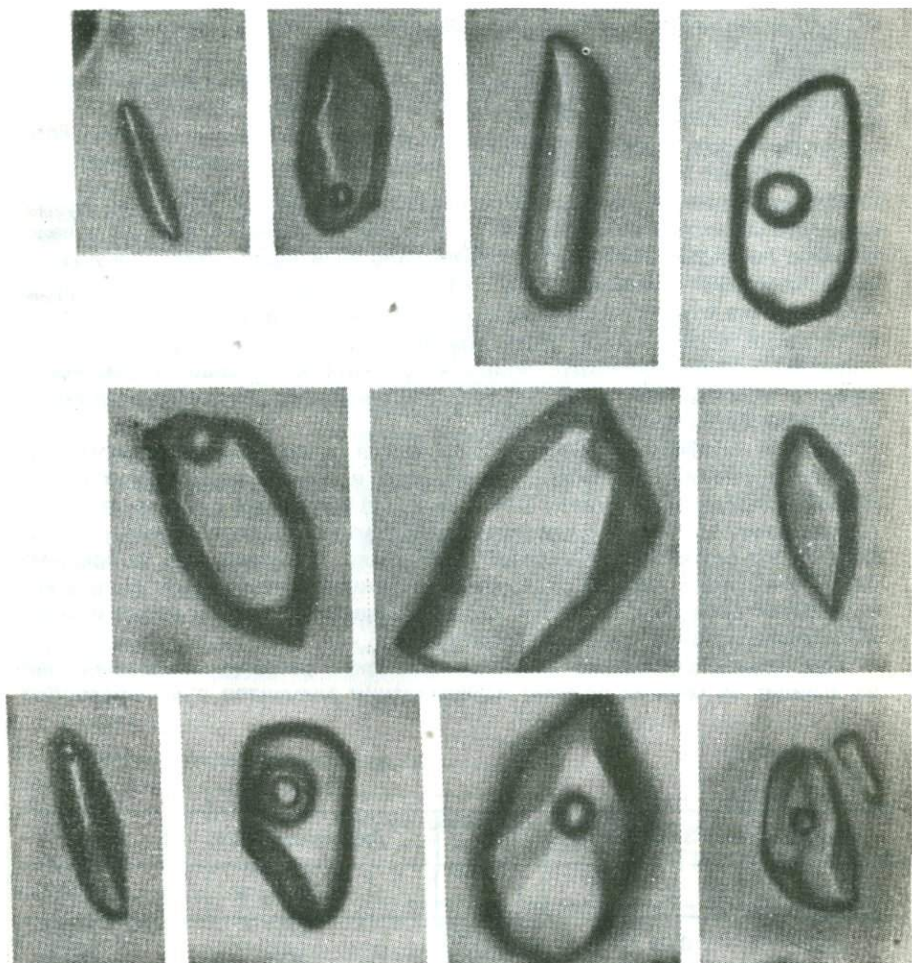


Рис. 1. Жидкие включения в барите

зующем растворе, давления, температуры, Eh и pH, концентрации посторонних примесей и пр., часть стронция может не войти в решетку барита. Поэтому наряду с изоморфным стронцием в барите присутствует и механическая примесь  $\text{SrSO}_4$ . Бариты, кроме  $\text{SrSO}_4$ , часто содержат примесь  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$  и др. (табл. 1).

Относительно происхождения барита распространено представление об образовании его в условиях повышенного парциального давления кислорода при сравнительно невысоких температурах.

В конце прошлого века на руднике Ляутенталь в Гарце наблюдали образование барита при слиянии вод минерального источника, содержащего барий с рудничными сульфатными водами [94]. С тех пор генезис большинства гидротермальных месторождений барита объясняли взаимодействием двух различных по составу растворов. Один из них должен быть сульфатным, другой — содержать хорошо растворимые соединения бария.

Лишь сравнительно недавно, после опубликования результатов исследований растворимости барита в гидротермальных условиях, показавших значительное увеличение растворимости сульфата бария при повышенных температурах, стали рассматриваться другие возможные варианты образования барита — например, в результате замещения других минералов (чаще карбонатов) или остывания растворов [74].

## ГАЗОВО-ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В БАРИТЕ

Газово-жидкие включения практически всегда присутствуют в барите. В кристаллах барита обычно наблюдаются двухфазовые и однофазовые жидкие включения микроскопических размеров. Известны случаи присутствия трехфазовых включений с углекислотой в барите. Крупные, более 1 мм, включения в кристаллах барита встречаются редко. На рис. 1 показаны примеры газово-жидких включений в барите.

В барите так же как и в других минералах, наблюдаются первичные (сингенетические) и вторичные (эпигенетические) включения. Первичные включения обычно приурочены к плоскостям, параллельным граням кристалла.

Одиночные включения без заметного плоскостного расположения также первичные. Первичные включения часто имеют габитус отрицательных кристаллов. Вторичные включения связаны с плоскостями, параллельными направлению спайности, или вытянуты цепочкой по трещинам залечивания.

К настоящему времени накоплен значительный материал по определению температур гомогенизации двухфазовых жидких включений в барите [44]. Большинство значений находится ниже 200°C (из 128 определений — 76%). Нужно отметить, что в барите часто присутствуют аномальные включения с относительно большим объемом газовой фазы. Гомогенизация таких включений может происходить при относительно высоких температурах (до 200–300° и выше). Их образование, по-видимому, связано с уникальной способностью барита интенсивно растрескиваться даже при слабом нагревании. При этом образуются многочисленные микротрещины, по которым возможно испарение влаги из включения [21]. Известны случаи, когда барит растрескивался даже от тепла ладони [86].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Известны два способа количественной оценки газово-жидких включений: прямой анализ индивидуальных включений и анализ общего валового содержания компонентов всех включений.

Наиболее надежный прямой химический анализ относительно крупных включений (~ 0,5–1,0 см и больше) в прозрачных минералах. В этом случае, используя стандартные ультрамикрoаналитические методы определения отдельных компонентов, можно быть уверенным, что полученные результаты характеризуют именно состав включений. Однако исследования состава включений, выполненные этим методом, весьма немногочисленны. В основном они проведены для исландского шпата и кварца. Обусловлено это лишь редкой встречаемостью крупных включений в минералах. Обычно газово-жидкие включения имеют размеры гораздо меньше 0,01 мм.

Для химического анализа состава мелких включений проводится экстракция содержимого включений методом водной вытяжки. Он был использован Циркелем [103] в прошлом столетии и только в послевоенные годы в наше время был поставлен на службу изучения состава жидких включений одним из авторов в лаборатории геохимии руд ВСЕГЕИ [17].

Для получения водной вытяжки из минерала его дробят до кусочков определенного размера. Обычно готовят фракции 0,25; 0,5; 1,0 мм. Затем пробу промывают дистиллированной водой двойной или многократной перегонки и высушивают. Вскрытие включений осуществляют либо декрипитацией образца, либо его истиранием в агатовых ступках до порошкообразного состояния. После этого пробу обрабатывают дистиллированной водой. Полученный раствор рассматривается как сильно разбавленный раствор включений. Его анализируют различными микро- и полумикроаналитическими методами. При анализе водных вытяжек чаще всего применяют пламено-фотометрический, атомно-адсорбционный и калориметрический методы.

Концентрацию растворов включений оценивают путем отнесения количества экстрагированных солей из порции минерала к количеству воды, содержащейся в такой же порции.

При определении состава газовой-жидких включений методом водной вытяжки неизбежны ошибки. Прежде всего они связаны с валовым характером анализа, при котором смешиваются растворы всех видов включений. На результатах анализа может сказываться растворение минерала-хозяина и твердых примесей, неполное растворение выпавших в осадок солей — компонентов растворов включений, а также сорбция некоторых ионов на поверхности растворенного минерала. Поэтому для устранения этих недостатков проводятся дополнительные исследования и с учетом их корректируются результаты анализа, принимая во внимание при этом свойства изучаемых минералов и их особенности в зависимости от условий образования. Так, в последние годы широко применяется метод тройной вытяжки в исследованиях состава растворов включений [67].

Тройные вытяжки были предложены для оценки погрешностей, обусловленных растворимостью минерала-хозяина и его примесей. Обычно проводят последовательно из одной навески три или больше водных вытяжек. Первая вытяжка — основная. По химическому составу она всегда отличается от последующих значительно более высокими концентрациями компонентов. Последующие вытяжки характеризуют растворимость минерала-хозяина и примесей. Как правило, третья, четвертая и далее вытяжки идентичны по составу, обычно результат третьей вытяжки вычитывается из основной (первой).

Главное условие исследований состава включений методом водной вытяжки — хорошая изученность анализируемого материала. Именно специфические свойства минерала должны определять условия проведения водных вытяжек.

При исследованиях процессов гидротермального рудообразования важное значение имеет газовый состав минералообразующих растворов. Определение состава газов во включениях так же, как и солевого состава, осуществляется валовыми методами и методами исследования в индивидуальных включениях. Извлечение газов из отдельных включений производится путем раздавливания образца с исследуемым включением между стеклянными линзами в среде безводного глицерина. Отдельные

Таблица 2

## Исследованные баритовые и барит-полиметаллические месторождения

Район исследования	Месторождение
Большой Кавказ Южный склон район Верхней Рачи и Юго-Осетии бассейны рек Цхенис-Цхали и Риони	Чорди, Телнари, Хордисара Зуби, Гведи, Окуреша, Тхмори, Ванис-Цивцакали
Северный склон бассейн р. Белой бассейн рек Кубани (верховье) и Кизилчук бассейн р. Ардон (Садонский район)	Белоречинское Джаланкол, Индыш, Кизилчук Згид, Кионская жила, Левобереж- ное
Малый Кавказ северо-восточная часть (Азербайджан)	Башкишлаг, Човдар
Средняя Азия Гиссарский хребет (Таджикистан) полиметаллическая провинция Кара- Мазар (Узбекистан) горная система Колет-Даг (Туркмения) Атасуйский рудный район (Централь- ный Казахстан)	Такоб Замбарак, Баритовая горка Арпаклен, Беглер, Елы-Су Бестюбе

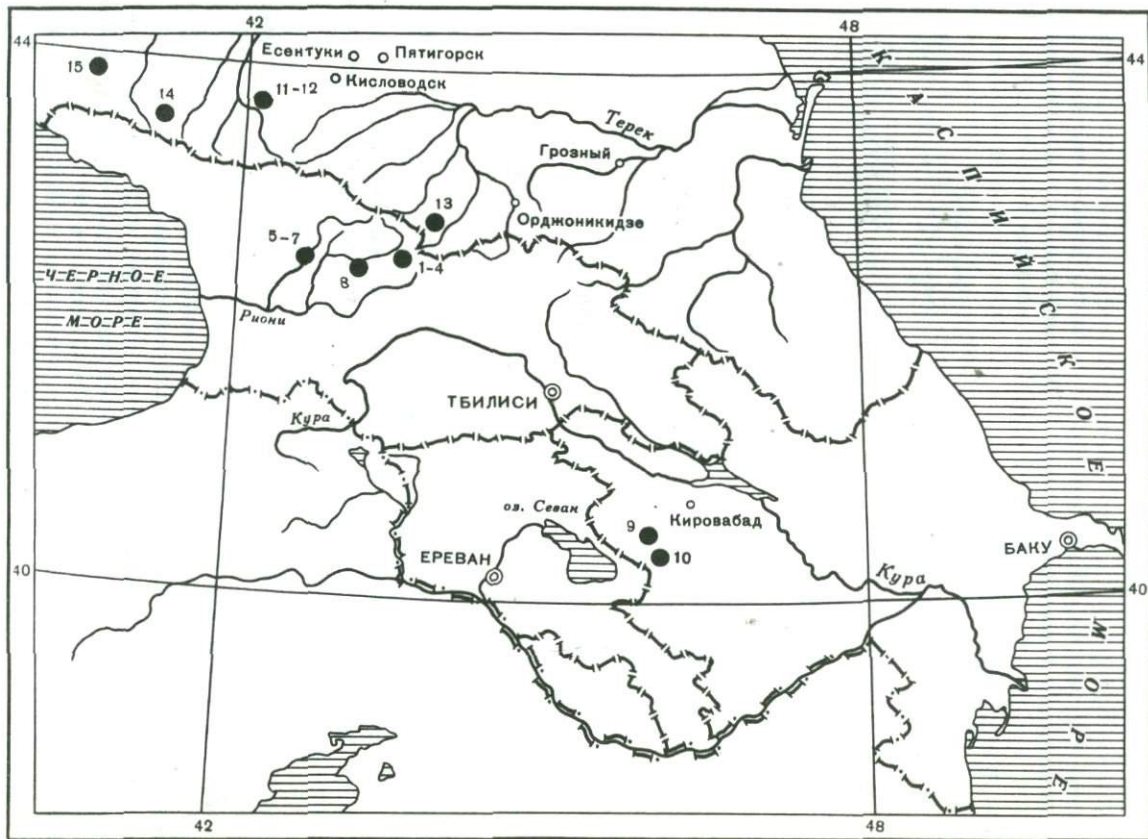
летучие компоненты, выделившиеся из включения, поглощают растворами соответствующих реагентов [78].

При валовом анализе газов пользуются различными методами: хроматометрическими, кондуктометрическими, вальонометрическим, спектрометрическим, титрометрическим [29].

Газы экстрагируют из включений для валовых анализов декрипацией образца в результате нагревания или истирания его в вакуумной шаровой мельнице.

Для количественного определения воды — главного компонента газо-жидких включений — пользуются различными методами [29]. Среди них наиболее надежный весовой и хроматометрический методы.

Изучение состава жидких включений в барите из всех исследованных месторождений (табл. 2), характеристики которых приводятся ниже, проводилось методами валового анализа, поскольку в исследованных образцах барита наблюдались только включения субмикроскопических и микроскопических размеров. Подробное изложение методов исследования дается в главе "Приложения". Полученные результаты обсуждаются в следующих разделах.



**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ  
В МИНЕРАЛАХ ИЗ БАРИТОВЫХ И БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАВКАЗА И СРЕДНЕЙ АЗИИ.  
НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
ЭТИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

**МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОЛЬШОГО И МАЛОГО КАВКАЗА**

В пределах Большого Кавказа баритовые и полиметаллические месторождения образуют два рудных пояса, вытянутых вдоль северного и южного склона параллельно главным структурным элементам хребта [54].

Южный рудный пояс представлен баритовыми и барит-полиметаллическими месторождениями мезозойского цикла и одиночными полиметаллическими месторождениями альпийской эпохи. Баритовая минерализация здесь преобладает.

На северном склоне Большого Кавказа рудный пояс образован полиметаллическими и баритовыми месторождениями мезозойского и герцинского возраста, причем в этой зоне преобладает полиметаллическая минерализация.

Малый Кавказ также богат баритовыми и барит-полиметаллическими месторождениями, относимыми к мезозойскому и альпийскому времени.

**БАРИТОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗАКАВКАЗЬЯ**

Баритовая минерализация широко развита в Закавказье. Месторождения барита расположены в Сухумо-Джавской (Большой Кавказ) и Сомхито-Карабахской (Малый Кавказ) тектонических зонах и образуют несколько групп баритовых месторождений. Так, в пределах Южного склона выделяют: Абхазскую группу баритовых месторождений, Сванетскую, Кутаисскую, Верхней Рачи и Юго-Осетии (рис. 2). На Малом Кавказе известны баритовые провинции в Армении (Ахтальская группа), Азербайджане (Башкишлагская и Човдарская), Грузии (Болнисская) [20]. Все эти месторождения представлены гидротермальными жилами барита и отличаются большим сходством морфологии, вещественного состава и условиями залегания. Баритовые жилы Южного склона Большого Кавказа приурочены в основном к среднеюрской вулканогенной толще. Исследовательские месторождения расположены в пределах бассейнов рек Цхенис-Цхали, Риони и Джоджоры. Все они мезозойского возраста. Эти месторождения по сравнению с баритовыми месторождениями других районов рассмотрены в работе более подробно.

Наиболее древние отложения района песчано-глинистые породы верхнего лейаса. Они сменяются вулканогенными образованиями байоса, которые широко распространены и достигают мощности до 3000 м.

---

**Рис. 2.** Схема расположения исследованных баритовых и барит-полиметаллических месторождений Кавказа

Цифры на карте: 1—4 — месторождения Юго-Осетинской группы (Чорди, Телнари, Хордисара); 5—8 — месторождения Кутаисской группы (Гведи, Зуби, Окуреша, Тхмори, Ванис-Цивцкали); 9—10 — месторождения Малого Кавказа (Човдар, Башкишлаг); 11—15 — месторождения Северного Кавказа (Джаланкол, Индыш, Згид, Кизилчук, Белоречинское)

Большая часть среднеюрской вулканогенной толщи состоит из лав и пирокластитов. В подчиненном количестве встречаются нормальные осадочные породы, аркозовые и граувакковые песчаники. Среди порфиритов преобладают спилиты и порфириты с основным плагиоклазом, причем преимущественно авгитовые порфириты. Спилиты всегда служат нижними горизонтами среднеюрской вулканогенной толщи. Среднеюрские эффузивы имеют известково-щелочной состав [15]. Верхнеюрские отложения представлены глинисто-песчаной свитой келловей-оксфорда, переходящей в серые известняки; карбонатными отложениями лузитана и киммериджа, в верхах последнего сменяющимися пестроцветными песчано-глинистыми породами. Лежащие выше отложения мела, эоцена, олигоцена и миоцена представлены известняками, карбонатно-песчанистыми и песчано-глинистыми породами.

Баритовое оруденение в пределах северо-восточной части Малого Кавказа на территории Азербайджана также связано со среднеюрской толщей. Однако геологический разрез здесь несколько отличается от строения Южного склона Большого Кавказа. Вулканогенная деятельность продолжалась здесь до конца верхней юры и начала мела. По химическому составу вулканогенные образования в районе исследования Малого Кавказа имеют более кислый состав.

Юрские отложения, подстилающиеся песчано-глинистыми породами лейаса, сложены вулканогенно-осадочными породами: кварцевыми порфирами и порфиритами (плагиоклазовыми, авгитовыми, пироксен-авгитовыми, диоритовыми, диабазитовыми), их туфами, туфобрекчиями, туфоконгломератами и туфопесчаниками.

Отложения мела представлены известняками, вулканогенно-осадочными и терригенными породами. Третичные отложения сложены нормальными осадочными породами — глинами, песками, песчаниками и известняками.

Баритовые жилы в Закавказье в основном связаны с байоской порфиритовой свитой: в Азербайджане некоторые из них прослеживаются вплоть до низов верхней юры. Наблюдаются они в сводовых частях антиклинальных складок, проявившихся на фоне крупных антиклинальных поднятий. Полагают, что баритовому оруденению предшествовало образование полых трещин, объясняемых опрокидыванием складок и хрупкостью пород порфиритовой серии [23, 24]. Простирание баритовых жил обычно совпадает с направлением оси складки. Многие исследователи баритовые жилы, приуроченные к породам средней юры, в пределах рассматриваемых районов генетически связывают с интрузиями батских гранитоидов и даек (Южный склон Большого Кавказа) и с интрузиями более молодых гранодиоритов и габброидов (северо-восточная часть Малого Кавказа) [15, 81].

Баритовые месторождения Закавказья весьма разнообразны по размерам. Одни представлены серией многочисленных баритовых жил значительных по мощности и протяженности (Чорди, Човдар, Башкишлагское и др.), другие — одной-двумя жилами (Гведи, Окуреши, Хордисара и др.). Известно много мелких проявлений. Степень изученности закавказских месторождений различна. Одни детально разведаны или разведываются в настоящее время и эксплуатируются. Эти месторождения наиболее удобны для геохимических исследований. Другие полностью выработаны или совсем не разведаны, поэтому практически недоступны для изучения. В связи с этим материалы исследования условий баритообразования в случае различных месторождений представлены в книге с различной степенью полноты.

Большинство исследованных Закавказских баритовых месторождений связано с нарушениями северо-западного простирания, менее распространены жилы северо-восточного и широтного направлений. Элементы залегания тектонических трещин, с которыми связано баритовое оруденение, подвержены колебаниям. Баритовые жилы разнообразны по форме. Разветвление жил для них — обычное явление. Многие жилы имеют зональное строение. Для некоторых месторождений отмечается увеличение кальцита и кварца с удалением от поверхности и от зальбандов к центру жилы. Баритовые жилы имеют самую различную протяженность и мощность. Мощность жил варьирует от нескольких сантиметров до 15—20 м. Протяженность по вертикали может достигать 1000 м. Современная глубина залегания — до 300 м.

**Околорудные изменения вмещающих пород.** Околорудные изменения вмещающих баритовые жилы вулканогенных среднеюрских пород выражены в основном в хлоритизации, карбонатизации, силификации, серицитизации. Непосредственное наблюдение гидротермально измененных боковых пород устанавливает осветление породы и интенсивную карбонатизацию. ореол околожильного изменения достигает обычно 5—10 м со стороны каждого бока жилы. Ведущим процессом гидротермального изменения боковых пород является карбонатизация. Метасоматоз вмещающих пород выражается в основном изменением плагиоклазов. Часть вкрапленников плагиоклаза в порфирите замещена хлоритом и серицитом. Серицитизация вмещающих пород предшествовала отложению барита. Вкрапленники пироксенов замещены мелкочешуйчатым хлоритом. В некоторых случаях вместо хлорита развивается карбонат. Часто встречается вкрапленность пирита, приуроченная к базису породы. В измененных участках породы иногда наблюдается халцедон. Для контакта породы с жилой характерно развитие окварцованных участков, имеющих небольшую мощность. Однако присутствие окварцованных оторочек на контакте жилы с породой необязательно. Баритизация породы выражается в прорастании скелетообразными кристаллами барита измененных участков боковых пород и в развитии маломощных баритовых прожилков.

Для пород вулканогенной толщи байоса в районах развития свинцово-цинковой минерализации с баритом, характерно широкое развитие процесса пропилитизации, понимая под этим термином метасоматический процесс, протекающий на небольших глубинах в условиях низких температур с развитием серицита, карбонатов, хлорита, кварца, эпидота и глинистых минералов в сопровождении пиритизации. По данным Т.В. Иваницкого, при гидротермальном изменении пород вынос вещества преобладает над привносом. Заметно выносятся  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ . Наибольший вынос  $SiO_2$  наблюдается в случаях баритизации боковых пород. Привносятся  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  и иногда  $SiO_2$  [18]. Анализ образцов, последовательно взятых из зоны изменения баритовой жилы Чордского месторождения, показал, что при уменьшении натрия с приближением к жиле содержание калия увеличивается (рис. 3). Содержание  $CO_2$  резко уменьшается с удалением от жилы, что согласуется с интенсивной карбонатизацией породы вблизи жил. Эти данные указывают на привнос  $K^+$  и  $CO_2$  в измененную зону и вынос  $Na^+$ .

**Минералогия баритовых жил.** Барит — главный минерал закавказских баритовых месторождений. Основными минералами в некоторых случаях являются кварц и кальцит. Кроме этих минералов, в баритовых

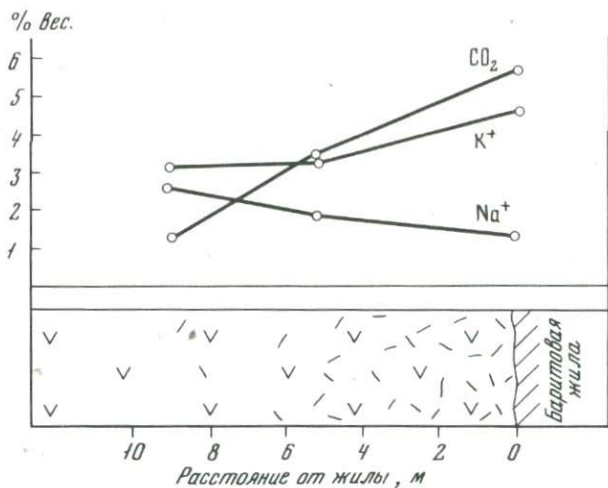


Рис. 3. Изменение содержания  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{CO}_2$  во вмещающей породе (порфирите) с удалением от баритовой жилы (разрез по керну скважины, месторождение Чорди, участок Гвалвана)

жилах наблюдаются дисульфиды железа, халькопирит, галенит, сфалерит, каолинит, халцедон, анкерит. Редко встречаются флюорит, витерит, опал. Из супергенных минералов присутствуют гидроокислы железа, окислы марганца, ковеллин, малахит, азурит, халькозин, англезит, церуссит, пироморфит [5, 81]. В зависимости от присутствия в баритовых жилах тех или иных минералов и количественных их соотношений выделяют несколько парагенетических ассоциаций с баритом: 1) кварц-баритовая, 2) кварц-карбонат-баритовая, 3) барит-кальцитовая, 4) баритовая мономинеральная, 5) барит-сульфидная, 6) барит-карбонат-полиметаллическая, 7) барит-хальцедоновая.

Наиболее распространена в пределах Южного склона Большого Кавказа ассоциация барита с кальцитом. На Малом Кавказе чаще наблюдается кварц-баритовая ассоциация. По времени выделения к наиболее ранним минералам баритовых жил Закавказья относятся кварц и кальцит.

**Газово-жидкие включения в минералах.** В жильных минералах из баритовых жил Закавказья (барит, кварц, кальцит), а также светлых разновидностях сфалерита наблюдаются газово-жидкие включения, одно- и двухфазовые. Включения весьма мелкие — от субмикроскопических размеров до 10–30 мкм, реже — до нескольких десятков микрон. Первичные включения приурочены обычно к зонам роста кристаллов, вторичные — расположены вдоль трещин. Двухфазные включения гомогенизируются в жидкую фазу при относительно низких температурах. Наиболее высокие температуры гомогенизации отмечены для кварца (230–200°). Двухфазовые жидкие включения в кальците гомогенизируются от 130 до 40°С, в барите — от 115 до 40°С.

В жильных минералах всегда присутствуют однофазовые включения. Часто в кристаллах наблюдаются только однофазовые включения. Поскольку в исследованных баритах и ассоциирующих с баритом минералах наблюдаются либо жидкие однофазовые включения, либо двухфазовые газово-жидкие, в которых газовая фаза не превышает 10%, газово-жидкие включения в минералах будут называться жидкими включениями.

## Месторождения Юго-Осетинской группы

К этой группе относятся месторождения, находящиеся на территории Юго-Осетинской АССР и частично Рачинско-Тиалетской зоны [18, 20]. Исследованные месторождения (Чордское, Телнарское, Хордисарское) расположены в бассейне р. Джеджора. Территория, охватывающая бассейн р. Джеджоры, представляет собой крупное антиклинальное поднятие, ядро которого сложено в основном порфиристыми породами средней юры. Значительно меньше распространены молодые образования, залегающие главным образом в зонах синклиналиных прогибов. Поднятие включает много синклиналиных и антиклинальных складок, опрокинутых на юг и юго-запад. Многочисленные баритовые месторождения района локализируются, как правило, в крыльях антиклинальных складок, сложенных обычно вулканогенными породами байоса. В ядрах обнажаются песчано-глинистые отложения верхнего лейаса.

### *Месторождение Чорди*

Чорди — крупное месторождение барита на Кавказе. В настоящей работе это месторождение рассматривается как основной объект исследования. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, на территории Чордского месторождения в течение многих лет ведутся эксплуатационные и разведочные работы. Баритовые жилы вскрыты подземными и наземными горными выработками, что весьма удобно для проводимых геохимических исследований и отбора материала. С другой стороны, чордские баритовые жилы различаются по вещественному составу, структуре и текстуре руды. В пределах месторождения можно наблюдать почти все основные кавказские минеральные ассоциации с баритом: мономинеральную баритовую, кварц-баритовую, кварц-карбонат-баритовую, барит-кальцитовую, барит-сульфидную, барит-карбонат-полиметаллическую; а также относительно редко встречаемую барит-витеритовую ассоциацию. Месторождение приурочено к наиболее древнему горизонту порфиристовой свиты байоса. Чордское рудное поле условно делят на четыре участка, имеющие названия: Лесора, Дагверула, Нижняя и Верхняя Гвалвана. Среди баритовых жил (их около 20) можно выделить два типа — круто- и пологопадающие жилы. Многие жилы имеют зональное строение.

На участке Лесора вскрыты, по-видимому, более глубокие части месторождения. С баритом в жилах этого участка ассоциируют кальцит и кварц, причем содержание кальцита весьма высокое, иногда он даже преобладает над баритом. В небольших количествах присутствует витерит. Он замечает барит и относится к наиболее поздним минералам на месторождении. По вещественному составу жилы участка Дагверула подобны лесорским. Однако здесь кальцит присутствует в сравнительно меньших количествах. Еще меньше кальцита в гвалванских жилах. Жилы участка Верхняя Гвалвана аналогичны Нижне-Гвалванским и служат, по-видимому, их продолжением. Гвалванские жилы отличаются развитием сульфидной минерализации. Из сульфидов присутствуют дисульфиды железа, галенит и сфалерит. Их выделение приурочено к последней стадии.

К наиболее ранней стадии жильного выполнения относится кварц-карбонат-баритовая, причем самый ранний минерал — кварц. Он наблюдается в основном в зальбандах баритовых жил, образуя оторочки и призальбандовую брекчию. Макроскопически этот кварц мелкокристаллический, плотный, сливной, молочно-белого цвета. В нем часто наблюдаются участки измененных боковых пород. При микроскопическом изучении обна-

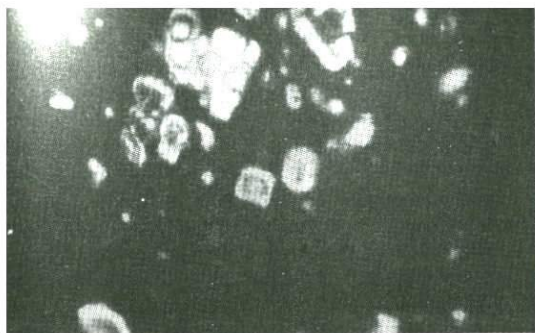


Рис. 4. Включения ангидрита в кварце (месторождение Чорди). Увел. 600. Николи скрещены

Рис. 5. Двухфазовое жидкое включение в кварце (месторождение Чорди).  $T_{\text{гом}} = 200^{\circ}\text{C}$ . Увел. 500

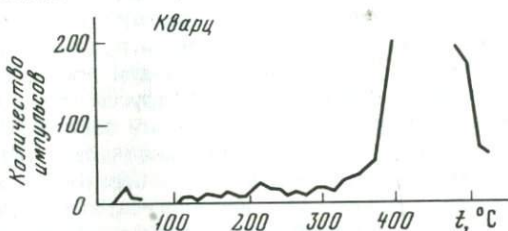


Рис. 6. Кривая растрескивания кварца (месторождение Чорди)

руживается зональное строение кварца. К зонам роста приурочено обильное количество жидких включений. Наблюдаются расшнурованные включения. Изучение шлифов позволило выделить три генерации этого кварца. Наиболее ранний — метасоматический, мелкокристаллический. С ним иногда ассоциирует пирит. Последний имеет значения  $\delta^{34}\text{S} + 1,3 - (+2,2\text{‰})$ . После некоторого перерыва начал выделяться кварц, образование которого связано с перекристаллизацией раннего кварца. К этой генерации приурочены обильные идиоморфные включения ангидрита (рис. 4). Значения  $\delta^{34}\text{S}$  ангидрита находятся в пределах  $+14,0 - (+16\text{‰})$ . Гомогенизация двухфазовых жидких включений в кварце второй генерации осуществляется при  $230 - 200^{\circ}\text{C}$  (рис. 5). Кварц третьей генерации представлен кристаллами от 0,5 до 10—20 мм. В нем отсутствуют включения ангидрита. Жидкие двухфазовые включения гомогенизируются при температуре  $150 - 100^{\circ}\text{C}$ .

Подъем кривой декрипитации для кварца начинается при температуре около  $310^{\circ}\text{C}$  (рис. 6). Наиболее ранний кальцит по времени образования близок к кварцу третьей генерации. Им обычно выполнены свободные полости между кристаллами кварца. Гомогенизация двухфазовых включений в кальците происходит при  $130 - 90^{\circ}$ .

Барит этой стадии по отношению к кварцу и кальциту относительно более поздний минерал. Обычно он окрашен в розовый с кирпичным

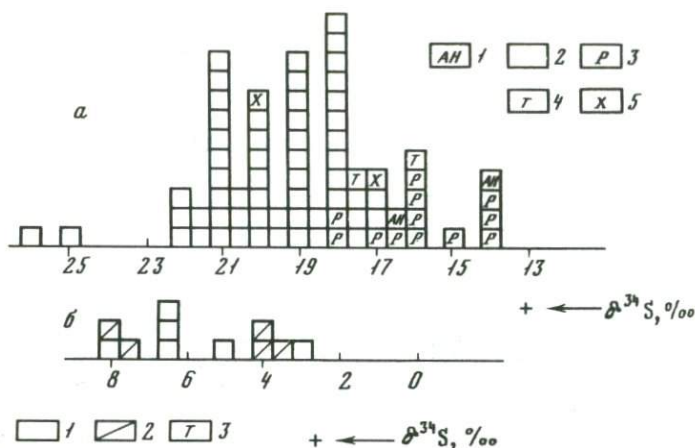


Рис. 7. Гистограмма изотопного состава серы сульфатов и сульфидов из баритовых месторождений Юго-Осетинской группы

*a* — сульфатов: 1 — ангидрит, Чорди; 2 — белый барит, Чорди; 3 — розовый барит (с гематитом), Чорди; 4 — барит, Телнари; 5 — барит, Хордисара; *в* — сульфидов: 1 — галенит, Чорди; 2 — сфалерит, Чорди; 3 — галенит, Телнари

оттенком цвет. Розовая окраска барита, вероятно, обусловлена присутствием пылевидной примеси киновари [5]. Однако рентгеноспектральные и спектральные анализы раннего розового барита показали полное отсутствие в нем ртути. С другой стороны, в этом барите обнаружены значительные количества железа (до 0,5%). Химический анализ этого розового барита, выполненный Н.И. Классовой, показал, что железо находится преимущественно в трехвалентном состоянии ( $\text{FeO} - 0,1\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,4\%$ ). Присутствие окисного железа в раннем барите позволяет объяснить розовую окраску барита присутствием примеси гематита. Изотопный состав серы этого барита находится в пределах значений  $\delta^{34}\text{S}$  от +14,1 до +21,0‰ (рис. 7), причем среднее значение  $\delta^{34}\text{S}$  составляет +18,2‰. В барите ранней ассоциации гомогенизация двухфазовых включений осуществляется при температурах 115–80°C.

Массовое растрескивание этого барита начинается при 190°C (рис. 8).

На основании микроскопического изучения шлифов, а также данных термометрического анализа минералов ранней кварц-кальцит-баритовой ассоциации образование ее можно представить схемой, показанной на рис. 9.

Последовательность минералообразования этой ранней стадии хорошо прослеживается макроскопически в друзовых полостях. Стенки полости представлены сливным кварцем. На них нарастают кристаллы кварца, свободные пространства между последними заполнены кристаллами кальцита. На кристаллах кварца и кальцита нарастают пластинчатые кристаллы барита. Такие занорыши наблюдались в штольне участка Нижняя Гвалвана. Главную массу вещества чордских жил составляет барит. Он образует различного типа образования — от крупнопластинчатых агрегатов до мелкозернистых и плотных, сливных разностей. Наиболее распространенная на Чордском месторождении кальцит-баритовая ассоциация. Для чордских жил характерно попеременное образование этих минералов, о чем свидетельствуют полосчатые руды, состоящие из

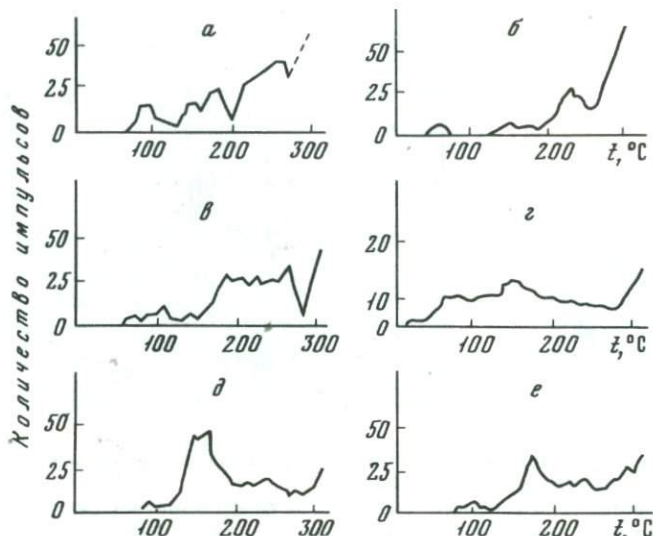


Рис. 8. Кривые растрескивания минералов из баритовых жил Чордского месторождения

а — розовый барит (с гематитом); б — белый барит; в — кальцит; г — виверит; д — сфалерит; е — галенит

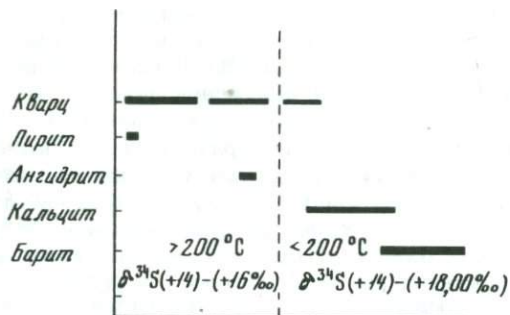


Рис. 9. Схема последовательности выделения минералов ранней кварц-кальцит-баритовой ассоциации (месторождение Чорди)

прослоев кальцита и барита, а также участки этих минералов, наблюдаемые один в другом. Наибольшее распространение эта ассоциация имеет на участке Лесора, где мощные (до 15 м) жилы сложены этими двумя минералами. Ранний кальцит — мелко- и среднезернистый наблюдается в периферических участках жил, относительно более поздний, образующий крупные участки среди барита в центральных частях жил, крупнокристаллический, часто прозрачный. Встречаются кристаллы прозрачного кальцита, достигающие 20–25 см.

Относительно более поздний барит — крупнокристаллический (белого цвета, барит второй стадии). Иногда вместе с этим, относительно поздним баритом и железосодержащим кальцитом, ассоциируют сульфиды — сфалерит, галенит, халькопирит. Наибольшее распространение ассоциация

барита с сульфидами имеет в жилах гвалванских участков. Нужно отметить, что барит этой поздней ассоциации иногда окрашен в розовый цвет. В отличие от равномерной красноватой с кирпичным оттенком окраски раннего барита, содержащего  $Fe^{3+}$ , окраска этого барита более яркая и неравномерная (пятнистая). Анализы такого барита показали присутствие ртути. Содержание железа в нем незначительно ( $\sim 0,1\%$ ), причем на долю  $Fe_2O_3$  приходится сотые доли процента.

Присутствие ртути установлено и визуально. При микроскопическом изучении образцов розового позднего барита обнаружены включения киновари. Таким образом, розовая окраска раннего барита связана с присутствием окисного железа (примесью гематита), позднего — пылевидной киновари. В барите и кальците этой стадии наблюдаются обильные жидкие включения. Основной тип включений — однофазовые жидкие. Обычно крупные кристаллы прозрачного кальцита и крупные хорошо оформленные пластинчатые кристаллы барита из центральных участков жил и друзовых полостей содержат только однофазовые жидкие включения. Двухфазовые жидкие включения в барите и кальците, относимые ко второй стадии, гомогенизируются в интервале  $82-40^\circ C$ . В барите наблюдаются аномальные двухфазовые включения, гомогенизация которых происходит при относительно высоких температурах ( $\geq 150^\circ C$ ).

Следует отметить, что массовое растрескивание этого барита, так же как и более раннего, наблюдается при  $200^\circ C$ , хотя подъемы на кривой декрипитации наблюдаются при относительно невысоких температурах  $75$  и  $130^\circ C$  (см. рис. 8). По-видимому, именно эти пики соответствуют взрывам включений. При  $200^\circ C$  начинается интенсивное растрескивание барита по спайности и, возможно, вскрытие аномальных включений. Изотопный состав серы относительно более позднее белого барита находится в пределах значений  $\delta^{34}S$  от  $+20$  до  $+25,9\text{‰}$ , причем среднее значение  $\delta^{34}S$  составляет  $+22,0\text{‰}$  (см. рис. 9). Сульфиды, выделившиеся вместе с баритом и кальцитом в конце барит-кальцитово-й стадии, имеют значения  $\delta^{34}S$  от  $+3,5$  до  $+7,8\text{‰}$  (см. рис. 7).

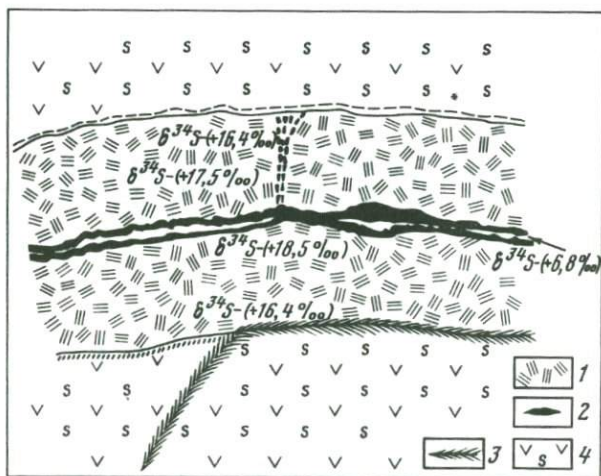


Рис. 10. Изменение изотопного состава серы по разрезу симметрично-зональной баритовой жилы (месторождение Чорди, участок Н. Гвалвана)

1 — барит; 2 — сфалерит; 3 — дисульфиды железа; 4 — порфирит

Таблица 3

## Химический состав жидких включений в барите (месторождение Чорди)

Местонахождение образца	$\text{HCO}_3^-$			$\text{Cl}^-$			$\text{Na}^+$			$\text{K}^+$
	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%	г/л
Дагверула										
жила 1	Сл.	—	—	16,5	0,46	50,00	2,0	0,09	9,78	0,4
"	0,5	0,01	1,27	17,2	0,48	48,73	1,7	0,07	11,39	0,5
жила 2	1,5	0,02	1,02	27,5	0,77	48,98	4,1	0,18	6,14	0,7
"	2,0	0,03	1,95	26,3	0,74	48,05	4,6	0,20	12,99	0,5
Лесора										
жила Главная	23,5*	0,38	21,11	18,4	0,52	28,89	2,4	0,10	5,56	0,2
"	12,8*	0,21	11,41	29,3	0,71	38,58	2,4	0,10	5,43	0,2
"	15,4*	0,25	15,06	20,8	0,58	34,94	1,1	0,05	3,01	0,5
Верхняя Гвалвана жила 1										
центральная часть	1,2	0,02	2,50	13,6	0,38	47,50	2,3	0,10	12,50	0,2
зальбанд	4,5*	0,07	5,74	19,3	0,54	44,26	1,7	0,07	5,74	0,2
центральная часть	0,8	0,01	1,85	9,4	0,26	48,15	1,5	0,07	12,96	0,2
"	1,3	0,02	2,13	16,2	0,45	47,87	2,1	0,09	9,57	0,2
ассоциация с сульфидами	3,0*	0,05	7,58	10,1	0,28	42,42	3,4	0,15	22,73	0,5
центральная часть	1,3	0,02	2,70	12,4	0,35	47,30	1,7	0,07	9,46	0,2
"	0,7	0,01	1,85	9,4	0,26	48,15	1,7	0,07	12,96	0,2
жила 2	12,0*	0,20	9,43	30,0	0,85	40,57	4,6	0,20	9,43	0,7
Нижняя Гвалвана жила 1										
зальбанд	3,1	0,05	3,85	21,3	0,60	46,15	2,0	0,08	6,15	0,2
"	6,2*	0,10	6,04	28,4	0,80	43,95	2,6	0,11	6,04	0,2
центральная часть	1,3	0,02	3,33	10,1	0,28	46,68	1,7	0,07	11,67	0,2
зальбанд	3,1	0,05	4,39	18,8	0,52	45,61	2,0	0,09	7,89	0,2
центральная часть	1,3	0,02	2,08	16,6	0,46	47,91	2,3	0,10	10,41	0,2
зальбанд	3,1	0,05	3,79	21,8	0,61	46,21	2,2	0,10	7,57	0,2
жила 2	11,2*	0,18	10,46	24,2	0,68	39,53	3,4	0,15	8,72	0,4

\* Концентрации  $\text{HCO}_3^-$  по-видимому, завышены за счет растворения  $\text{CaCO}_3$ , который в виде примеси находился в анализируемом барите.

Таблица 3 (окончание)

Местонахождение образца	K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>			Концентрация раствора, вес. %	CO <sub>2</sub> , вес. %	Ca <sup>2+</sup> / Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> / Na <sup>+</sup> после вычета Ca <sup>2+</sup> , эквивалентного HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	г-экв	экв. %	г/л	г-экв	экв. %				
Дагверула									
жила 1	0,01	1,09	7,2	0,36	39,1	2,6	6,0	2,0	—
"	0,01	1,27	8,2	0,41	37,34	2,8	4,5	2,8	—
жила 2	0,02	1,02	11,8	0,59	41,84	4,5	4,5	1,7	—
"	0,01	0,65	11,2	0,56	36,36	4,2	3,9	1,4	—
Песора									
жила Главная	0,005	0,28	15,8	0,79	43,89	6,0	Сл.	3,8	2,0
"	0,005	0,27	16,3	0,81	44,02	5,7	"	3,9	2,5
"	0,01	0,60	15,4	0,77	46,38	5,3	0,2	8,0	5,0
Верхняя Гвалвана жила 1									
центральная часть	0,005	0,62	5,9	0,30	37,50	2,3	Не опр.	1,5	—
зальбанд	0,005	0,41	10,7	0,53	43,44	3,6	"	3,5	3,3
центральная часть	0,005	0,93	3,7	0,18	33,33	1,5	"	1,4	—
"	0,005	0,53	7,5	0,37	39,36	2,7	5,1	2,1	—
ассоциация с сульфидами	0,01	1,52	3,4	0,17	25,76	2,0	3,4	0,6	—
центральная часть	0,005	0,68	5,8	0,29	39,19	2,1	Не опр.		2,0
"	0,005	0,93	9,8	0,19	35,18	1,6	"	1,3	—
жила 2	0,02	0,94	16,8	0,84	39,62	6,5	"	2,1	1,6
Нижняя Гвалвана жила 1									
зальбанд	0,005	0,38	11,2	0,56	43,09	3,7	2,7	3,5	3,0
"	0,005	0,27	15,7	0,79	43,40	5,4	3,6	3,4	3,0
центральная часть	0,005	0,83	4,5	0,22	36,67	1,2	2,4	1,5	—
зальбанд	0,005	0,44	9,5	0,47	41,22	3,4	4,9	2,7	2,3
центральная часть	0,005	0,52	7,5	0,37	38,54	2,8	Не опр.	1,9	—
зальбанд	0,005	0,38	11,1	0,55	41,66	3,7	"	2,8	2,5
жила 2	0,01	0,58	14,0	0,70	40,69	5,3	"	2,3	1,7

Таблица 4

Химический состав жидких включений в минералах, ассоциирующих с баритом (месторождение Чорди)

Минерал	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>		Na <sup>+</sup>	
	г/л	г-экв	г/л	г-экв	г/л	г-экв
Кальцит	4,9	0,08	17,0	0,42	2,8	0,12
"	11,3	0,18	28,0	0,79	3,40	0,14
Кварц	2,2	0,03	24,0	0,67	5,0	0,22
"	2,0	0,03	32,0	0,90	5,8	0,25
Галенит	Нет	—	28,4	0,80	5,6	0,24
Сфалерит	7,6	0,12	28,8	0,80	4,6	0,20

Резкий подъем кривых растрескивания галенита и сфалерита начинается при температуре 120°C (см. рис. 8), карбоната анкеритового состава, ассоциирующего с сульфидами полиметаллов — при 150°C (см. рис. 8).

Особенности возрастных взаимоотношений минералов в чордских баритовых жилах, а также постепенное закономерное изменение изотопного состава серы барита от раннего к относительно более позднему указывают на непрерывность процесса баритообразования. Смена парагенетических ассоциаций, по-видимому, происходила без перерывов в рудоотложении.

Пострудная, наложенная, минерализация представлена относительно маломощными (до 10–15 см) жилками мелкокристаллического карбонатизированного барита, секущими основные баритовые жилы, карбонат-сульфидными прожилками и натеками на барите и кальците, а также процессами переотложения барита и кальцита и замещением барита витеритом.

В минералах из поздних сульфидных прожилков (карбоната, сфалерита) и натечном кальците присутствуют только однофазовые жидкие включения. В витерите, развившемся по бариту, включения отсутствуют. На кривой растрескивания витерита не наблюдается пиков, отвечающих масovому взрыванию включений (см. рис. 8).

Изотопный состав серы сульфидов из прожилков и натеков находится в широких пределах значений  $\delta^{34}\text{S}$  (от  $-9,1$  до  $+14,9$ ‰). Эти значения заметно отличаются от  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов, сингенетичных бариту.

Кроме того, среди поздних сульфидов отсутствует галенит. Они представлены сфалеритом и дисульфидами железа.

Изучение данных изотопного анализа серы барита показало, что значения  $\delta^{34}\text{S}$  уменьшаются от ранних сульфатов (ангидрита и барита) к позднему бариту.

На рис. 10 показано изменение изотопного состава серы образцов барита, отобранных по разрезу симметрично-зональной баритовой жилы (Нижняя Гвалвана, жила 1). Из приведенных данных следует, что от периферических участков жил к центру, т.е. от относительно раннего барита к более позднему, наблюдается закономерное увеличение значений  $\delta^{34}\text{S}$ . Бариты, ассоциирующие с сульфидами, также имеют более высокие значения  $\delta^{34}\text{S}$  по сравнению с бессульфидными баритовыми жилами. Такое

	K <sup>+</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Концентрация раствора, вес. %	Ca <sup>2+</sup> /Na	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> после вычета Ca <sup>2+</sup> , эквивалентного HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	г/л	г-экв	г/л	г-экв			
Нет	—	—	7,6	0,38	3,2	1,6	1,2
0,9	—	0,02	16,2	0,81	6,0	2,9	1,2
1,2	—	0,03	9,0	0,45	4,1	1,0	—
1,2	—	0,03	13,0	0,65	5,3	1,3	—
0,5	—	0,01	10,0	0,50	4,4	1,0	—
Нет	—	—	14,40	0,72	5,5	1,8	1,5

«утяжеление» серы более поздних баритов, а также образование сульфидов с баритами, имеющими высокие значения  $\delta^{34}\text{S}$ , можно, объяснить процессом редукции сульфатной серы в процессе эволюции баритообразующего раствора. При этом образовались изотопно легкие сульфиды, а сульфаты в еще большей степени обогатились изотопом  $\delta^{34}\text{S}$ . На изменение окислительно-восстановительных условий в процессе формирования чордских баритовых жил в сторону нарастания восстановительных условий указывает, с одной стороны, резкое уменьшение содержания окисного железа при переходе от ранних баритов к поздним, а с другой — ассоциация позднего барита с сульфидами.

Основными компонентами жидких включений в барите и ассоциирующих с ним минералах кварце, кальците, галените являются Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> (табл. 3 и 4). По сравнению с ними концентрации K<sup>+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> незначительны. В составе включений обнаружены Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Sr<sup>3+</sup>. Поскольку их содержания оказались во всех пробах примерно одинаковыми и невысокими (0,01–0,02%), в таблицах состава они не приведены.

Общая концентрация солей в растворах включений находится в пределах 1,5–6,0%. Сравнение различных минералов из чордских баритовых жил, а также барита из разных участков и разных генераций по составу включений показывает их однотипность. По данным табл. 3 и 4 можно убедиться, что разные минералы из баритовых жил Чордского месторождения содержат включения примерно одного состава (близкие концентрации и отношение Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>). Эта особенность, с одной стороны, доказывает соответствие состава растворов включений с составом минералообразующего раствора, с другой — подтверждает непрерывность процесса образования жил барита. Кроме того, состав жидких включений в минералах разных стадий почти идентичен.

В вариациях изменения концентрации и отношения Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>, которое находится в пределах от 0,5 до 8, нет четкой закономерности в зависимости от времени выделения. Так, например, в минералах самой ранней кварц-карбонат-баритовой ассоциации жидкие включения по составу аналогичны включениям в минералах более поздней барит-карбонат-полиметаллической ассоциации. Более значительна разница в составе жидких включений, содержащихся в минералах из различных жил. Это хорошо видно на примере двух разных жил Дагверулы и разных жил из Гвал-

ванских участков. Следует отметить, что для изотопного состава серы барита наблюдается та же закономерность — барит одной генерации из разных жил несколько различается по изотопному составу. Однако, несмотря на большое сходство, чордские баритовые жилы, как уже отмечалось, несколько отличаются по вещественному составу.

В жидких включениях барита присутствует углекислота. Установленные количества  $\text{CO}_2$  в жидких включениях барита (см. табл. 3) оказались достаточно высокими (2,5–6,0%). Столь высокие содержания трудно объяснимы. Лишь в барите из Главной жилы (участок Лесора)  $\text{CO}_2$  в одном образце присутствует в небольшом количестве (0,2%), а в двух образцах не была обнаружена. Отметим, что все три образца барита имели повышенное содержание примеси  $\text{CaCO}_3$  и находились в ассоциации с кальцитом, поэтому нельзя объяснить присутствие  $\text{CO}_2$  разложением карбоната при декрипитации барита. В отношении содержания  $\text{CO}_2$  была обнаружена следующая закономерность: чем выше содержание кальцита в жиле, чем больше содержание примеси  $\text{CaCO}_3$  в барите, тем меньше углекислоты в образце барита. Самые высокие содержания  $\text{CO}_2$  наблюдаются в образцах самого чистого крупнопластинчатого барита из друзовых полостей. Это наблюдение, а также необъяснимые столь высокие концентрации  $\text{CO}_2$  в жидких включениях барита позволяют предположить, что по крайней мере часть углекислоты может находиться в кристаллах барита в свободном состоянии в межзатомных пустотах.

#### Месторождение Телнари

Телнарское барит-полиметаллическое месторождение расположено на северном склоне горы Дагверула, примерно на 500 м гипсометрически ниже баритовых жил Чордского месторождения. Вмещающими породами служат чередующиеся между собой глинистые сланцы и песчаники лейаса, которые в 200–250 м от месторождения сменяются отложениями порфириновой свиты байоса. Главный жильный минерал — барит. В меньших количествах присутствует относительно более ранний кварц. Содержание

Таблица 5

Химический состав жидких включений в барите и галените из Телнарского и Хордисарского месторождений

Месторождение	Минерал	$\text{HCO}_3^-$		$\text{Cl}^-$		$\text{Na}^+$	
		мг/л	мг-экв	мг/л	мг-экв	мг/л	
Телнари	Барит	12,0	0,20	26,0	0,73	7,7	
	(Барит-полиметаллическая ассоциация)	9,15	0,15	23,8	0,67	6,9	
	Галенит	13,3	0,22	17,7	0,50	6,0	
	"	11,0	0,18	18,8	0,53	5,8	
Хордисара	Барит	13,2	0,21	19,1	0,53	5,7	
	центральная часть жилы		Нет	25,6	0,72	7,5	
	зальбанд жилы	7,8	0,13	40,0	1,12	7,2	

карбоната незначительно. Основные рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом, халькопиритом и дисульфидами железа. Преобладает галенит. Для дисульфидов железа и сфалерита характерны коллоидные структуры.

В настоящее время месторождение недоступно для изучения. По изотопному составу телнарский барит и ассоциирующийся с ним галенит несколько отличаются от чордских в сторону более низких значений  $\delta^{34}\text{S}$ . Последние для барита составляют +16,2 – (+17,2‰), для галенита – (+3,0) – (+4,9‰) (см. рис. 7).

Состав жидких включений в барите и галените из телнарского месторождения приведен в табл. 5. Так же как и в Чордском месторождении, состав включений в барите и сингенетичном галените идентичен. Общая концентрация раствора включений 4–6%. Отношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ < 1,0$ . Растворы по составу аналогичны чордскому типу — преобладают компоненты  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . По сравнению с Чордским месторождением можно отметить несколько более высокие содержания  $\text{K}^+$ .

#### Хордисарское месторождение

Месторождение Хордисар — относительно крупное, однако, в настоящий момент баритовые жилы выработаны.

Район месторождения сложен плагиоклазовыми порфиритами байоса. Фенокристаллы плагиоклаза и плагиоклаз основной массы сильно серицитизированы и альбитизированы. Порфириты секут дайки альбитофиров кислого состава.

Вещественный состав жил представлен баритом (основной минерал), кварцем и кальцитом. В небольших количествах наблюдаются сульфидные минералы: галенит, сфалерит, халькопирит, дисульфиды железа.

Изотопный состав серы барита из зальбанды жилы соответствует значениям  $\delta^{34}\text{S} + 17,0‰$ , центральной части — (+19,8‰).

По составу жидких включений хордисарский барит близок к телнарскому (см. табл. 5). Барит из центральных жил отличается от барита из

$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$		$\text{Ca}^{2+}$		Концентрация раствора, вес. %	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ после вычета $\text{Ca}^{2+}$ , эквивалентного $\text{HCO}_3^-$
	мг-экв	мг/л	мг-экв	мг/л			
0,34	0,6	0,01	11,6	0,58	5,9	0,68	0,5
0,30	0,4	0,01	10,4	0,52	5,1	0,9	0,6
0,26	2,2	0,05	8,8	0,44	4,8	0,8	0,4
0,25	1,2	0,03	8,4	0,42	4,5	0,8	0,4
0,25	2,4	0,06	9,2	0,46	5,0	0,9	0,5
0,33	0,3	0,01	7,7	0,38	4,1	0,6	
0,31	4,2	0,17	14,8	0,74	7,4	1,2	1,00

призальбандовых зон относительно высоким содержанием  $K^+$  в растворах включений. Содержание  $HCO_3^-$  также выше в растворах включений образцов из периферических участков жил.

### Кутаисская группа месторождений

Кутаисская группа объединяет более 400 крупных и мелких баритовых жил, расположенных в пределах бассейнов рек Риони и Цхенис-Цхали на площади около 500 км<sup>2</sup>.

Этот рудный район находится в южной части Сухумо-Душетской зоны, в сложении которой участвуют мезокайнозойские отложения. Последние представлены вулканогенными, песчано-глинистыми и карбонатными толщами.

Баритовые жилы различной мощности (от нескольких сантиметров до 7–8 м) и протяженности (до нескольких сотен метров) сложены баритом с подчиненными количествами кальцита и кварца. Рудные минералы: галенит, сфалерит, халькопирит, дисульфиды железа присутствуют в небольших количествах. Баритовые жилы Кутаисской группы аналогичны юго-осетинским. Простираение большинства жил северо-западное.

Исследованы следующие месторождения: 1) Тхмори, 2) Ванис-Цивцкали, 3) Окуреши, 4) Гведи, 5) Зуби.

Таблица 6

Химический состав жидких включений в барите и кальците из месторождений Кутаисской группы

Местонахождение образца	Минерал	$HCO_3^-$		
		г/л	г-экв	экв. %
Окуреши центральная часть жилы зальбанд	Барит	—	—	—
		19,8	0,49	8,19
Зуби поверхностный выход жилы центральный участок жилы, удалена от поверхности	Барит	3,80	0,06	7,14
		—	—	—
Гведи центральная часть жилы	Барит	—	—	—
		—	—	—
Ванис-Цивцкали центральная часть краевая часть жилы	Барит	Не объ.	—	—
		11,5	0,19	9,3
Тхмори центральная часть жилы  краевая часть жилы	Барит	5,60	0,09	13,23
		5,50	0,09	15,52
	Кальцит	—	—	—

БСД

### Тхморское месторождение

Расположено на северном крыле Окрибского антиклинального поднятия в долине р. Шараула. В геологическом строении месторождения принимают участие отложения байоса, являющиеся здесь наиболее древними образованиями, пестроцветная свита киммеридж-титона, доломитизированные известняки нижнего неокома и мощные отложения известняков барремского возраста. Вулканогенные образования байоса, к которым приурочено баритовое оруденение, представлены в основном пирокластитами, туфами, микротуфобрекчиями и туфопесчаниками. Трещины, вмещающие баритовое оруденение, субмеридионального направления.

Баритовые жилы сложены крупнокристаллическим белым и розовым баритом. В зальбандовых участках жил присутствует кальцит. Наблюдаются крупные (до 10 см) скаленоэдрические кристаллы кальцита со следами растворения на поверхности. Сульфиды, главным образом галенит, образуют очень редкую вкрапленность.

Барит в центральных частях жил весьма высокого качества, снежно-белый крупнопластинчатый. В кристаллах барита наблюдаются многочисленные однофазовые включения и двухфазовые включения с очень мелким пузырьком.

Весьма интересные данные получены при нагревании тхморского барита. Интенсивное растрескивание началось при весьма низкой (30°С) температуре (рис. 11).

	Cl			$Na^+$		
	г/л	г-экв	экв. %	г/л	г-экв.	экв. %
Окуреши центральная часть жилы зальбанд	88,2	2,49	50,0	9,9	0,43	8,63
	88,8	2,50	41,8	8,2	0,35	5,85
Зуби поверхностный выход жилы центральный участок жилы, удалена от поверхности	13,1	0,36	42,86	4,8	0,20	23,80
	78,1	2,20	50,00	10,6	0,46	10,46
Гведи центральная часть жилы	66,1	1,86	50,00	6,5	0,28	7,53
	—	—	—	—	—	—
Ванис-Цивцкали центральная часть краевая часть жилы	27,2	0,76	50,00	4,0	0,17	8,00
	30,0	0,85	41,7	4,2	0,18	10,0
Тхмори центральная часть жилы  краевая часть жилы	8,87	0,25	36,76	2,70	0,12	17,65
	7,00	0,20	34,48	1,75	0,08	13,79
	67,9	1,91	50,0	6,46	0,28	7,33

Таблица 6 (окончание)

Местонахождение образца	Минерал	K <sup>+</sup>			Ca <sup>2+</sup>	
		г/л	г-экв	экв. %	г/л	
Окуреши центральная часть жилы зальбанд	Барит	0,3	0,01	0,20	41,0	
		0,1	0,003	0,05	52,7	
Зуби поверхностный выход жилы центральный участок жилы, удалена от поверхности	Барит	0,8	0,02	2,38	4,00	
		2,0	0,05	1,14	33,8	
Гведи центральная часть жилы	Барит	0,5	0,01	0,27	31,4	
		0,02	—	—	12,0	
Ванис-Цивцкали центральная часть краевая часть жилы	Барит	0,05	—	—	17,0	
		0,2	0,005	0,71	4,5	
Тхмори центральная часть жилы	Барит	0,2	0,005	0,86	4,1	
		0,2	0,005	0,86	4,1	
краевая часть жилы	Кальцит	0,80	0,02	0,52	32,2	

Изотопный состав барита из тхморских баритовых жил находится в интервале значений  $\delta^{34}\text{S} + 6,5 - (+9,7^0/00)$  (рис. 12). Значения  $\delta^{34}\text{S}$  халькопирита, ассоциирующего с баритом, соответствуют  $- 4,0^0/00$  (рис. 12).

В скаленоздрических кристаллах кальцита, обычно наблюдающихся в периферических участках жил, по времени выделения предшествующего бариту, наблюдаются двухфазовые жидкие включения. Температура гомогенизации этих включений находится в пределах  $82-60^\circ\text{C}$ . В этом кальците присутствуют микровключения ангидрита. Последний имеет значения  $\delta^{34}\text{S} + 7,6^0/00$ .

Состав жидких включений в барите и кальците из тхморского месторождения представлен в табл. 6. Полученные данные показывают значительную разницу состава включений в барите и относительно более раннем кальците. Водные растворы, заключенные в кальците, гораздо более кон-

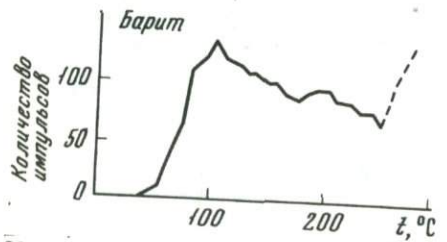


Рис. 11. Кривая растрескивания барита (месторождение Тхмори)

	Ca <sup>2+</sup>		Общая минерализация, г/л	Концентрация раствора, вес. %	CO <sub>2</sub> , вес. %	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> после вычета Ca <sup>2+</sup> , эквивалентного HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	г-экв	экв. %				
	2,05	41,16	139,4	13,9	9,0	—
	2,64	44,14	179,6	17,9	3,7	3,0
	0,20	23,81	26,5	2,6	3,5	0,35
	1,69	38,41	124,5	12,4	8,0	—
	1,57	42,2	98,4	9,8	2,4	—
	0,60	42,0	43,2	4,3	10,0	—
	0,85	40,0	62,8	6,3	6,0	1,9
	0,22	32,25	21,4	2,1	7,1	0,5
	0,21	36,21	18,6	1,9	6,2	0,75
	1,61	42,1	107,40	10,7	—	—

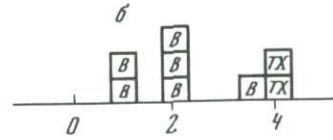
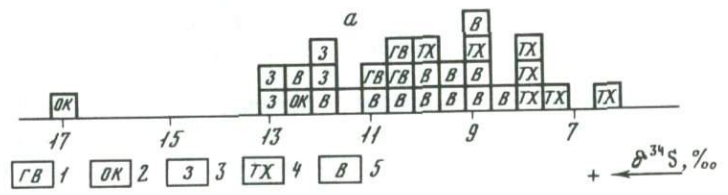


Рис. 12. Гистограмма изотопного состава серы барита и сульфидов из месторождений Кутаисской группы

а — изотопный состав серы барита: 1 — Гведи; 2 — Окурешы; 3 — Зубы; 4 — Тхмори; 5 — Ванис-Цивцкали; б — изотопный состав серы сульфидов: 1 — галенит (Ванис-Цивцкали); 2 — халькопирит (Тхмори)

центрированные ( $\sim 100$  г/л), чем в барите ( $\sim 2,0\%$ ). Отношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  в жидких включениях барита  $\sim 1$ , кальцита  $\sim 3$ , растворы во включениях имеют углекисло-хлоридный и натрово-кальциевый состав. Процент кальция незначителен ( $0,02\%$ ).

В белом крупнопластинчатом барите из центра жилы обнаружены высокие концентрации  $\text{CO}_2$  ( $6-7\%$ ).

### *Месторождение Ванис-Цивцкали*

Месторождение представлено серией баритовых жил, залегающих в вулканогенных породах байоса. Жилы приурочены к нарушениям северо-западного и северо-восточного простираний. Крутопадающие жилы сложены в основном крупнопластинчатым белым и розовым баритом. Кроме барита, присутствуют кальцит и кварц. На нижних горизонтах месторождения и в зальбандовых участках жил их содержание увеличивается. На некоторых участках наблюдается богатая сульфидная минерализация. Среди сульфидных минералов преимущественно развиты галенит и дисульфиды железа. В меньших количествах присутствуют сфалерит и халькопирит.

Следует отметить однотипность жил Ванис-Цивцкали и чордских баритовых жил. Эти жилы, как и в Чорди, имеют различные мощности и протяженность. Для них характерны раздувы, сужения и разветвления. Часто наблюдаются друзовые полости, выполненные крупными иногда прозрачными кристаллами барита и кальцита. Встречаются кальциты, окрашенные в розовый и фиолетовый цвета.

В кальците и барите из друзовых полостей наблюдаются однофазовые жидкие включения.

Барит из месторождения Ванис-Цивцкали имеет значения  $\delta^{34}\text{S}$  от  $+9,7$  до  $+13,0^\circ/\text{‰}$  (см. рис. 12), причем значения  $\delta^{34}\text{S}$  у барита, ассоциирующего с сульфидами, соответствуют  $+9,7 - (+10,7^\circ/\text{‰})$ , а барита из мономинеральных жил и жил барит-кальцитового состава —  $(+12^\circ/\text{‰}) - (+13^\circ/\text{‰})$ .

Изотопный состав серы галенита отвечает значениям  $\delta^{34}\text{S} - 3,6 - (-0,8^\circ/\text{‰})$  (см. рис. 12). Сульфиды наложенной минерализации, т.е. эпигенетические с баритом, имеют большой разброс величин  $\delta^{34}\text{S} -$  от  $-5,5$  до  $+10,2^\circ/\text{‰}$ .

Растворы жидких включений в барите имеют хлоридный натрово-кальциевый состав. Отношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  для крупнопластинчатого барита из друзовых полостей и центральных частей жил, относительно чистого (с невысоким содержанием примесей), составляет  $\sim 1,7$ . В жидких включениях барита из зальбандовых участков это отношение имеет более высокие значения — до  $2,3$ . Концентрации растворов включений составляют  $40-63$  г/л. В жидких включениях, содержащихся в прозрачном барите, установлены очень высокие концентрации  $\text{CO}_2$  — до  $10\%$ .

### *Гведское месторождение*

Расположено в бассейне р. Цхенис-Цхали. Баритовые жилы находятся в крыльях Гведской антиклинали. Вмещающими жильными породами являются порфириды байоса. Жилы сложены белым и розовым баритом и кальцитом. Наблюдаются крупные ромбоэдрические кристаллы кальцита.

Гомогенизация двухфазовых жидких включений в кальците осуществляется при температуре от 78 до 72°С.

Содержание кальцита в жилах увеличивается с глубиной и от центра жилы к периферическим участкам. По изотопному составу серы барит из центральной части жилы несколько "тяжелее" ( $\delta^{34}\text{S} +11,6\text{‰}$ ) барита из зальбандовой зоны ( $\delta^{34}\text{S} +10,5\text{‰}$ ) (см. рис. 12). Растворы включений в барите достигают высоких концентраций — до 100 г/л, отношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+ \approx 2,7$ . По составу растворы хлоридные натрово-кальциевые (см. табл. 6). Концентрация  $\text{CO}_2$  в жидких включениях в барите составляет  $\sim 2,3\%$ .

#### *Окурешское месторождение*

Находится в нескольких километрах от месторождения Гведи. От последнего отличается значительным содержанием сульфидных минералов в баритовых жилах.

Барит из окурешского месторождения по изотопному составу серы несколько "тяжелее" гведского. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  от +12,5 до +17,5‰ (см. рис. 12), причем барит в ассоциации с сульфидами имеет более высокую величину  $\delta^{34}\text{S}$ . Жидкие включения отличаются (см. табл. 6) значительными концентрациями растворов (до 140—180 г/л) и высоким отношением  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  (2,3—3,8). Содержание  $\text{CO}_2$  в растворах включений достигает 10%, причем так же, как и для чордского барита, отмечается обратная зависимость содержания  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ .

#### *Зубское месторождение*

Баритовое оруденение приурочено к Зубской антиклинали. Залегает в вулканогенных породах байоса. Отличается от других исследованных месторождений барита присутствием халцедона в жилах.

Барит-халцедоновые жилы имеют симметрично-зональное строение. В зальбандах отмечается развитие халцедона. Центральные участки сложены баритом. С глубиной содержание халцедона в жилах увеличивается. Кроме халцедона, с баритом ассоциируют кварц, кальцит, дисульфиды железа, галенит, сфалерит.

По изотопному составу среды для зубского барита отмечается однородность значений  $\delta^{34}\text{S}$  (+13,1 +13,4‰). Следует отметить, что эти же образцы барита сильно отличаются по составу жидких включений (см. табл. 6). Концентрация меняется от 16 до 125 г/л, а отношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  в одном случае составляет 0,5, в другом — 1,8. Отличаются эти образцы барита и по содержанию  $\text{CO}_2$  (3,5 и 8,0%).

#### **Особенности изотопного состава серы барита и состава жидких включений в минералах из баритовых месторождений Юго-Осетинского и Кутаисского рудных районов**

Сравнение двух рассматриваемых групп баритовых месторождений Грузии по составу жидких включений в барите и ассоциирующих с ним минералах в первую очередь позволяет сделать вывод о их значительном сходстве. Главные компоненты растворов включений во всех случаях представлены  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .  $\text{K}^+$  присутствует во всех исследованных пробах, однако его содержание незначительно и обычно не превышает

0,02—0,03 вес.%. Лишь в образцах барита из Хордисарского месторождения, взятых из краевых участков баритовой жилы в жидких включениях, обнаружены аномально высокие концентрации  $K^+$  — до 0,4%, т.е. примерно в 10 раз превышающие обычные содержания калия в других исследованных месторождениях Грузии. Интересно, что именно для Хордисарского месторождения по сравнению с другими месторождениями барита, приуроченными к вулканогенным образованиям байоса, отмечается сильное развитие процесса серицитизации в зонах околожильного изменения вмещающих пород. Несколько повышенные содержания  $K^+$  характерны для растворов включений в телнарском галените ( $\sim 0,1\%$ ).

Для большинства исследованных месторождений относительно чистый (с незначительным ( $\sim 2\%$ ) содержанием примесей) крупнопластинчатый барит из друзовых полостей и из центральных участков жил содержит включения водных растворов только хлоридного состава в анионной части.  $HCO_3^-$  в составе жидких включений в крупнотаблитчатом барите из центра жилы присутствует лишь в Тхморском месторождении. Концентрации растворов включений в таком крупнопластинчатом барите обычно невысокие (1,5—2,5%). Исключения составляют бариты из месторождений, расположенных в ущелье р. Цхенис-Цхали. Здесь общая минерализация в жидких включениях, присутствующих в барите из центральных участков жил, достигает 10—14,0%. Эти бариты отличаются также относительно высокими отношениями  $Ca^{2+}/Na^+$  в растворах включений (1,8—2,8). Во всех других случаях это отношение для барита из центральных участков жил находится в пределах 0,5—1,5.

$HCO_3^-$  в значительных количествах (до 0,5—2,5%) присутствует в жидких включениях барита из призальбандовых участков жил. Возможно, повышенные концентрации бикарбонат-иона в этом случае обусловлены растворением  $CaCO_3$ , присутствующего в виде микропримеси в барите. Спектральные анализы барита из разных участков жил показали увеличение содержания Ca, Sr, Si, Al от центральной части жилы к зальбандам. Содержание  $CaCO_3$  и  $SiO_2$  в барите из зальбандов жил в некоторых случаях превышает 50%. Несмотря на строгий отбор материала для водных вытяжек (отбирались образцы барита, не содержащие макропримесей других минералов), растворением микропримеси  $CaCO_3$ , по-видимому, в некоторых случаях можно объяснить высокие концентрации  $HCO_3^-$  и  $Ca^{2+}$  в растворах включений. Кроме того, четко прослеживается обратная закономерность в содержаниях  $HCO_3^-$  и  $CO_2$ . В образцах барита с повышенным содержанием  $HCO_3^-$  во включениях устанавливаются низкие содержания  $CO_2$ . Самые низкие концентрации  $CO_2$  в жидких включениях наблюдаются в барите из Главной жилы участка Лесора, месторождения Чорди (барит-кальцитовая ассоциация, в барите  $\sim 20\% CaCO_3$ ). Самые высокие — для крупнокристаллического прозрачного барита из друзовой полости месторождения Ванис-Цивцкали (до 10%).

Отмечено, что чем выше качество кристаллов барита, тем больше углекислоты они содержат. Исходя из данных по растворимости  $CO_2$  в хлоридных растворах при повышенных температурах и давлениях, такие содержания  $CO_2$  невозможно объяснить, поскольку включений с жидкой углекислотой в исследованных баритах не обнаружено.

Возможно, что  $CO_2$  в высококачественных кристаллах барита находится в межатомных полостях. Следует отметить, что в барите из Тхморского месторождения отмечаются повышенные содержания обоих углекислых компонентов:  $HCO_3^-$  и  $CO_2$ . Этот барит отличается от баритов других месторождений весьма низкой температурой декрипитации. Резкий подъ-

Таблица 7

Изменение изотопного состава серы барита по разрезам, вкрест простириания баритовой жилы

Месторождение	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$		
	Зальбанд	Центральная часть жилы	Зальбанд
Чорди (участок Гвалвана, жила 1)	+16,4	+18,5	+16,4
Чорди (участок Гвалвана, жила 2)	+18,8	+20,2	+19,0
Чорди (участок Лесора, жила Главная)	+16,5	+17,8	+16,1
Ванис-Цивцкали	+9,2	+11,6	+10,0
Гведи	+10,2	+11,6	+10,8
Хордисарское	+17,0	+19,8	—

ем кривой декрипитации тхморского барита начинается уже при  $30^\circ\text{C}$  (см. рис. 11).

В барите из других месторождений массовое растрескивание приходит на температуры  $190\text{--}200^\circ\text{C}$  (см. рис. 8). По-видимому, именно высокие содержания углекислоты в барите из Тхморского месторождения служат причиной такого интенсивного растрескивания при низкой температуре.

Изотопный состав серы баритов и сульфидов изученных месторождения представлен на рис. 7 и 12. Как видно из приведенных данных, значений  $\delta^{34}\text{S}$  для барита находятся в широком интервале (от  $+6,5$  до  $+26,0\text{‰}$ ). Однако в пределах отдельных месторождений, и особенно жил, вариации  $\delta^{34}\text{S}$  значительно уменьшаются. Можно также отметить, что бариты Кутаисской группы месторождений заметно отличаются по изотопному составу от баритов из жил Юго-Осетинского рудного района (см. рис. 7, 12). Для первых значения  $\delta^{34}\text{S}$  находятся в интервале от  $+6,5$  до  $+17,0\text{‰}$ , составляя в среднем  $+10,8\text{‰}$ , а для вторых — от  $+14,0$  до  $+26,0\text{‰}$ , составляя в среднем  $+18,5\%$ .

Несмотря на разницу значений  $\delta^{34}\text{S}$  баритов двух групп месторождений, можно отметить и некоторые общие характеристики изменения изотопного состава серы в ходе рудного процесса. На рис. 10 показано изменение изотопного состава серы в пробах барита, отобранных по разрезу симметрично-зональной жилы месторождения Чорди, в табл. 7 приведены данные подобных исследований для других месторождений. Как следует из этих данных, при переходе от зальбандов жил к центру, т.е. от относительно более раннего барита к более позднему, наблюдается закономерное увеличение значений  $\delta^{34}\text{S}$ . В пределах одного месторождения или соседних месторождений бариты, ассоциирующие с сульфидами, также имеют более высокие значения по сравнению с бессульфидными баритовыми жилами. В обеих группах месторождений сингенетические с баритами сульфиды отличаются от первых по изотопному составу серы в сторону более низких значений  $\delta^{34}\text{S}$  на  $11\text{--}13\text{‰}$ .

Отмеченные закономерности изменения изотопного состава серы в ходе рудообразования могли возникнуть при условии, когда в процессе

эволюции баритобразующего раствора происходила частичная редукция сульфатной серы. При этом образовались изотопно легкие сульфиды, а сульфаты в еще большей степени обогатились изотопом  $^{34}\text{S}$ . На изменение окислительно-восстановительных условий в процессе формирования баритовых жил в сторону нарастания восстановительных условий указывает, с одной стороны, резкое уменьшение содержания окисного железа при переходе от ранних баритов к поздним, а с другой — ассоциация более позднего барита с сульфидами.

Невысокие температуры ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) отложения сульфидов и баритов в большинстве жил и небольшие различия в значениях  $\delta^{34}\text{S}$  в сосуществующих сульфидах и сульфатах свидетельствуют об отсутствии изотопного равновесия между окисленными и восстановленными соединениями серы в рудоносном растворе. Изотопная разница в сере сульфидов и сульфатов, по-видимому, обусловлена кинетическим изотопным эффектом в процессе восстановления сульфатов. Все это не позволяет использовать в полной мере метод Х. Омото [97] для выяснения направления изменения параметров раствора в процессе рудообразования. Однако некоторые данные относительно изотопного состава суммарной серы исходного раствора некоторых месторождений получить можно.

Так, на примере баритовых жил (рис. 13) Чордского месторождения удалось показать, что поле исходного раствора лежит в области, где основная форма серы сульфатная [13]. Поэтому можно считать, что изотопный состав серы наиболее раннего сульфата-ангидрита со значениями  $\delta^{34}\text{S}$  около  $+14,0$  — из чордских баритовых жил отвечает изотопному составу серы исходного раствора. Близкие значения  $\delta^{34}\text{S}$  показывает и барит с примесью гематита.

Учитывая сходный характер изменения минеральных ассоциаций и закономерностей изменения изотопного состава серы в процессе формирования жил барита для месторождений Кутаисской и Юго-Осетинских групп, можно полагать, что баритовые жилы Кутаисской группы также образовались из растворов, содержащих сульфатную серу, но с невысокими значениями  $\delta^{34}\text{S}$ . В процессе эволюции рудообразующего раствора происходило изменение Eh раствора с развитием восстановительных условий. Восстановление сульфатной серы привело к образованию сульфидов на конечных стадиях процесса баритообразования.

Разницу в значениях  $\delta^{34}\text{S}$  изотопного состава серы барита из месторождений разных групп можно объяснить различной степенью смешения вод, несущих сульфаты разного происхождения: эвапоритов, вторичных сульфатов, образующихся при окислении сульфидов осадочных пород, сульфидов термальных и поверхностных вод. Такие смешанные сульфаты разного происхождения отмечаются в ряде минеральных источников Кавказа [48]. В баритовых месторождениях Юго-Осетинского рудного района источником сульфитной серы со значениями  $\delta^{34}\text{S}$ , близкими  $+16,0\text{‰}$ , могли быть юрские эвапориты или морская вода этого времени. В растворах, образовавших баритовые жилы Кутаисского района, доля участия морской воды значительно меньше. Значительную роль здесь могли играть поверхностные воды, существенно "облегчившие" сульфатную серу юрского моря. Разная степень смешения вод разного происхождения могла быть обусловлена локальными особенностями расположения рудовмещающих трещин разных районов и приуроченностью к различным участкам разреза порфириновой свиты байоса. Различная степень смешения природных вод в процессе формирования баритовых жил отмечается

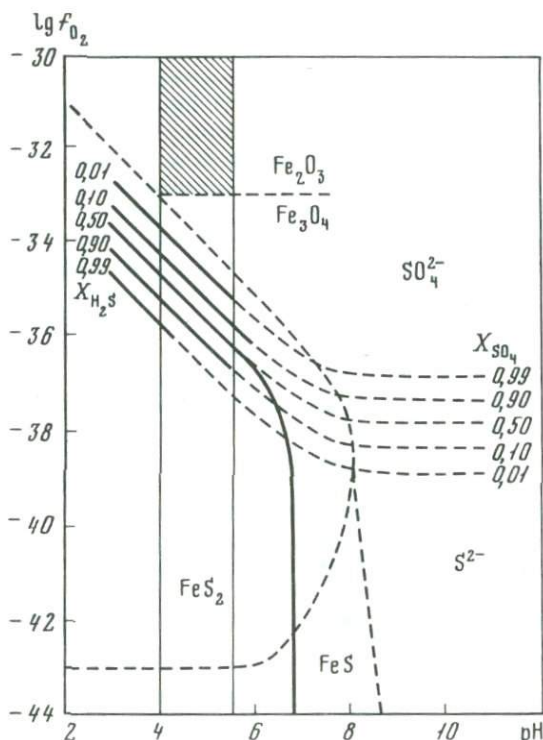


Рис. 13. Молярные доли сульфатной и сероводородной форм серы при  $250^\circ C$  и  $I=1,0$  и поля устойчивости Fe—S—O минералов при  $\Sigma S = 0,1$  моль/кг  $H_2O$  (заштрихованный участок показывает поле исходного раствора, образовавшего жилы Чорди)

не только в различных группах месторождений, но и в различных жилах в пределах одной и той же группы и даже одного месторождения. Это подтверждается данными как изотопного состава серы барита и сульфидов, так и составом жидких включений в минералах баритовых жил.

Несмотря на близкие значения  $\delta^{34}S$  барита и сульфидов в пределах одной баритоносной провинции (например, месторождений ущелья р. Цхенис-Цхали или Юго-Осетии) или одного месторождения (например, Тхмори, Чорди, Ванис-Цивцкали и др.), всегда наблюдаются некоторые различия изотопного состава серы в образцах из различных жил. Например, барит из гвалванских жил 1 и 2 имеет значения  $\delta^{34}S$  от +16,0 до +19,0‰ (жила 1) и от +18,0 до +20,5‰ (жила 2), причем в пределах одной жилы сохраняется постоянство изотопного состава на всем ее протяжении.

Разный изотопный состав серы отмечается для баритов из двух тхморских жил ( $\delta^{34}S$  от +6,5 до +7,5‰ и от +8,0 до +9,8‰) и разных жил месторождений Ванис-Цивцкали ( $\delta^{34}S$  от +10,5 до +12,0‰ и от +9,5 до +10,5‰) и т.д.

Одновременно некоторые различия отмечаются и в составе растворов включений в одних и тех же минералах из разных жил.

Специфичность состава растворов включений в первую очередь касается концентрации растворов и отношения основных компонентов кальция

и натрия. Жидкие включения в минералах из исследованных баритовых жил в основном представлены хлоридными кальций-натровыми растворами, причем кальций в большинстве случаев преобладает над натрием. Меньшее участие принадлежит гидрокарбонатным растворам.

Интересно, что из порфиритовой свиты байоса во многих пунктах выступают неуглекислые хлоридные воды, в которых в том или ином количестве присутствуют хлористые соединения щелочных земель. Приуроченность хлоркальциевых вод к порфиритовой свите байоса является основной гидрохимической особенностью этой толщи. Концентрация этих вод достигает нескольких десятков г/л и до 257 г/л [76]. В солевом составе этих вод преобладает  $\text{CaCl}_2$  (до 85–87% экв). Кроме  $\text{Na}^+$ , в водах в небольших количествах присутствуют  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ . Из анионов —  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — от 1 до 10 мг/л. В некоторых случаях содержание  $\text{CaSO}_4$  достигает 30% экв. [76]. Происхождение этих рассолов связывают с метаморфизацией морских вод юрского времени [22].

В порфиритовой свите известны также выходы термальных источников с температурой их от 22 до 85°. Минерализация этих вод от 5,0–0,6 до 60–65 г/л, состав хлоридно-сульфатный кальциево-натриевый. Они идентичны по составу растворам включений в барите и ассоциирующих с ним минералах из баритовых жил, залегающих в среднеюрских порфиритовых породах (см. табл. 3–6). Так, например, в районе развития баритовых жил (Кутаисский рудный район) скважиной была вскрыта термальная вода (меквенская скважина), имеющая состав:  $\text{M} 6,1 \text{ R } 194 \frac{\text{Cl } 42 \text{ SO}_4 \text{ 8}}{\text{Ca } 26 \text{ Na } 24}$ ;  $\text{NaCl} - 47$ ;  $\text{CaCl}_2 - 37$ ;  $\text{CaSO}_4 - 15$ ;  $\text{MgSO}_4 - 1$ . Температура этой воды — 33°С [76].

Таким образом, намечается специфичность состава всех вод, в том числе и баритобразующих растворов, приуроченных к порфиритовой свите байоса в пределах Кавказа. А именно хлоридный натрово-кальциевый состав, причем характерно преобладание кальция над натрием и весьма низкие содержания калия и магния.

По-видимому, в формировании вод, приуроченных к порфиритовой свите байоса, большая роль принадлежит составу среднеюрских вулканических образований и воды юрского моря.

### Баритовые месторождения Малого Кавказа

Для сравнения с материалом, полученным в результате изучения месторождений Грузии и расширения сведений о составе баритобразующих растворов, здесь и далее приводятся результаты исследования состава жидких включений в баритах из месторождений Малого Кавказа и Северного Кавказа, а также некоторых баритоносных провинций Средней Азии.

Наличие многочисленных баритовых и барит-полиметаллических месторождений является одной из геохимических особенностей Малого Кавказа. Баритовая минерализация, широко развитая в пределах северо-восточной части Малого Кавказа (АзССР), однотипна с баритовым оруденением Южного склона Большого Кавказа. В пределах Северо-восточной рудной области Малого Кавказа насчитывается более 300 баритовых жил. Они образуют широкую полосу, протягивающуюся с юго-востока на северо-запад согласно простираению складчатости на 100 км от Мордакертского до Шамхорского района [81].

Баритовые месторождения пространственно связаны с породами вулканогенного и вулканогенно-осадочного комплекса юры, причем отмечается постоянное присутствие среднеюрских порфириров и их туфов. В отдельных месторождениях в геологическом строении принимают участие кварцевые порфиры [81].

Месторождения приурочены либо к размытым сводам антиклинальных складок, либо к присводовым частям крыльев складок. Значительная часть баритовых жил связана с нарушениями северо-западного простирания. Некоторые жилы локализовались в зонах нарушений северо-восточного, меридионального и широтного простираний. Жилы северо-западного простирания имеют наибольшую протяженность и мощность. Они относятся к наиболее ранним, поскольку иногда наблюдается пересечение их жилами северо-восточного направления [81].

Вещественный состав жил весьма простой. Барит служит главным минералом всех баритовых месторождений. Характерны ассоциации барита с кварцем и кальцитом. Наибольшие содержания кварца и кальцита характерны для относительно более поздних жил северо-восточного простирания. Кварц обычно преобладает над кальцитом и является сквозным минералом. Образование кварца предшествовало выделению барита, происходило одновременно с последним и завершало процесс формирования баритовых жил. Сульфидное оруденение в баритовых жилах проявлено слабо [80, 81].

В жильных минералах преобладают однофазовые жидкие включения. Двухфазовые жидкие включения в барите гомогенизируются при относительно низких температурах ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ).

Нами исследовался материал двух баритовых месторождений Малого Кавказа, расположенных на территории Азербайджана — Човдарского и Башкишлагского.

#### *Човдарское месторождение*

Площадь Човдарского рудного поля около  $10 \text{ км}^2$ . Представлено серией баритовых жил. Состоит из семи участков. Район месторождения сложен кварцевыми плагиопорфирами байоса и батскими порфиритами, слагающими Човдарское антиклинальное поднятие. Вся эта толща разбита разрывными нарушениями, связанными с двумя крупными разломами северо-западного простирания.

Дорудные нарушения в большинстве имеют северо-западное простирание. Послерудные подвижки имеют северо-восточное и реже меридиональное направления.

Кроме барита, в жилах присутствуют кварц и кальцит. В небольших количествах встречается флюорит. Содержание сульфидных минералов по сравнению с месторождениями Большого Кавказа весьма незначительно.

Из сульфидов наиболее распространен галенит. Гораздо реже встречаются сфалерит и халькопирит.

#### *Башкишлагское месторождение*

Представлено серией баритовых жил. Некоторые из них имеют значительную протяженность — до  $1500 \text{ м}$ . Участок месторождения сложен юрскими вулканогенными породами: плагиоклазовыми и пироксеновыми порфиритами, кварцевыми платопорфирами, туфопесчаниками, туфобрекчиями и туфоконгломератами байосского возраста.

Таблица 8

Химический состав жидких включений в барите и кальците из Човдарского и Башкишлагского месторождений (Малый Кавказ)

Месторождение	Минерал	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		г/л	г-экв	экв.%
Човдарское жила Главная	Барит	Не обн.	—	—
		13,0	0,21	8,14
		2,6	0,04	4,65
жила 3	Кальцит	—	—	—
	Барит	Не обн.	—	—
жила 4	"	—	—	—
		20,7	0,34	10,24
		16,6	0,27	10,63
Башкишлагское	"	15,3	0,25	11,47

Таблица 8 (окончание)

Месторождение	Минерал	K <sup>+</sup>			Ca <sup>2+</sup>	
		г/л	г-экв	экв. %	г/л	
Човдарское жила Главная	Барит	0,3	0,007	1,03	4,1	
		0,4	0,010	0,39	21,2	
		0,2	0,005	0,58	7,1	
жила 3	Кальцит	0,5	0,010	0,70	10,4	
		2,2	0,055	8,09	1,8	
жила 4	"	1,7	0,044	4,49	3,9	
		0,5	0,012	0,36	23,4	
Башкишлагское	Барит	1,0	0,026	1,02	18,3	
		0,7	0,016	0,73	12,9	

В баритовых жилах, кроме барита, присутствуют кварц и кальцит. В значительно меньших количествах наблюдаются сульфидные минералы: галенит, халькопирит, сфалерит.

Полученные данные (табл. 8), характеризующие состав жидких включений в барите и кальците из човдарских жил, позволяют выделить два существенно различных типа растворов. В первом типе основные минералы из баритовых жил Човдарского месторождения и баритовых месторождений Грузии не отличаются по составу включений. Растворы включений имеют хлоридный (иногда присутствует HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) натрово-кальциевый состав. Атомные отношения Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> колеблются в пределах от 0,8 до 2,5. Общая концентрация солей в растворах включений составляет от 2,0 до 7,8 вес.%. Содержания K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup> малы — 0,2 мг/100 г минерала. В растворах присутствует F<sup>-</sup> (около 0,5 г/л).

40

Cl <sup>-</sup>			Na <sup>+</sup>		
г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%
12,1	0,34	50,00	2,9	0,13	19,12
38,6	1,08	41,86	5,1	0,22	8,53
14,0	0,39	45,32	1,7	0,07	8,13
26,7	0,73	50,00	4,3	0,20	13,7
12,2	0,34	50,00	5,7	0,25	36,76
17,6	0,49	50,00	5,8	0,25	25,50
47,1	1,32	39,76	11,0	0,48	14,46
35,4	1,00	39,37	7,7	0,33	12,99
30,0	0,84	38,53	10,0	0,43	19,72

Ca <sup>2+</sup>		Общая минерализация, г/л	Концентрация раствора, вес.%	CO <sub>2</sub> , вес.%	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> после вычета Ca <sup>2+</sup> , эквивалентного HCO <sub>3</sub>
г/л	экв. %				
0,21	30,88	19,4	1,9	6,0	—
1,06	41,09	78,3	7,8	Не опр.	1,9
0,35	40,67	25,6	2,8	"	2,3
0,52	35,60	41,9	4,2	3,8	—
0,09	13,23	21,8	2,2	Не опр.	—
0,20	20,4	29,1	2,9	"	—
1,17	35,24	102,7	10,7	"	0,9
0,91	35,83	79,1	7,9	10,8	1,0
0,64	29,36	70,8	7,1	Не опр.	0,4

Другой тип растворов включений отличается резким преобладанием натрия над кальцием (Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> < 0,5). Для этих растворов характерны повышенные концентрации калия (0,17–0,22%) и магния (0,1%), с одной стороны, а с другой — отсутствие HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и F<sup>-</sup>. Концентрация этих растворов составляет 2,0–3,0%.

Жидкие включения первого типа присутствуют в барите и кальците човдарских жил основного северо-западного простирания, второго — относительно поздних жил, имеющих северо-восточное простирание.

Жидкие включения в барите Башкишлагского месторождения по составу аналогичны первому човдарскому типу растворов включений. Отличаются они высокими концентрациями и узким диапазоном вариаций величин атомного отношения Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (0,7–1,2).

## Месторождения Северного Кавказа

Полоса полиметаллических и барит-полиметаллических месторождений протягивается вдоль северного склона Большого Кавказа на 450 км от бассейна р. Белой до горы Казбек. Западная часть барит-полиметаллического рудного пояса, которую условно можно ограничить бассейнами рек Баксан и Белой, представлена месторождениями герцинского возраста, залегающими в палеозойских и более древних породах различного состава и происхождения. В восточной части рудного пояса сосредоточены месторождения мезозойской металлогенической эпохи. Они образуют цепь вдоль крупных продольных разломов и залегают в палеозойских гранитах и юрских вулканогенно-осадочных породах [54]. Баритовое оруденение на Северном Кавказе пространственно и, как будет показано дальше, генетически связано с полиметаллическими месторождениями.

Белореченское месторождение барита. Находится на западной границе северокавказского барит-полиметаллического пояса в бассейне р. Белой. Белореченское месторождение расположено в пределах Даховской горст-антиклинали, являющейся западным выходом пород фундамента Северо-Кавказского краевого массива. Последний сложен протерозойскими и нижнепалеозойскими метаморфическими толщами, представленными средне- и верхнепалеозойскими гранитоидными. На палеозойском складчатом фундаменте залегает чехол неметаморфизованных мезозойских образований, в котором выделяют два структурных яруса: нижний, сложенный ниже- и среднеюрскими отложениями Лабино-Малкинской зоны, и верхний, включающий осадки верхней юры, мела, а также палеогена, слагающий Северо-Кавказскую моноклинал [36].

Метаморфические породы в районе месторождения представлены биотитовыми гнейсами и гранито-гнейсами, образовавшимися при метаморфизме осадочных толщ, а также серпентинитами и амфиболитами, возникшими при метаморфизме пород древнего интрузивного комплекса. Магматические породы представлены амфиболо-биотитовыми гранодиоритами и двуслюдяными гранитами, известными под названием северных гранитов. Осадочные породы представлены известняками, аргиллитами и алевролитами триаса и нижней юры.

Таблица 9

Химический состав растворов включений в минералах Белореченского месторождения

Минерал	Cl <sup>-</sup>		НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>		Сумма анионов, г-экв
	г/л	г-экв	г/л	г-экв	
Барит	46,0	1,30	15,0	0,26	1,56
"	51,0	1,44	15,0	0,26	1,70
"	71,0	2,00	25,0	0,41	2,41
"	24,5	0,67	28,0	0,46	1,13
"	37,0	1,04	23,0	0,37	1,45
Флюорит	34,0	0,99	33,5	0,55	1,54
Кальцит	64,0	1,80	25,0	0,41	2,21

В пределах Белореченского месторождения выделяют три разновозрастных типа жил: доломитовые, доломит-анкеритовые и баритовые (с кальцитом и флюоритом).

Доломитовые жилы наблюдаются лишь в виде единичных маломощных (3–5 см) прожилков. Доломит-анкеритовые жилы имеют преимущественно северо-западное простирание и падение на северо-восток под углами 60–85°С. Протяженность этих жил достигает 850 м, мощность в среднем составляет 0,5 м. Они пересекаются баритовыми жилами. Баритовые жилы имеют в большинстве случаев субмеридиональные простирания с углами падения 75–85° на северо-восток. Протяженность баритовых жил колеблется от 100 до 800 м. Мощность в среднем 0,5–1 м. В пределах Белореченского месторождения баритовые жилы наиболее многочисленны — их несколько десятков. По отношению к доломит-анкеритовому баритовое оруденение более молодое. Баритовые жилы имеют массивное, брекчиевидное и полосчатое строение. Они сложены крупнокристаллическим баритом преимущественно светло-серого цвета. Кроме барита, в жилах в заметных количествах присутствуют кварц, кальцит, флюорит, галенит, сфалерит, дисульфиды железа, халькопирит. Наиболее ранние минералы белореченских баритовых жил — кальцит и сульфидные минералы: галенит, сфалерит и халькопирит. Выделяют следующие последовательные парагенетические ассоциации в баритовых жилах: кальцит-сульфидную, барит-сульфидную, флюорит-сульфидную, барит-кальцитую [26]. Все эти ассоциации образованы в течение развития единого процесса без перерывов в рудоотложении [26]. Изотопный состав серы барита имеет значения  $\delta^{34}\text{S}$  от +20,9 до +12,7‰ (рис. 14). Значения  $\delta^{34}\text{S}$  гипогенных сульфидов варьируют от +5,2 до -5,0‰, причем сульфиды из ранней кальцит-сульфидной ассоциации имеют более высокие значения  $\delta^{34}\text{S}$ : от +3,6 до -0,1‰. Значения относительно более поздних сульфидов, наблюдаемых в парагенезисе с баритом и флюоритом, находятся в области отрицательных значений  $\delta^{34}\text{S}$ .

Для раннего барита значения  $\delta^{34}\text{S}$  находятся в пределах от +21,0 до +17,0‰. Изотопный состав серы относительно более позднего барита значительно "легче" (+16,5‰ — +12,7‰).

Жильные минералы из белореченских жил: барит, кальцит и флюорит содержат газопо-жидкие включения. Первичные — представлены двух-

	Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>		Mg <sup>2+</sup>	
	г/л	г-экв	г/л	г-экв	г/л	г-экв
	21,0	0,91	1,5	0,04	7,5	0,30
	23,0	1,00	0,8	0,02	2,5	0,10
	29,5	1,30	1,0	0,02	4,0	0,15
	9,0	0,40	0,6	0,01	4,5	0,17
	13,0	0,56	0,6	0,01	1,0	0,04
	11,0	0,47	3,8	0,10	8,2	0,34
	10,0	0,43	3,4	0,09	6,5	0,26

Таблица 9 (окончание)

Минерал	Ca <sup>2+</sup>		Сумма катионов, г-экв	Концентрация раствора, вес. %	CO <sub>2</sub> , вес. %	Mg <sup>2+</sup> /Ca <sup>2+</sup> + Na <sup>+</sup>
	г/л	г-экв				
Барит	6,2	0,31	1,56	9,7	2,0	0,33
То же	11,6	0,58	1,70	10,4	1,4	0,34
"	19,8	0,94	2,41	14,0	1,5	0,40
"	11,2	0,56	1,13	7,8	0,8	0,90
"	16,8	0,84	1,45	9,14	1,4	0,90
Флюорит	12,6	0,63	1,54	10,4	4,2	1,00
Кальцит	28,6	1,43	2,21	13,7	0,2	1,90

фазовыми жидкими включениями разнообразной формы. Вторичные включения, расположенные по трещинам, обычно жидкие однофазовые. Исследование температур гомогенизации и состава включений в минералах Белореченского месторождения проведено В.К. Кривовичевым [26].

Гомогенизация двухфазовых жидких включений в раннем барите и кальците осуществляется при 130–110°C, флюорите – 110–90°, позднем барите и кальците – при 90–70°C.

Состав жидких включений в минералах из жил Белореченского месторождения барита приведен в табл. 9. Из данных таблицы видно, что основными компонентами растворов включений являются Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>. Кроме этих главных составляющих в растворах включений обнаружены HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>. Содержания Mg<sup>2+</sup> значительны – до 0,8%, а концентрации K<sup>+</sup> весьма низки в растворах включений в барите (до 0,15%), но повышаются у флюорита и кальцита (до 0,4%). Содержания F<sup>-</sup> находятся в интервале от тысячных до 0,05%. Концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> достаточно высоки – до 3,0%, причем HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> обнаружен во всех проанализированных пробах. Содержание CO<sub>2</sub> находится в пределах от 0,7 до 2,0 вес.% в барите, ~ 1–2% в кальците и ~ 4,0% – во флюорите. Общая концентрация солей в растворах включений значительна – до 14,0 вес.%.

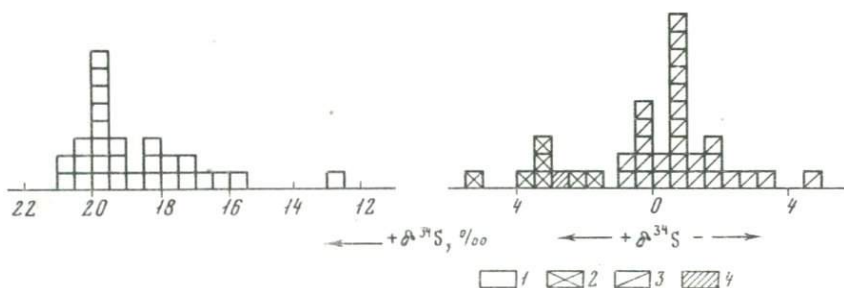


Рис. 14. Гистограмма изотопного состава серы барита и сульфидов из Белореченского баритового месторождения

1 – барит; 2 – сфалерит; 3 – галенит; 4 – халькопирит

## Месторождения Джаланкол и Индыш

Эти месторождения расположены в пределах Эльбрусского рудного поля (верховья р. Кубани) и находятся друг от друга на расстоянии 4–5 км. Представлены баритовыми жилами, залегающими в метаморфических сланцах нижнего палеозоя (хасаутская свита). Последние участвуют в строении нижнего структурного яруса района, прорванного интрузивными телами различного возраста и состава [9].

Верхний структурный ярус сложен отложениями юры и частично мела. Мезозойские осадочные образования прорваны серией изверженных пород: гранитоидами, кератофирами, порфиритами и андезито-дацитами. Поскольку в настоящее время месторождения Джаланкол и Индыш малодоступны для изучения, их описание дается по работам В.А. Франк-Каменецкого [62, 64]. Выходы баритовых жил приурочены к зонам тектонических нарушений и сопровождаются брекчированными участками, состоящими из обломков сланца, сцементированных карбонатами преимущественно анкеритового состава. Баритовые жилы довольно однородны по составу. Они сложены белым крупнокристаллическим баритом, содержащим мелкие включения кварца, сульфидов и карбонатов. Для баритовых жил характерно зональное строение. Центральная часть жилы сложена крупнопластинчатым баритом, зальбанды — карбонатами анкерит-сидеритового состава. Мощность жил изменяется в пределах 0,1–1 м. В приконтактных зонах, как в жиле, так и во вмещающих породах, наблюдались пустоты, заполненные серой или белой глинистой массой с погруженными в нее крупными кристаллами барита. Изучение взаимоотношений между жильным баритом и кристаллами барита в пустотах позволило установить, что кристаллизация основной части барита в жилах протекала в пределах одной генерации. При этом В.А. Франк-Каменецким выделены три зарождения этой генерации, отличающиеся по морфологическим и генетическим признакам, но образовавшимся в пределах одного непрерывного процесса отложения вещества. Кристаллы барита обычно трещиноваты, чаще всего они молочно-белого цвета. В отдельных пустотах встречаются прозрачные таблитчатые кристаллы оптического барита. Иногда они окрашены в желтый цвет. Размеры кристаллов оптического барита колеблются от долей сантиметра до 40 см вдоль оси наибольшего развития — [010]. В поверхностных зонах кристаллов барита часто присутствуют включения сульфидов — халькопирита, сфалерита и галенита, которые расположены параллельно граням роста кристаллов барита. В результате исследования, проведенного В.А. Франк-Каменецким, установлены строго определенные законы ориентировки вростков халькопирита и барита, объясненные с точки зрения эпитаксии<sup>1</sup>, что доказывает выделение халькопирита на завершающем этапе роста кристаллов барита [64, 65]. Изотопный состав серы барита из Джаланкольского месторождения имеет значения  $\delta^{34}\text{S}$  от +17,5 до +20,5‰, Индышского (~ +14,5‰). Следует отметить, что значения  $\delta^{34}\text{S}$  проб барита, отобранных с поверхности разных граней одного и того же относительно крупного (9 см по 010) прозрачного кристалла барита, различаются в пределах от +18,0 до +20,5‰. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  халькопирита, сингенетичного с баритом (наблюдается в виде включений в кристаллах барита), варьируют от -2,1 до -2,7‰. По изотопному составу серы этот халькопирит аналогичен

<sup>1</sup> Эпитаксия — абсорбция зародышей других минералов на поверхности растущего кристалла [77].

чен халькопириту из жил Эльбрусского полиметаллического месторождения ( $\delta^{34}\text{S}$  от  $-1,4$  до  $-6,4^\circ/\text{‰}$ ).

Бариты из жил Эльбрусского (участок Даут,  $\delta^{34}\text{S}$  барита около  $+15,0^\circ/\text{‰}$ ), Джаланкольского и Индышского месторождений также схожи по изотопному составу серы.

В прозрачных и непрозрачных кристаллах барита этих месторождений наблюдаются газопо-жидкие включения. Температура гомогенизации первичных двухфазовых жидких включений в прозрачных кристаллах джаланкольского барита —  $80-60^\circ\text{C}$ . В кристаллах барита из баритовых жил участка Даут В.Б. Наумовым были обнаружены трехфазовые включения с углекислотой, а также газовые включения  $\text{CO}_2$ . Гомогенизация трехфазовых включений с жидкой углекислотой осуществляется при  $23,9^\circ\text{C}$ . Двухфазовые включения гомогенизируются при  $95-65^\circ\text{C}$  в жидкую фазу. Присутствие в барите трехфазовых включений наряду с двухфазовыми позволило В.Б. Наумову провести примерную оценку давления, которое оказалось равным 250 ат.

Состав включений в барите из баритовых месторождений Эльбрусского рудного поля представлен в табл. 10. Основное отличие заключается в низком отношении  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  ( $\sim 0,1$ ).

#### Месторождение Кизилчук

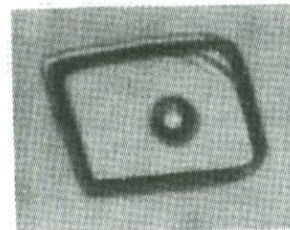
Находится приблизительно в 30 км от Эльбрусского месторождения на запад. Представлено серией баритовых жил, залегающих в диабазовых палеозоя. Жилы сложены баритом и кальцитом. В небольших количествах

Таблица 10

Химический состав жидких включений в барите и ассоциирующих с ним минералов из месторождений Северного Кавказа

Месторождение	Минерал	$\text{Cl}^-$		
		г/л	г-экв	экв. %
Джаланкол	Барит	66,6	1,87	45,98
Индыш, жила 2	"	64,0	1,80	45,00
То же	"	46,6	1,31	50,0
"	"	46,1	1,30	46,42
"	"	45,5	1,28	47,70
"	Кальцит	28,1	0,79	44,40
Кизилчук, жила 7	Барит	22,6	0,63	44,10
То же	"	30,0	0,84	50,40
"	Кальцит	28,7	0,79	47,10
занорышевая камера	Барит	50,0	1,40	46,35
Эгидское	"	13,8	0,39	42,00
То же	Кальцит	31,0	0,87	34,50
Левобережная	Барит	31,9	0,90	50,00
Кионская баритовая жила	"	20,0	0,59	46,09
	Галенит	17,6	0,50	48,07

Рис. 15. Двухфазовое включение в кальците из друзовой камеры (месторождение Кизилчук).  $T_{\text{гом}} = 140^\circ\text{C}$ . Увел. 400



вах присутствует кварц. Сульфиды встречаются в очень небольших количествах. Карбонат анкеритового состава образует оторочку мощностью 1–3 см в контакте баритовой жилы с вмещающей породой. Содержание кальцита в жилах высокое. Кальцит в основной массе имеет анкеритовый состав. В краевых частях баритовых жил и во вмещающих породах, прилегающих к жиле, наблюдаются пустоты (занорыши), выполненные баритом, карбонатом и кварцем. Минералы в пустотах представлены хорошо оформленными часто прозрачными кристаллами. Температура гомогенизации первичных двухфазовых включений в прозрачном кальците из занорыша  $140-110^\circ\text{C}$  (рис. 15), в барите  $105-80^\circ\text{C}$ . Кварц развит в контакте с вмещающей породой и по времени образования наиболее ранний. Изотопный состав барита из кизилчукских баритовых жил соответствует значениям  $\delta^{34}\text{S}$  от  $+12,0$  до  $+13,8^\circ/\text{‰}$ , халькопирита —  $(-6,8^\circ/\text{‰})$ .

Близкий изотопный состав серы имеет барит из Архызской баритовой жилы, расположенной примерно в 20 км от Кизилчукских жил —

	$\text{HCO}_3^-$			$\text{Na}^+$		
	г/л	г-экв	экв. %	г/л	г-экв	экв. %
	10,0	0,16	3,94	34,6	1,50	36,90
	12,0	0,20	5,00	36,8	1,60	40,00
	Не обн.	Не обн.	—	10,7	0,46	17,91
	6,1	0,10	3,57	12,1	0,53	18,93
	4,5	0,07	2,59	13,0	0,56	20,74
	6,2	0,10	5,61	5,5	0,24	13,50
	5,3	0,09	6,09	8,3	0,36	25,20
	Не обн.	Не обн.	—	10,5	0,45	27,00
	3,1	0,05	2,98	8,4	0,36	21,40
	7,1	0,11	3,64	17,0	0,74	24,50
	4,7	0,07	8,00	5,4	0,28	25,30
	23,9	0,39	15,5	9,0	0,40	15,86
	Не обн.	Не обн.	—	16,2	0,70	32,00
	3,0	0,05	3,97	6,9	0,30	21,43
	1,5	0,02	1,93	5,8	0,25	23,60

Таблица 10 (окончание)

Месторождение	Минерал	K <sup>+</sup>			
		г/л	г-экв	экв. %	г/л
Джаланкол	Барит	10,3	0,26	6,39	5,4
Индыш, жила 2	"	2,4	0,06	1,50	6,8
То же	"	7,8	0,20	7,79	13,0
"	"	1,4	0,03	1,07	16,8
"	"	0,6	0,01	0,37	15,6
Кизилчук, жила 7	Кальцит	0,6	0,02	0,09	121,6
То же	Барит	0,8	0,02	1,47	6,4
"	"	1,7	0,04	2,40	7,0
Кальцит	"	2,4	0,06	3,58	8,4
занорышевская камера	Барит	2,5	0,06	1,99	14,2
Згидское	"	3,2	0,08	8,62	3,0
То же	Кальцит	0,7	0,02	0,79	16,8
Левобережная	Барит	2,2	0,05	2,00	6,7
Кионская баритовая жила	"	3,9	0,10	7,14	6,0
Галенит	"	2,0	0,05	4,70	4,7

+12,0‰, галенит из Архызской жилы имеет значения  $\delta^{34}\text{S}$  -2,0 - (-3,5‰).

Водные вытяжки из кизилчукского барита и состав растворов включений приведены в табл. 10. Исследование этого материала подтверждает вывод, полученный для закавказских месторождений, — химический состав жидких включений в барите и кальците из одной и той же жилы примерно одинаков. Образцы барита и кальцита из разных жил несколько различаются по составу жидких включений. Эти различия отмечаются в соотношениях основных компонентов и концентрациях растворов включений. Так, например, концентрация растворов включений в барите из жилы 2 находится в пределах ~ 6,0—8,0%, из жилы 7 ~ 4,0—5,0%, из занорыша ~ 9,5%, а соотношение  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$  составляет: 0,7—0,8 (жила 2), 0,38—0,44 (жила 7), 0,5 (занорыш).

#### Месторождения Згид и Левобережное

Эти месторождения находятся в пределах Садонского рудного района, расположенного в бассейне р. Ардон. В геологическом строении района участвуют кристаллические сланцы докембрия — нижнего палеозоя, граниты палеозоя, вулканогенные и песчано-глинистые образования нижней и средней юры и четвертичные отложения [2, 25].

Многочисленные полиметаллические месторождения и рудопроявления контролируются дорудным Садоно-Унальским разломом, причем рудо-вмещающими служат относительно более мелкие нарушения, оперяющие этот разлом [25, 45].

Свинцово-цинковые месторождения Садонского рудного поля приурочены к различным по возрасту и составу породам. Несмотря на близкие

Ca <sup>2+</sup>		Концентрация раствора, вес. %	CO <sub>2</sub> , вес. %	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> после вычета Ca <sup>2+</sup> , эквивалентного HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
г-экв	экв. %				
0,27	6,62	12,7	15,0	0,07	0,03
0,34	8,50	12,2	5,6	0,10	0,04
0,65	25,30	7,8	Не опр.	0,50	—
0,84	30,00	8,3	5,0	0,75	0,66
0,78	28,88	7,9	7,4	0,70	0,60
0,63	35,40	5,3	Не опр.	1,21	1,00
0,32	22,40	4,3	8,2	0,42	0,30
0,35	21,00	4,9	Не опр.	0,35	—
0,42	25,00	5,1	"	0,50	0,42
0,71	23,50	9,4	"	0,44	0,37
0,15	16,16	3,1	15,0	0,24	0,13
0,84	33,30	8,1	Не опр.	1,00	0,56
0,33	16,00	6,4	12,0	0,22	—
0,30	21,33	4,0	10,0	0,37	0,30
0,23	21,70	3,6	Не опр.	0,38	0,35

условия формирования рудных тел и сходный вещественный состав руд, тем не менее наблюдаются некоторые различия в структурных условиях локализации на отдельных месторождениях [45].

Большинство месторождений района залегают в палеозойских гранитах. Иногда рудные зоны, залегающие в гранитах, переходят в вышележащие юрские альбитофиры. Гораздо реже наблюдается приуроченность полиметаллического оруденения к древним кристаллическим сланцам и юрской песчано-глинистой толще.

Основными минералами садонских полиметаллических месторождений служат сфалерит, галенит, пирит, пирротин. Реже присутствуют арсенопирит и халькопирит. Жильные минералы представлены кварцем и карбонатами, на некоторых месторождениях встречается барит. Барит в пределах полиметаллических месторождений образует мономинеральные или в ассоциации с карбонатом жилы небольшой мощности (до 10—15 см), а также встречается в рудных зонах в парагенезисе с наиболее поздними сульфидными минералами и карбонатом.

Исследования изотопного состава серы сульфидов и барита, из различных месторождений Садонского района, проведенные В.А. Гриненко, Г.Д. Загряжской и Н.Е. Учайейшвили показали, что изотопный состав серы сульфидов различных месторождений отличается весьма большим сходством (значения  $\delta^{34}\text{S}$  варьируют в пределах от +7,5 до -2,3‰). Такая однородность изотопного состава серы сульфидов в пределах крупного рудного района свидетельствует об едином источнике серы полиметаллического оруденения. В результате исследований изотопного состава серы сульфидов была установлена тенденция облегчения изотопного состава серы сульфидов от относительно более ранних к поздним. Эту закономерность можно объяснить развитием окислительных условий,

в результате которых образующаяся сульфатная часть рудоносного раствора, сконцентрировав тяжелую серу, вызвала изменение в изотопном составе более поздних сульфидов [11, 12].

По изотопному составу серы сульфидных минералов установлены две основные стадии для полиметаллических руд. Образование барита происходило в конечную (третью) стадию формирования полиметаллических месторождений [11].

Барит из садонских месторождений имеет значения  $\delta^{34}\text{S}$  от +21,3 до +14,0‰. С ним ассоциируют самые "легкие" сульфиды. Например, значения  $\delta^{34}\text{S}$  галенита, ассоциирующего с баритом, составляют +0,2‰ — (+0,6‰).

**Згидское месторождение.** Представлено двумя основными рудными зонами, имеющими жильное строение: Верхне-Згидской и Нижне-Згидской. Ведущая роль принадлежит Главной Верхне-Згидской жиле, которая прослеживается по простираению почти на 2000 м. В геологическом строении месторождения участвуют палеозойские граниты и гранодиориты, нижнеюрские альбитофиры и порфириды с горизонтом базальных конгломератов в основании и песчано-глинистые сланцы средней юры. Рудные жилы, залегающие преимущественно в гранитоидных породах, продолжают в альбитофирах, но проникая в глинистые сланцы они выклиниваются.

Главные рудные минералы — галенит, сфалерит и пирит. В подчиненных количествах присутствуют пирротин, халькопирит, магнетит и др. Жильные минералы представлены кварцем, манганосидеритом, кальцитом, реже баритом. Барит наблюдается чаще в рудных зонах верхних горизонтов, залегающих в юрских альбитофирах. В пределах Верхне-Згидской рудной зоны, как на верхних горизонтах месторождения (0-й горизонт), так и на нижних (8-й горизонт), наблюдаются друзовые полости с крупными кристаллами кальцита и барита. Кальцит среднезернистый, выполняет краевые части полости. Центральная часть сложена крупнокристаллическим кальцитом, на котором нарастают прозрачные таблитчатые кристаллы барита. Кристаллы барита хорошей сохранности, размеры самых крупных из них достигают 40 см. На поверхности барита и кальцита наблюдаются присыпки халькопирита, а также относительно крупные (до 2 см) кристаллы галенита и сфалерита. Халькопирит также наблюдается в виде микро- и макровключений в барите и кальците. В кристаллах барита вроски халькопирита ориентированы определенным образом и приурочены к относительно более поздним граням роста кристаллов барита, точно так же, как и в Джаланкольском месторождении. Величина  $\delta^{34}\text{S}$  этого халькопирита находится в интервале +4,0 — (+3,0‰), что отвечает значениям  $\delta^{34}\text{S}$  халькопирита продуктивной кварц-галенитовой стадии, широко проявленной на Згидском месторождении [11]. К самому позднему минералу этой ассоциации с баритом относится галенит с величиной  $\delta^{34}\text{S}$  — (+0,6‰) — (+0,2‰). Баритсодержащие полости пространственно приурочены к участкам месторождения, вмещающим богатые кварц-галенитовые руды второй стадии. Обычно они образуются в местах пересечения кварц-галенитовых прожилков или рудных зон поздними карбонатными жилами. Гомогенизация двухфазовых включений в кварце и светлом сфалерите этой стадии осуществляется в интервале 195° — 170°C. В кварце наблюдаются трехфазовые включения с жидкой углекислотой, гомогенизирующиеся в жидкую фазу при 28,5 — 24,0°C и в газовую фазу при 30°C. Величина

$\delta^{34}\text{S}$  барита из друзовых пустот находится в пределах от +21,9 до +15,9‰, причем наиболее высокие значения принадлежат самым ранним зонам роста кристаллов [11]. В кристаллах барита и кальцита наблюдаются однофазовые и двухфазовые жидкие включения. Последние гомогенизируются при одинаковых для кальцита и барита температурах: 92–76°C (0-й горизонт, 2100 м), 110–90°C (8-й горизонт, 1500 м).

Несколько выше Верхне-Згидской жилы по гипсометрическим отметкам в районе Кионского перевала в нижнеюрских альбитофирах наблюдается выход баритовой жилы. Барит крупно- и среднекристаллический, белый и бледно-розовый. Наблюдаются мелкие (до 2–3 см) таблитчатые кристаллы барита. Изотопный состав серы барита из кионской жилы идентичен згидскому: +15,0–(+14,0‰). Ассоциирующийся с баритом галенит имеет серу, величина  $\delta^{34}\text{S}$  которой равна +0,2‰. В барите наблюдаются многочисленные очень мелкие (0,001 мм) однофазовые и двухфазовые жидкие включения. Гомогенизация двухфазовых включений осуществляется при невысоких температурах (62–40°C).

Как в прозрачных кристаллах барита из Згидского месторождения, так и в кристаллах барита из жилы Кионского перевала обнаружены высокие содержания  $\text{CO}_2$  (до 20 мг/100, барита). Если отнести всю углекислоту к растворам включений, то ее концентрация окажется равной 15%. Поскольку в водных вытяжках из этого барита присутствует  $\text{HCO}_3^-$ , то можно предположить присутствие субмикроскопических включений карбонатов или бикарбонатов в кристаллах барита, которые при нагревании разлагаются с выделением углекислоты. Однако содержания  $\text{HCO}_3^-$  (~ 1 мг/100 г барита) невелики по сравнению с  $\text{CO}_2$ , поэтому такое объяснение мало вероятно. Присутствие органического вещества в минерале, разлагающегося при нагревании, также может привести к завышению содержания  $\text{CO}_2$ , но, с другой стороны, трудно предположить, что в оптических кристаллах барита его больше, чем в непрозрачном материале. Все это дает основание предположить, что по крайней мере часть  $\text{CO}_2$  связана с решеткой барита, о чем уже говорилось выше.

Тем не менее можно полагать, что концентрации  $\text{CO}_2$  в жидких включениях згидского барита были достаточно высокими, поскольку, во-первых, высокие концентрации  $\text{CO}_2$  постоянно присутствуют в прозрачных кристаллах барита и, во-вторых, включения с жидкой углекислотой обнаружены в кварце из рудных зон, в которых встречаются друзовые камеры с баритом. Генетическая связь барита и кварца подтверждается идентичностью изотопного состава серы халькопирита, ассоциирующего с этими минералами.

Концентрации жидких включений в згидском барите и ассоциирующих с ним кальците и галените 3,0–8,0%. Отношения  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^++\text{K}^+$  в этих растворах невысоки и находятся в пределах от 0,2 до 0,4, причем содержания калия значительны: отношение  $\text{K}^+/\text{Na}^+$  составляет ~ 0,3 (см. табл. 10).

**Месторождение Левобережное.** Прожилкововкрапленое полиметаллическое оруденение локализуется в домерских песчанисто-алевролитовых отложениях ( $I_1$ ). Промышленная зона месторождения представлена брекчированными, раздробленными песчаниками интенсивно окварцованными, карбонатизированными и хлоритизированными. Основные рудные минералы — пирит, сфалерит, галенит и халькопирит. Жильные

минералы представлены кварцем, карбонатами, баритом. Барит образует небольшой мощности жилы или линзы, прослеживающиеся в рудных зонах. В барите наблюдаются однофазовые и двухфазовые жидкие включения. Температура гомогенизации двухфазовых жидких включений находится в пределах от 110 до 90°С. Концентрация растворов включений в барите 7% (см. табл. 10). Щелочные элементы жидких включений в барите преобладают над кальцитом ( $Ca^{2+}/Na^{+}+K^{+} = 0,22$ ). В растворах включений присутствует  $Mg^{2+}$  (0,1%). Изотопный состав серы барита из Левобережного месторождения отвечает значениям  $\delta^{34}S$  от +18,0 до +21,5‰. Этот барит по изотопному составу и составу жидких включений идентичен бариту Згидского месторождения.

### Некоторые особенности формирования барит-полиметаллических месторождений Северного Кавказа

Сравнение изотопного состава серы сульфидов и барита и состава включений в минералах из барит-полиметаллических месторождений Северного Кавказа показало четкие различия между разными рудными районами. С другой стороны, для месторождений, расположенных в пределах одного района, установлено сходство этих составов. Так, все полиметаллические месторождения Садонского района, относимые к мезозойской металлогенической эпохе [54], по изотопному составу серы сульфидных минералов идентичны. Значения  $\delta^{34}S$  сульфидов находятся в интервале +7,0—(-2,3‰). Бариты из этих месторождений отличаются одинаковым составом растворов включений и изотопным составом серы, отвечающим  $\delta^{34}S$  от +21,5 до +14,0‰. Полиметаллические месторождения Эльбрусского рудного поля относительно более древние, их относят к поздней стадии герцинской эпохи [54]. Сульфиды из этих месторождений характеризуются более низкими значениями  $\delta^{34}S$ , которые находятся в пределах от -1,9 до -7,7‰.

Изотопный состав серы барита из Эльбрусских месторождений находится в интервале значений  $\delta^{34}S$  от +20,5 до +14,5‰. По составу включений бариты Эльбрусского района отличаются самыми низкими отношениями  $Ca^{2+}/Na^{+}+K^{+}$ .

Несмотря на четкое отличие двух разновозрастных групп месторождений (Садонской и Эльбрусской) по изотопному составу серы сульфидов, в особенностях формирования этих месторождений много сходства. Как для древнего палеозойского оруденения Эльбрусского района, так и для более молодого Садонского, установлена общая закономерность: облегчение изотопного состава серы сульфидов в процессе рудоотложения. Накопление легкого изотопа  $^{32}S$  в рудообразующем растворе от ранних стадий к более поздним согласуется с предположением об увеличении окислительного потенциала в ходе рудообразования, т.е. о наличии в начальном гидротермальном растворе сульфидной серы, часть которой окислилась до сульфатной [8, 10—12]. Поскольку процесс окисления начался уже в начальный период рудообразования, можно полагать, что образование сульфат-иона происходило уже на ранних стадиях формирования рудных тел. Отсутствие сульфатов в рудах относительно высокотемпературных ранних стадий можно объяснить, как это будет показано ниже в главе III, существованием промежуточной ангидритовой стадии, не сохранившейся до конца процесса формирования месторождений.

На конечных стадиях формирования полиметаллических месторождений как Садонских, так и Эльбрусских образуется барит. Генетическая связь барита с полиметаллическим оруденением подтверждается сходством изотопного состава серы сульфидов, ассоциирующих с баритом, и свинцово-цинковой руды.

Барит наблюдается в рудных зонах Pb—Zn месторождений Эльбрусского и Садонского районов, а также образует баритовые жилы в пределах этих районов. По изотопному составу серы сульфидов и барита из баритовых жил и идентичности состава жидких включений в минералах из жил и полиметаллических месторождений устанавливается их генетическая связь.

Особо следует отметить образование прозрачных таблитчатых кристаллов барита с вростками халькопирита и очень высокими содержаниями  $\text{CO}_2$  на Садонских и Эльбрусских месторождениях, что также свидетельствует о близких условиях формирования месторождений этих разных районов. Изучение друзовых камер с баритом на Згидском месторождении, проведенное авторами, показало, что они образуются в местах пересечения карбонатных жил с кварц-сульфидными прожилками. Это позволяет предположить, что образование барита могло произойти в результате взаимодействия двух растворов: рудообразующего раствора, содержащего  $\text{SO}_4^{2-}$ , который образовался в результате окисления сульфидной серы и хлоридно-карбонатных растворов, содержащих  $\text{Ba}^{2+}$ . Последний извлекался из вмещающих пород, главным образом из полевых шпатов гранитоидных пород [66].

Для баритовых жил, пространственно и генетически связанных с полиметаллическими месторождениями, также устанавливается "облегчение" изотопного состава серы барита от начальных стадий к более поздним. Такая же закономерность наблюдается и на Белореченском месторождении барита. Можно предположить, что в пределах Северо-Кавказского барит-полиметаллического пояса баритовое оруденение, в том числе и отдельные баритовые месторождения, генетически связаны с полиметаллическими рудами. Образование сульфатных растворов произошло в результате окисления сульфидной серы рудообразующего раствора или воздействия более поздних растворов на уже сформированные руды. Формирование более поздних баритовых месторождений также сопровождалось развитием окислительной обстановки. Таким образом, последняя особенность служит еще одним аргументом связи баритового и полиметаллического оруденений. На Северном Кавказе баритовые проявления могут быть использованы как поисковый признак на полиметаллические руды.

#### МЕСТОРОЖДЕНИЯ СРЕДНЕЙ АЗИИ

В настоящем разделе приводятся данные исследований состава жидких включений в баритах из некоторых среднеазиатских месторождений.

**Месторождение Такоб.** Флюоритовое месторождение Такоб расположено в Центральной части Южного склона Гиссарского хребта. Оруденение представлено серией линзообразных жильных тел, залегающих в порфиридных биотитовых гранитах верхнекарбонového магматического комплекса. Исследование включений в минералах Такобского месторождения было проведено А.М. Рахмановым и Д.Н. Хитаровым [50]. Наиболее распространенные минералы жильных тел — флюорит, кварц, кальцит, барит, галенит, сфалерит. В подчиненных количествах присутствуют

Таблица 11

Химический состав жидких включений в барите из месторождений Кара-Мазара и Гиссарского хребта

Месторождение	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			Cl <sup>-</sup>		
	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%
Такоб (Гиссар)	Сл.	—	—	29,30	0,82	50,00
Замбарак (Кара-Мазар)	5,25	0,08	2,02	67,50	1,90	47,98
Боритовая Горка (Кара-Мазар)	4,42	0,07	4,22	27,10	0,76	45,78
То же	17,36	0,28	9,21	44,00	1,24	40,78
"	4,50	0,07	4,67	24,37	0,68	45,34

Таблица 11 (окончание)

Месторождение	Ca <sup>2+</sup>	CO <sub>2</sub> , вес.%	Концентрация раствора, %	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> после вычета Ca <sup>2+</sup> , эквивалентного HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	экв.%				
Такоб (Гиссар)	33,53	3,9	4,7	1,00	—
Замбарак (Кара-Мазар)	12,37	11,2	11,9	0,11	0,10
Боритовая Горка (Кара-Мазар)	1,20	18,5	5,4	0,02	—
То же	26,31	42,6	10,2	0,55	0,35
"	9,38	не опр.	5,3	0,11	0,05

халькопирит, пирит, арсенопирит, бурнонит и др. Установлены 7 стадий минерализации: 1) карбонат-флюоритовая, 2) флюорит-сульфидная, 3) кремнеземная, 4) кварц-галенит-сфалерит-флюоритовая, 5) карбонатная, 6) флюорит-кальцит-полиметаллическая, 7) баритовая.

В минералах наблюдаются двухфазовые и однофазовые жидкие включения. Гомогенизация первичных двухфазовых включений осуществляется в интервале от 320 до 80°C. В барите двухфазовые включения гомогенизируются при 117–80°C. В составе растворов включений по данным анализов водных вытяжек, проведенных А.М. Рахмановым и Д.И. Хитаровым [50], установлены HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>. Спектральным анализом в сухих остатках упаривания водных вытяжек обнаружены: Ni, Mo, Cr, Ag, Zn, Pb, Sr, Cu, Ba, Ti, Mg, Mn, Fe, Al. Общая концентрация солей в растворах включений по данным анализа включений и криометрических исследований, проведенных авторами работы [50], находится в пределах от 5 до 17%, причем следует отметить хорошую сходимость результатов оценки концентрации, полученных разными методами.

	Na <sup>+</sup>			K <sup>+</sup>			Ca <sup>2+</sup>	
	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв
	5,87	0,25	15,24	1,10	0,02	1,22	11,00	0,55
	31,05	1,35	34,09	5,55	0,14	3,54	9,80	0,49
	14,52	0,63	37,95	7,36	0,18	10,84	0,40	0,02
	5,90	0,25	8,22	18,57	0,47	15,46	16,00	0,80
	3,50	0,15	10,00	18,12	0,46	30,67	2,80	0,14

Основные компоненты жидких включений в барите — Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>2+</sup> (табл. 11). Отношение Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> ~ 1,0. Содержание калия в растворах включений незначительно. Концентрация растворов включений в барите ~ 5%. Необходимо отметить, что такие же значения концентрации растворов жидких включений в барите были получены А.М. Рахмановым методом криометрии.

**Замбаракское месторождение.** Полиметаллическое жильное месторождение. Расположено в пределах Восточного Кара-Мазара. Локализуется в толще эффузивных палеозойских пород преимущественно кислого состава (кварцевые порфиры, сферолит-порфиры, фельзит-порфиры и пирокластиты того же состава) [31]. Главные рудные минералы — галенит, сфалерит, пирит. В меньшей степени распространены халькопирит и блеклая руда. Из жильных минералов в рудах присутствуют кварц, карбонаты, хлорит, барит.

На Замбаракском месторождении установлено интенсивное изменение эффузивных пород, вмещающих полиметаллическое оруденение. В зонах околожильного изменения породы полностью изменена и превращена в березит (кварц-серицитовая порода) [31]. Процесс интенсивного метасоматического изменения породы сопровождается выносом натрия, калия, бария и стронция [31]. Б.И. Малышевым проведено исследование температур декрипитации основных рудных и жильных минералов Замбаракского месторождения [39]. Массовое растрескивание барита началось при температуре ~ 210°C.

В жидких включениях, заключенных в барите, обнаружены Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Растворы включений характеризуются весьма высокими содержаниями калия — до 18% (табл. 11), причем концентрации Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> в жидких включениях находятся в обратной зависимости. Концентрации Ca<sup>2+</sup> в растворах по сравнению с щелочными катионами невысоки, отношение Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> ~ 0,1. В водных вытяжках из Замбаракского барита отмечается постоянное присутствие HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а при кондуктометрическом определении CO<sub>2</sub> в образцах барита обнаруживаются высокие концентрации углекислоты во включениях (до 18%). Вероятным источником таких высоких содержаний углекислоты может служить органическое вещество, попавшее в барит в процессе его образования. Общая

Таблица 12

## Химический состав растворов включений в барите из месторождений Копет-Дага

Месторождение	НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>			Сl <sup>-</sup>		
	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%
Арпаклен	Сл.	—	—	19,3	0,54	50,00
	5,3	0,08	2,78	48,5	1,36	47,23
	1,9	0,03	1,21	42,9	1,21	48,79
	Сл.	—	—	59,0	1,66	50,00
Беглер	9,1	0,15	7,08	33,3	0,93	43,91
	Сл.	—	—	50,1	1,40	50,00
	"	—	—	56,8	1,60	50,00
Кумыш-Таш	Не обн.	—	—	53,2	1,50	50,00
Елы-Су	4,9	0,08	6,06	20,9	0,58	43,94
	4,6	0,07	8,14	12,9	0,36	41,86

Таблица 12 (окончание)

Месторождение	Са <sup>2+</sup>			Mg <sup>2+</sup>
	г/л	г-экв	экв.%	г/л
Арпаклен	4,2	0,21	19,44	1,2
	7,9	0,40	12,00	Не опр.
	6,8	0,34	16,25	1,2
	6,0	0,30	7,70	1,3
Беглер	5,3	0,26	12,70	1,1
	6,0	0,30	10,71	1,1
	6,0	0,30	9,37	1,5
Кумыш-Таш	8,2	0,41	13,03	Не опр.
Елы-Су	2,4	0,12	8,00	"
	2,6	0,13	18,22	"

концентрация солей в растворах включений, законсервированных в барите, находится в пределах от 5,0 до 12% (см. табл. 11).

Месторождения Копет-Дага. В западной части горной системы Копет-Даг (Туркменская ССР) насчитывают несколько баритовых и барит-витеритовых месторождений. Месторождения представлены гидротермальными жилами, залегающими в глинисто-песчанистой толще верхнего отдела нижнего мела. Барит-витеритовые месторождения приурочены к самым верхним свитам альбских отложений [52, 53]. Главные минералы баритовых жил — барит, кальцит и витерит. Витерит на ряде месторождений присутствует в промышленных количествах. Минералогические исследования баритовых месторождений Копет-Дага были проведены

	Na <sup>+</sup>			K <sup>+</sup>		
	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%
	7,3	0,32	29,63	0,5	0,01	0,93
	18,4	0,80	24,00	1,0	0,03	0,90
	17,9	0,78	31,45	1,0	0,02	0,80
	29,5	1,3	33,67	2,4	0,06	1,55
	13,5	0,58	27,39	0,8	0,02	0,94
	21,5	0,93	33,21	1,3	0,03	1,07
	25,0	1,08	33,75	1,5	0,04	1,25
	17,8	0,77	24,48	1,0	0,02	0,63
	5,3	0,23	17,42	0,5	0,01	0,76
	4,9	0,21	24,42	0,3	0,01	1,16

	Al <sup>3+</sup>			CO <sub>2</sub> вес. %	Концентрация раствора %	Са <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>
	г/л	г-экв	экв. %			
	Не опр.	—	—	3,2	3,2	0,32
	6,5	0,23	7,20	0,8	8,8	0,25
	2,3	0,08	1,50	1,6	7,6	0,21
	7,4	0,27	7,00	Не опр.	10,5	0,11
	6,1	0,22	10,00	3,7	6,9	0,22
	3,5	0,13	4,64	Не опр.	8,3	0,16
	5,0	0,18	5,62	6,0	9,6	0,14
	10,0	0,37	11,76	Не опр.	9,0	0,25
	8,0	0,30	23,82	"	4,2	0,26
	2,1	0,08	6,20	1,0	2,8	0,31

А.В. Сидоренко [52, 53]. Им были обнаружены включения ромбического халькозина в кристаллах барита, что свидетельствует о невысоких температурах образования барита (< 91°C). А.В. Сидоренко также отмечает фигуры травления на поверхности кристаллов барита, характерные для карбонатных растворов, и замещение барита кальцитом и витеритом [52, 53]. В барите наблюдаются обильные жидкие однофазовые включения. В витерите жидкие включения не наблюдаются. Химические и спектральные анализы барита показали присутствие в нем Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, а также Sr, Mg, Mn [52, 53]. Бариты из различных месторождений Копет-Дага практически не отличаются по составу растворов включений (табл. 12). Для последних характерны низкие

Таблица 13

Химический состав растворов жидких включений барита месторождения Бестюбе

№ пп	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			Cl <sup>-</sup>		
	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%
1	3,3	0,05	11,91	5,76	0,16	38,10
2	Сл.	—	—	31,20	0,88	50,00
3	"	—	—	39,76	1,12	60,00
4	"	—	—	26,30	0,74	50,00
5	"	—	—	26,30	0,74	50,00

Таблица 13 (окончание)

№ пп	Ca <sup>2+</sup>			Концентрация раствора, %	H <sub>2</sub> S, %	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>
	г/л	г-экв	экв. %			
1	2,30	0,115	27,38	1,4	1,5	0,75
2	8,00	0,40	22,73	5,1	2,0	0,46
3	5,10	0,25	11,38	6,6	1,2	0,16
4	8,20	0,41	27,70	4,3	2,0	0,75
5	7,20	0,36	24,33	4,3	1,8	0,56

отношения Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> (0,1–0,3) и низкие концентрации K<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> (~0,1%). Концентрации растворов включений варьируют от 3 до 10%. Содержания CO<sub>2</sub> в жидких включениях находятся в пределах от 1,5 до 6,0%.

Растворы включений копетдагских баритов отмечаются относительно высоким содержанием Al<sup>3+</sup>, в некоторых случаях достигающие 1%. Возможно, что содержания алюминия в растворах завышены из-за растворения примеси глинозема, присутствующего в барите.

**Месторождение Бестюбе.** Входит в состав Атасуйского рудного района, расположенного в пределах Центрального Казахстана. Находится в восточной части Джаильминской мульды, выполненной отложениями среднего-верхнего девона и карбона. Свинцово-цинковые баритовые руды замещают кремнисто-глинисто-карбонатные породы с пластами гематит-магнетитовых руд верхнего фамена. Тип оруденения — гидротермально-метасоматический.

Главное отличие включений в баритах месторождения Бестюбе заключается в присутствии в них сероводорода, который ощущается по сильному запаху при дроблении и декрипитации образцов барита. Количественное определение H<sub>2</sub>S показало, что содержание его в растворах включений достигает 2% (табл. 13). Однако, следует иметь в виду, что в барите могли присутствовать включения с жидкой H<sub>2</sub>S, поэтому приводимые содержания для H<sub>2</sub>S могут быть завышенными.

	Na <sup>+</sup>			K <sup>+</sup>		
	г/л	г-экв	экв.%	г/л	г-экв	экв.%
	2,00	0,08	19,05	0,67	0,015	3,57
	9,85	0,43	24,43	2,20	0,05	2,84
	17,60	0,76	33,93	3,92	0,105	4,69
	6,18	0,27	18,24	2,50	0,06	4,05
	7,31	0,32	21,62	2,17	0,05	3,38

## СОСТАВ БАРИТООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Состав жидких включений в баритах и ассоциирующих с ними минералах из различных баритовых и полиметаллических месторождений Кавказа и Средней Азии позволяет оценить основной состав природных баритобразующих растворов.

Основными компонентами баритобразующих растворов были ионы Cl, Na и Ca, иногда K и Mg (табл. 14), значительную роль играли углекислые компоненты — CO<sub>2</sub> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Общая концентрация солей баритобразующих растворов находилась в пределах от 1,0 до 20%. Важно отметить, что по составу растворов, из которых образовывались бариты различных месторождений, несмотря на общий хлоридный или хлоридно-бикарбонатно-Са-,Na-,K-,Mg состав, заметно различались (рис. 16). Небольшие различия наблюдаются даже в различных жилах одного месторождения. Наиболее существенно по составу растворов включений отличаются бариты из различных баритовых провинций (см. рис. 16).

Особенности растворов включений хорошо согласуются и объясняются геолого-геохимическими условиями образования месторождений. Это, в свою очередь, подтверждает соответствие состава растворов включений с составом баритобразующих растворов. Так, например, высокие содержания K<sup>+</sup> в растворах, из которых происходило выделение барита на Замбаракском месторождении, объясняются интенсивным метасоматозом с выносом K и Ba при разрушении калиевого полевого шпата, наблюдаемом на этом месторождении, с образованием кварц-серцитовых пород в зонах околорудного изменения. Наоборот, высокие содержания Ca<sup>2+</sup> и низкие — K<sup>+</sup> в растворах, из которых кристаллизовались бариты Южного склона Большого Кавказа, залегающие в порфиритовой свите байоса, согласуются с гидрохимическими и геохимическими особенностями этой толщи [15, 16, 76].

Сравнение состава жидких включений в минералах из баритовых месторождений с составом природных вод, в которых обнаружен Ba<sup>2+</sup>, или минерализованных вод из районов развития баритовых месторождений показывает, что баритобразующие растворы по составу напоминают природные высокоминерализованные воды.

В очень незначительных количествах (6–8 мг/л) Ba<sup>2+</sup> присутствует в современных подземных водах различного состава и минерализации: существенно хлоридных, углекисло-хлоридных и хлоридно-углекисло-сульфатных [19]. Известны однако минеральные источники с повышен-

Таблица 14

Химический состав растворов жидких включений в барите и ассоциирующих с ним минералах месторождений Кавказа и Средней Азии, в вес. %

Месторождение		Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
Кавказ	Южный склон Большого Кавказа	0,9–9,0	0,0–3,0	0,1–1,0
	Северо-восточная часть Малого Кавказа	1,0–5,0	0,0–2,0	0,1–1,2
	Северный склон Большого Кавказа	1,0–7,0	0,0–1,5	0,5–4,0
Средняя Азия	Кара-Мазар	2,0–7,0	0,4–1,7	0,3–3,5
	Центральный Казахстан (Бестюбе)	0,5–4,0	0,0–0,3	0,2–1,8
	Копет-Даг	1,0–6,0	0,0–0,9	0,5–3,0

ным содержанием бария. Так, Латтерман [94] приводит следующий состав воды минерального источника (в г/л): BaCl<sub>2</sub> – 0,31, SrCl<sub>2</sub> – 0,854, CaCl<sub>2</sub> – 10,5, MgCl<sub>2</sub> – 3,22, NaCl – 67,65, KCl – 0,36. При смешении этой минерализованной воды с сульфатными рудничными водами образовывался барит. Благодаря развивающейся технике глубинного бурения в последние годы вскрыты глубинные термальные металлоносные концентрированные растворы. Примером таких вод служат термальные воды о-ва Челекен [28]. Особо необходимо отметить образование барита в скважинах, дренирующих современные гидротермальные растворы. Так, некоторые скважины о-ва Челекен были закрыты из-за образования барита, заполнившего всю систему. В одной из скважин образовалось до 10 т барита [28]. Рудоносные термальные воды о-ва Челекен достаточно высокоминерализованы (до 150–290 г/л), отличаются хлоридным кальцево-натриевым составом. Для всех водоносных горизонтов о-ва Челекен отмечается высокая температура подземных вод (40–92°C). Значения pH в различных пробах относительно постоянны и находятся в пределах 5,5–6,6 [28]. Содержание сульфат-иона достигает 0,3–0,6 г/л, при этом отмечаются значительные концентрации Ba<sup>2+</sup> (8–50 мг/л). Самые высокие содержания Ba<sup>2+</sup> (до 1–5 г/л) наблюдаются в хлоркальциевых погрбенных рассолах [14]. Известны случаи образования барита при сливании таких рассолов с водами другого состава (сульфатсодержащих растворов). Таким образом, приведенные примеры устанавливают определенную закономерность, т.е. наиболее высокие концентрации Ba<sup>2+</sup> отмечаются в природных высокоминерализованных водах хлоркальциевого состава. Исходя из данных состава растворов включений в исследованных баритах, можно полагать, что баритобразующие растворы по составу были близки к термальным металлоносным растворам-рассолам, вскрытым глубокими скважинами. При сравнении с последними гидротермальные растворы, образовавшие барит, были более разбавленными по сравнению с хлоркальциевыми рассолами о-ва Челекен, но соотношения основных компонентов находятся в близких пределах. Относительно слабая минерализация баритобразующих растворов может быть объяснена разбавле-

K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	CO <sub>2</sub>	Общая минерализация
0,01–0,50	0,3–5,3	<0,1	<0,1	0,0–10,0	1,5–18,0
0,02–0,22	0,2–2,3	<0,1	<0,1	0,05–8,0	1,9–10,0
0,05–1,00	0,3–1,7	0,0–0,8	0,01–0,4	0,1–15,0	3,0–16,0
0,4–1,85	0,04–1,6	Не опр.	Не опр.	0,5–26,0	4,3–12,0
0,07–0,40	0,2–0,8	"	"	Не опр.	1,4–6,6
0,03–0,25	0,25–0,9	~0,1	0,2–1,0	0,8–9,0	2,7–10,5

нием концентрированных баритоносных растворов водами другого происхождения, имеющими низкую минерализацию.

В заключении этой главы обсудим полученные данные по составу баритобразующих растворов. Концентрации баритобразующих растворов находятся в пределах от 1,5 до 18 вес. %, причем 85% из 70 определений отвечает интервалу от 2 до 10%. Поскольку в барите и ассоциирующих с ним минералах не наблюдается включений с твердыми фазами, можно полагать, что образование барита из высокоминерализованных растворов (рассолов) не происходило. Отметим хорошую сходимость оценок концентрации, полученных из сопоставления солевого состава с данными прямого определения воды во включениях и результатов криометрического исследования (месторождение Такоб: 1–4,7% (табл. 11); 2–5% [50]), Cl<sup>-</sup> – главный анион баритобразующих растворов. Концентрации Cl<sup>-</sup> в этих растворах составляли от 1,0 до 9,0%.

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – не всегда присутствует в составе растворов, образовавших барит, однако в некоторых случаях содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> весьма высокие (> 1,0%). Поскольку в этих же растворах высокие концентрации кальция, столь высокие концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> трудно ожидать в составе баритобразующих растворов (соотношение их концентраций регулируется произведением растворимости CaCO<sub>3</sub>). Завышение концентраций HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворах включений в барите, по-видимому, можно объяснить растворением примеси CaCO<sub>3</sub>, обнаруженного в некоторых исследованных образцах барита. Поэтому авторы затрудняются в точной оценке концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в баритобразующих растворах, однако тот факт, что HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> присутствовал в этих растворах, не вызывает сомнений.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> имеется во всех водных вытяжках из барита, однако не представляется возможным оценить его содержание в баритобразующем растворе по составу включений из-за растворения сульфатов-примесей в барите. Концентрация SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> определена расчетом, и ее оценка дается в соответствующем разделе главы III. Полученные данные находятся в соответствии с данными по содержанию SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в природных водах [19, 28].

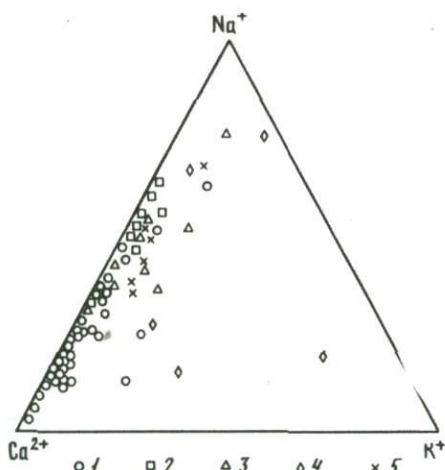


Рис. 16. Диаграмма соотношения основных катионов растворов включений в баритах из исследованных месторождений

1 — месторождения Закавказья; 2 — месторождения Колет-Дага; 3 — месторождения Северного Кавказа; 4 — месторождений Кара-Мазара; 5 — месторождения Центрального Казахстана

$\text{Na}^+$  — один из главных компонентов баритобразующих растворов. Его концентрации в этих растворах находятся в пределах 1,0–4,0%. Наиболее высокие концентрации  $\text{Na}^+$  отмечены для растворов, из которых образовался барит Замбаракского (Кара-Мазар) полиметаллического месторождения. Содержания  $\text{K}^+$  в растворах, из которых образовались исследованные бариты, варьируют в широких пределах — от 0,01 до 1,0%. Как правило, наиболее высокие содержания наблюдаются для полиметаллических месторождений. Повышенные содержания  $\text{K}^+$  в этих растворах связаны с выщелачиванием его из вмещающих пород при разрушении калиевых полевых шпатов и слюд [31, 66].

$\text{Ca}^{2+}$  один из основных катионов баритобразующих растворов. Концентрации кальция в растворах, образовавших барит, достигают 5% и находятся в интервале 1,0–5,0%.  $\text{Ca}^{2+}$  всегда значительно преобладает над  $\text{HCO}_3^-$ , поэтому, если даже учесть, что часть  $\text{Ca}^{2+}$  могла быть образована за счет растворения  $\text{CaCO}_3$ , концентрации кальция понизятся весьма незначительно.

$\text{Mg}^{2+}$  может находиться в составе баритобразующих растворов в значительных количествах. Так, в образовании руд белореченского барита участвовали растворы с содержанием  $\text{Mg}^{2+}$  до 1%.

$\text{Sr}^{2+}$  присутствует в водных вытяжках всех исследованных образцов барита [58]. При этом если отнести содержание  $\text{Sr}^{2+}$  к воде раствора включений, то отношение  $\text{Sr}$  к  $\text{Ba}$  в баритобразующих растворах должно было бы составлять величины в 2–3 порядка. (О способах косвенной оценки концентраций  $\text{Ba}^{2+}$  говорится в главе III). Между тем если исходить из результатов экспериментальных исследований Блаунта [83] (по сосаждению  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ ), которым было показано, что соотношение  $\text{Sr}/\text{Ba}$  в растворе в 30–80 раз выше, чем в равновесном барите при изоморфном сосаждении этих элементов, то можно оценить эти соотношения, задаваясь составом барита. Поскольку исследованные образцы барита содер-

Т а б л и ц а 15

## Результаты расчета pH баритобразующих растворов

Месторождение	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CO <sub>2</sub>		H <sup>+</sup>	pH
	мг/100г барита	мг-экв	мг/100 г барита	мг-моль		
Южный склон Большого Кавказа						
Чорди	0,10	0,002	13,0	0,30	$5,7 \cdot 10^{-5}$	4,2
"	0,10	0,002	9,0	0,20	$3,8 \cdot 10^{-5}$	4,4
"	0,20	0,003	4,6	0,10	$1,1 \cdot 10^{-4}$	4,0
"	0,70	0,01	11,0	0,25	$9,5 \cdot 10^{-6}$	5,0
Тхмори	0,80	0,01	10,0	0,22	$8,4 \cdot 10^{-6}$	5,1
Зуби	0,90	0,01	7,0	0,15	$5,7 \cdot 10^{-6}$	5,2
Гведи	1,83	0,03	6,7	0,15	$1,9 \cdot 10^{-6}$	5,7
Окуреша	4,70	0,08	6,0	0,13	$6,1 \cdot 10^{-6}$	5,2
Северный Кавказ						
Джаланкол	0,60	0,01	17,7	0,40	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,8
"	0,60	0,01	12,5	0,28	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,0
Индыш	0,60	0,01	21,6	0,46	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,8
Згид	0,60	0,01	19,8	0,45	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,8
Кизилчук	0,60	0,01	9,6	0,21	$8,0 \cdot 10^{-6}$	5,1
"	1,22	0,02	18,9	0,43	$8,0 \cdot 10^{-6}$	5,1
Баритовая горка	1,04	0,02	23,9	0,54	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,0
"	1,10	0,02	24,8	0,56	$1,1 \cdot 10^{-5}$	5,0
Арпаклен	0,79	0,01	1,23	0,03	$1,1 \cdot 10^{-6}$	6,0
"	0,36	0,006	2,95	0,07	$4,2 \cdot 10^{-6}$	5,4
Беглер (Копет-Даг)	1,19	0,02	5,20	0,12	$2,3 \cdot 10^{-6}$	5,6
"	0,10	0,002	15,00	0,34	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,2

Примечания: 1. pH растворов рассчитывался для температур 50–100°C. 2. pH нейтральной среды при 100°C ≈ 6,0. 3. Величина pH водных вытяжек из барита (pH воды ~7) находится в пределах 6,2–7,9.

жали Sr в количестве нескольких первых процентов, то оценка дает величину соотношений Sr к Ba в баритобразующих растворах, близкую к 1, или несколько больше (в пределах 1-го порядка). Следовательно, наиболее вероятной причиной присутствия высоких концентраций Sr<sup>2+</sup> в водных вытяжках следует считать экстракцию водой Sr из барита, где Sr может присутствовать также и в виде самостоятельной фазы, захваченной при осаждении Ba SO<sub>4</sub>.

CO<sub>2</sub> — один из основных компонентов баритобразующих растворов. Несмотря на то что в исследованных образцах барита не обнаружено включений с жидкой углекислотой, расчетное содержание ее в растворах включений весьма высоко (до 5–6% и выше). Если учесть, что такие включения находились в растворах с ионными силами от 0,4 до 2,0M, можно предположить, что давления должны были достигать 500 ат, а в отдельных случаях и выше. Необходимо отметить парадоксальный факт, что наиболее высокие концентрации CO<sub>2</sub> установлены для образцов оптического, наиболее чистого барита (до 15%). Например, для Белореченского место-

рождения при средней концентрации  $\text{CO}_2$  от 0,1 до 3,0% в прозрачных кристаллах отмечается содержание его до 10%. Для всех других месторождений тоже установлена такая же закономерность: чем лучше качество кристаллов, больше прозрачность, лучше оформление гибитуса, тем выше содержание  $\text{CO}_2$ . Причины такой закономерности авторами не исследовались. Во всяком случае ясно, что все определенные в образце количества  $\text{CO}_2$  нельзя отнести к растворам включений. Возможно, что часть углекислоты может находиться в структуре решетки барита. При этом, однако, несомненно, что содержания  $\text{CO}_2$  в растворах, образовавших прозрачные кристаллы, были в целом высоки. На это указывает, с одной стороны, обнаружение трехфазовых включений с углекислотой в кварце из рудной зоны, в которой найдены кристаллы барита (месторождение Згид). Оценка давления, проведенная В.Б. Наумовым [44] по этим включениям, дает величину  $\sim 700$  ат. С другой стороны, в этих кристаллах барита были найдены относительно крупные жидкие включения (1–2 мм), которые были вскрыты М.И. Петриковой, и измерены рН растворов этих включений. В момент вскрытия рН составлял около 6,0. Через несколько минут после видимого удаления газа повторное измерение рН дало величину 9,0. Приблизительная оценка концентраций  $\text{CO}_2$  по изменению рН дает содержание  $\text{CO}_2 \sim 1\text{--}8\%$ .

Оценка рН растворов сделана по методу, описанному в главе "Примечание" и основанному на использовании данных по содержанию  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  (табл. 15). Для такого расчета определения  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  выполнялись особенно тщательно. Определения  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  производились многократно в каждом образце. Полученные значения рН находятся в пределах 4,0–6,0. Если учесть, что нейтральная точка рН при повышенных температурах сдвигается в сторону более низких значений [73], то следует считать, что барит образовался из слабокислых растворов, близких к нейтральным. Низкие значения (4–5) получены А.А. Поповым для процесса серицитизации на месторождении Чорди [49].

## РАСТВОРИМОСТЬ БАРИТА В ВОДЕ И РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В настоящей главе приводятся данные по растворимости сульфата бария в условиях, близких к гидротермальным, т.е. в среде электролитов, по составу отвечающих природным баритобразующим растворам при повышенных температурах. Эти сведения необходимы для анализа особенностей процесса баритообразования и построения моделей с участием барита и его природных ассоциатов. Для количественного построения теории баритообразования особенно важны значения произведений активности соединений, образующих минералы, а также значения констант нестойкости ионных ассоциатов, образующихся в соответствующих природных системах при температурах минералообразования.

Для малорастворимых соединений получение этих констант представляет самостоятельную проблему. Они могут быть определены из данных по растворимости в растворах сильных электролитов, значительно повышающих растворимость малорастворимых соединений, с приложением теории растворов сильных электролитов [35, 36].

Сульфат бария малорастворим в воде при комнатной и повышенной температурах, о чем свидетельствуют данные, приводимые в табл. 16. Зависимость растворимости  $BaSO_4$  в воде от температуры была исследована

Таблица 16

Растворимость барита в миллимолях/кг  $H_2O$  в воде при различных температурах и давлениях [102]

$t, ^\circ C$	$P$ , бар				
	низкие	100	500	1000	1400
25	0,0106	0,0117	0,0184	0,0290	—
60	0,0152	0,0163	0,0236	0,0350	0,0480
80	0,0160	0,0175	0,0251	0,0380	0,0510
100	0,0168	0,0180	0,0260	0,0390	0,0535
125	0,0166	0,0180	0,0261	0,0405	0,0560
150	0,0146	0,0158	0,0232	0,0375	0,0540
175	0,0113	0,0124	0,0187	0,0307	0,0465
200	0,0084	0,00920	0,0141	0,0240	0,0360
225	0,00620	0,00675	0,0107	0,0190	0,0301
250	0,00445	0,00470	0,00790	0,0147	0,0243
300	0,00248	0,00250	0,0044	0,0089	—

(экстра-  
поляция)

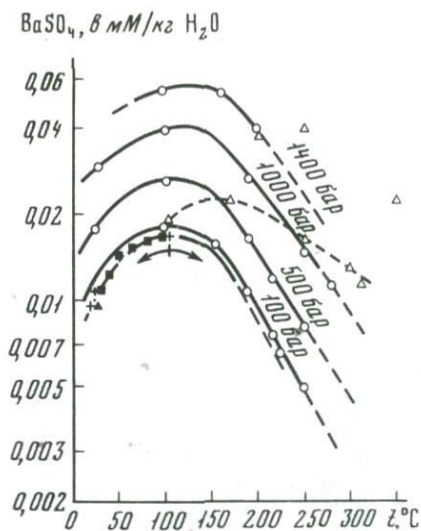


Рис. 17. Растворимость барита в воде в зависимости от температуры и давления [84]

дована Темплетоном [102]. Им было показано, что с ростом температуры от 25 до 95°C растворимость  $BaSO_4$  в воде увеличивается. Исследование растворимости барита в воде при температурах до 100 до 300°C и давлениях от 1 до 1400 бар было проведено Блаунтом [84]. Эти исследования показали, что: 1) растворимость барита в воде между 100 и 150°C проходит через максимум и 2) с повышением давления растворимость барита значительно увеличивается (рис. 17).

Однако еще в начале этого века было показано, что растворимость  $BaSO_4$  в растворах некоторых сильных электролитов больше, чем в воде, если раствор не содержит одноименных с  $BaSO_4$  ионов, причем на его растворимость оказывают влияние природа электролита и концентрация раствора [93]. Впервые исследование растворимости  $BaSO_4$  было предпринято Нейманом [96], который изучал растворимость сульфата бария в растворах разбавленных (с ионными силами до 0,04) сильных электролитов при 25°C.

Зависимость растворимости некоторых сульфатов, в том числе и  $BaSO_4$ , от концентрации водного раствора  $UO_2SO_4$  при 250°C была изучена Маршаллом с сотрудниками [92]. Ими было показано, что растворимость сульфата бария увеличивается с повышением концентрации раствора уранил сульфата.

#### РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФАТА БАРИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ Na, K, Ca и Mg

Растворимость барита в растворах хлоридов представляет особый интерес для решения генетических вопросов баритообразования.

Исследование растворимости  $BaSO_4$  в растворах NaCl с ионными силами от 0,1 до 5,0 при температурах от 25 до 95°C было проведено Темплетоном [102]. Эти исследования показали, что растворимость  $BaSO_4$  в растворах NaCl выше, чем в чистой воде и увеличивается с ростом температуры и ионной силы раствора NaCl (табл. 17). При сравнении коэффициентов активности  $BaSO_4$  при 25°C с коэффициентами активности  $ZnSO_4$ ,  $CaSO_4$  и  $MgSO_4$  в системах:  $ZnSO_4-H_2O$ ,  $MgSO_4-H_2O$ ,  $CaSO_4-NaCl-H_2O$  оказалось, что они равны только для растворов с ионными силами, не превышающими 0,04.

В случае более концентрированных растворов на величину коэффициента активности оказывает специфическое влияние природа электролита.

Таблица 17

Растворимость в системе  $\text{BaSO}_4\text{--NaCl--H}_2\text{O}$  при различных температурах (в  $\text{M} \cdot 10^5$ )

$m_{\text{NaCl}}$	25°C	35	50	65	80	95°C
0,000	1,08	1,25	1,44	1,54	1,62	1,68
0,001	1,28	1,46	1,69	1,83	1,92	1,97
0,005	1,60	1,81	2,10	2,31	2,47	2,55
0,01	1,84	2,08	2,43	2,70	2,90	3,05
0,05	3,02	3,49	4,00	4,37	4,67	4,85
0,1	3,92	4,47	5,20	5,78	6,13	6,30
0,2	5,2	5,8	6,9	7,7	8,4	8,8
0,4	6,7	7,5	8,9	10,3	11,7	12,7
0,6	7,8	8,8	10,5	12,4	14,3	15,8
0,8	8,1	9,8	11,7	14,2	16,3	18,3
1,0	9,6	10,6	12,8	15,5	18,1	20,5
2,0	12,5	13,8	16,5	19,9	23,7	28,1
2,5	13,5	14,8	17,7	21,2	25,2	30,6
3,0	14,4	15,7	18,7	22,3	26,5	32,8
3,5	15,3	16,6	19,7	23,2	27,7	34,7
4,0	16,1	17,5	20,6	24,1	28,8	36,4
4,5	16,9	18,5	21,4	25,1	29,9	38,0
5,0	17,7	19,4	22,2	26,0	30,9	39,7

Штрюбель исследовал растворимость  $\text{BaSO}_4$  в широком диапазоне температур от 150 до 600°C в воде и растворах —  $\text{NaCl}$  (0,1—2,0) [101]. Он показал, что растворимость сульфата бария в растворах  $\text{NaCl}$  с повышением температуры от 150 до 350°C увеличивается. При температурах 400°C и выше растворимость сульфата бария в воде и 2,0 н. растворе  $\text{NaCl}$  существенно зависит от давления.

Наконец, в самое последнее время в процессе подготовки настоящей книги появились данные Блаунта по растворимости барита в растворах  $\text{NaCl}$  при температурах от 100 до 250°C и варьирующих давлениях (рис. 18) [84].

Изучение растворимости барита в растворах хлоридов  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  при температурах от 100 до 250°C было в свое время проведено авторами этой книги [60].

Растворимость барита определялась методом потери веса монокристалла. Этим методом пользуются многие исследователи при изучении растворимости малорастворимых соединений, образующих крупные прозрачные кристаллы, обладающие достаточной механической прочностью. Так, например, метод потери веса монокристалла при исследовании растворимости некоторых карбонатов и сульфидов был использован Миллером [95], Эллисом [79], Малининым [32, 33 и др.].

Методика исследования растворимости  $\text{BaSO}_4$ . Подробнее описание установки, на которой проводилось исследование растворимости  $\text{BaSO}_4$  (рис. 19), приводится в статье [32]. Опыты проводили в цилиндрической бомбе из хромоникелевой стали, емкостью 120 мл, с вкладышем из фторпласта, представляющего собой патрон, емкостью около 60 мл, с плотно пригнанной крышкой. Бомбу помещали в печь с алюминиевым блоком,

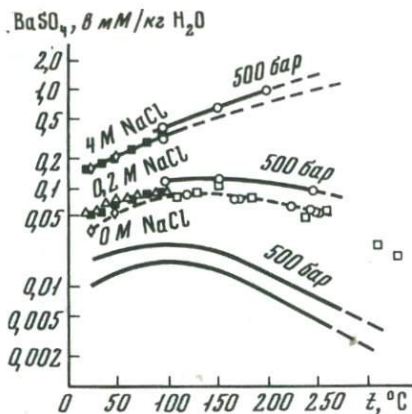


Рис. 18. Растворимость барита в растворах NaCl [84]

обеспечивающим равномерность теплового поля в печи. Измерение температуры в бомбе двумя термомпарами показало практически отсутствие температурного перепада. Температура в печи поддерживалась с точностью не менее  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Кристалл природного барита весом от 2 до 7 г помещали в патрон из фторпласта и прижимали его ко дну патрона спиралью из платиновой проволоки. В полость патрона заливали растворы

с таким расчетом, чтобы коэффициент заполнения раствора был не более 0,5. Вкладыш запирали в бомбе, которая помещалась в качающуюся печь. Качание печи обеспечивало перемешивание раствора, ускоряющее достижение равновесия. В процессе нагрева и охлаждения печь приводили в такое положение, при котором исключалось соприкосновение кристалла с жидкой фазой.

Предварительно было установлено, что растворение барита в паровой фазе не происходит. Кристаллы барита взвешивались с точностью до  $10^{-5}$  г. В опытах использовались прозрачные монокристаллы барита из месторождений Джаланкол и Згид (Северный Кавказ) с незначительным содержанием примесей ( $\text{CaO}$ —0,3%;  $\text{SrO}$ —0,7%).

Как известно, кристаллы барита обладают низкой механической прочностью. Они хрупки и легко растрескиваются при резком изменении температуры. Поэтому, для того чтобы предотвратить растрескивание кристаллов, изменение температуры в автоклаве производили по возможности медленно. Кроме того, контрольными опытами, проводимыми при высоких температурах без заполнения патрона раствором, было показано, что механического разрушения кристаллов барита за счет трения при качании практически не происходит даже при 50-часовом качании автоклава. Вес барита в пределах точности взвешивания не менялся при неоднократной обработке водой и спиртом. Протирание кристаллов барита мягкой замшей также не изменяло их веса. Обе последние операции необходимы при подготовке кристаллов к взвешиванию после опыта.

**Растворимость барита в растворах NaCl и KCl.** Полученные значения растворимости барита в растворах хлоридов натрия и калия при температурах  $95$ — $350^\circ\text{C}$  представлены в табл. 18 и на рис. 20 и 21. Рассмотрение приведенных данных показывает значительную растворимость барита в растворах NaCl и KCl по сравнению с чистой водой (рис. 20), а также зависимость растворимости от концентрации хлоридного раствора.

Растворимость барита в растворах 0,25 н. NaCl и KCl (рис. 20) одинакова и проходит, так же как и в чистой воде, через максимум ( $\sim 150^\circ$ ) при повышении температуры от 25 до  $300^\circ\text{C}$ .

При дальнейшем увеличении температуры от 300 до  $350^\circ\text{C}$  наблюдается неожиданно резкий подъем кривой растворимости. Повышение концентрации раствора NaCl меняет характер зависимости растворимости барита

Таблица 18

## Растворимость барита в растворах NaCl и KCl

$t, ^\circ\text{C}$	Состав раствора, н.	Растворимость барита ( $\text{BaSO}_4$ ), $\text{M} \cdot 10^4$	$t, ^\circ\text{C}$	Состав раствора, н.	Растворимость барита ( $\text{BaSO}_4$ ), $\text{M} \cdot 10^4$
100	NaCl 0,50	1,1	240	NaCl 0,10	0,21
100	NaCl 2,00	2,22	240	NaCl 0,10	0,23
100	NaCl 2,00	2,10	240	NaCl 0,10	2,33
130	NaCl 0,25	0,96	240	NaCl 1,00	2,33
130	NaCl 0,25	1,10	250	NaCl 0,25	0,67
130	NaCl 0,25	0,92	250	KCl 0,25	0,67
130	KCl 0,25	0,97	250	NaCl 1,00	2,50
130	NaCl 1,00	1,85	250	NaCl 1,00	2,33
130	NaCl 1,00	1,94	250	NaCl 1,00	2,48
130	NaCl 2,00	2,66	250	NaCl 1,00	2,35
150	NaCl 0,25	1,10	250	NaCl 2,00	5,02
150	KCl 0,25	1,10	275	NaCl 0,25	0,63
150	NaCl 0,5	1,16	275	NaCl 0,25	0,56
170	NaCl 0,25	0,86	275	NaCl 0,25	0,55
170	NaCl 0,25	0,89	275	KCl 0,25	0,55
170	NaCl 0,25	0,97	280	NaCl 1,00	2,38
170	KCl 0,25	0,87	280	NaCl 1,00	2,38
200	NaCl 0,50	1,28	280	NaCl 2,00	5,36
200	KCl 1,00	2,36	280	NaCl 2,00	5,22
230	KCl 0,25	0,86	300	NaCl 0,25	0,34
230	KCl 0,25	0,85	300	KCl 0,25	0,34
230	NaCl 0,25	0,77	310	NaCl 0,25	0,34
230	NaCl 0,25	0,83	310	NaCl 1,00	2,36
230	NaCl 0,50	1,19	310	NaCl 2,00	6,12
230	NaCl 0,50	1,18	330	NaCl 0,25	0,28
230	NaCl 1,00	2,31	350	NaCl 0,35	0,98
230	NaCl 1,00	2,21	350	NaCl 2,00	8,36
230	NaCl 1,00	2,35	370	NaCl 1,00	3,12
230	NaCl 2,00	4,71			

от температуры. На кривых растворимости исчезает максимум. На кривых 0,5–1,0 н. растворов NaCl появляется перегиб, в еще более концентрированном растворе NaCl (2,0 н.) растворимость барита с увеличением температуры монотонно возрастает, т.е. на кривой 2,0 н. NaCl отсутствуют как максимум, так и перегиб, наблюдаемые при более низких концентрациях хлористого натрия.

Сравнение результатов исследований растворимости природного (барита) и синтетического сульфата бария в растворах хлористого натрия, полученных разными авторами [60, 84, 102], показывает удовлетворительное согласие там, где эти результаты перекрываются (рис. 22). Особо следует отметить хорошее совпадение с новейшими литературными данными [84] в области высоких температур, так как до последнего времени данные авторов в этой области были единственными.

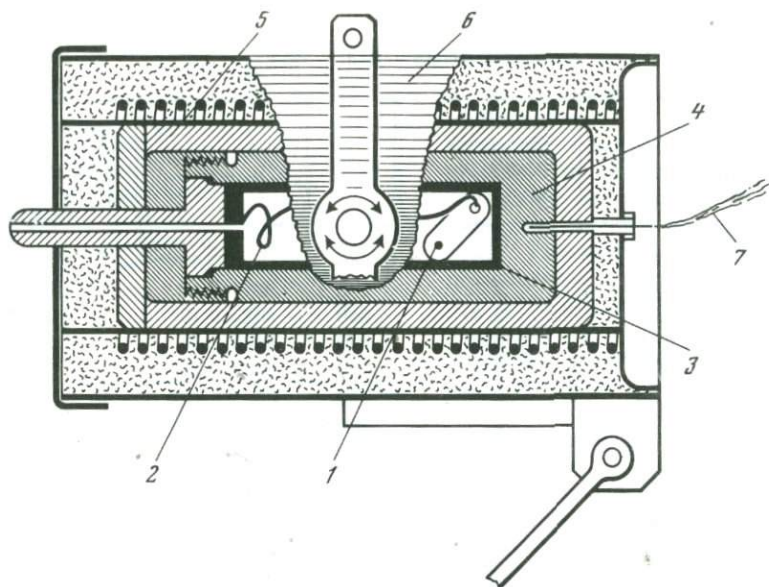


Рис. 19. Качающаяся печь с реактором для исследования растворимости минералов методом потери веса

1 — кристалл барита; 2 — пружина из платиновой проволоки; 3 — вкладыш из фторопласта; 4 — бомба; 5 — блок из алюминия; 6 — печь; 7 — карман для термопары

**Растворимость барита в растворах  $\text{CaCl}_2$ .** В табл. 19 и на рис. 23, 24 приведены результаты изучения растворимости барита в растворах хлорида кальция.

На рис. 23 изображена температурная зависимость растворимости барита в растворах  $\text{CaCl}_2$ . Из рассмотрения этого графика видно, что, так же как и в растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , растворимость барита в растворах  $\text{CaCl}_2$  выше, чем в воде. Кроме того, на температурных кривых отсутствует максимум, наблюдаемый в случае воды, и 0,25 н. растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . Растворимость барита в растворах хлористого кальция (при концентрациях  $\geq 0,16$  н.) с повышением температуры увеличивается, причем для растворов, относительно разбавленных (0,16 н.) ход кривых показывает монотонное возрастание растворимости в интервале температур 100–300°C. В растворах же более концентрированных (0,5 н.) в области температур  $\sim 180^\circ\text{C}$  температурная кривая круто поднимается вверх, показывая резкое увеличение растворимости барита с повышением температуры в интервале 180–350°C.

При изучении поверхности монокристалла барита под бинокулярной лупой после растворения его в растворах  $\text{CaCl}_2$  при температурах  $\sim 240^\circ\text{C}$  и выше были обнаружены прозрачные таблитчатые кристаллики (рис. 25). Рентгеноструктурный анализ этих кристаллов, а также определение показателя преломления иммерсионным методом, показали, что полученные характеристики точно соответствуют ангидриту.

Образование ангидрита наблюдалось в опытах с растворами как 0,16 н.  $\text{CaCl}_2$ , так и 0,5 н.  $\text{CaCl}_2$ . При температурах 230°C и ниже твердая фаза

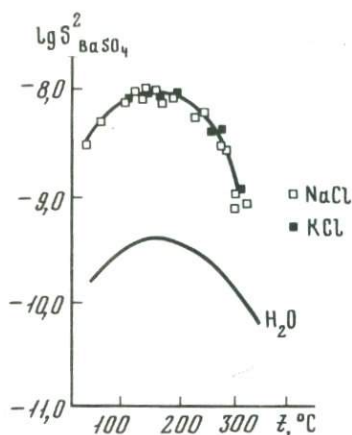
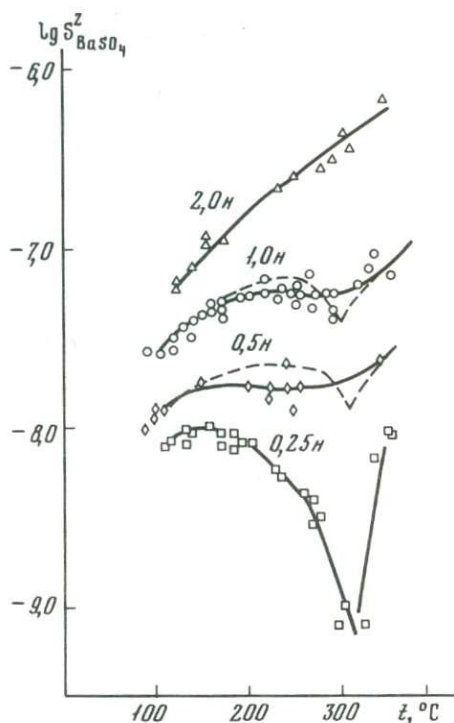


Рис. 20. Растворимость барита в воде и 0,25 н. растворах NaCl и KCl в зависимости от температуры

Рис. 21. Растворимость барита в растворах NaCl в зависимости от температуры



Т а б л и ц а 19

Растворимость барита в растворах  $CaCl_2$

$t, ^\circ C$	Концентрация раствора $CaCl_2$ , н.	Растворимость барита ( $BaSO_4$ ) $M \cdot 10^4$	$t, ^\circ C$	Концентрация раствора $CaCl_2$ , н.	Растворимость барита ( $BaSO_4$ ), $M \cdot 10^4$
100	0,5	2,60	230	0,04	0,88
105	0,165	1,00	230	0,08	1,61
110	0,165	1,07	230	0,08	1,72
120	0,5	3,00	230	0,12	2,28
140	0,5	3,70	230	0,16	3,22
145	0,165	1,97	230	0,16	3,38
155	0,165	1,70	230	0,16	2,98
155	0,5	4,11	230	0,16	2,88
160	0,165	1,66	230	0,25	4,52
185	0,05	5,30	230	0,50	9,45
195	0,165	2,45	230	0,50	9,85
210	0,5	6,50	230	0,50	10,10
225	0,5	9,20	230	0,50	9,90
225	0,5	9,90	230	1,0	20,80
230	0,004	0,29	230	1,0	20,90
230	0,004	0,26	230	1,0	22,90
230	0,02	0,68	240	0,165	3,50
230	0,04	0,98	255	0,5	17,40

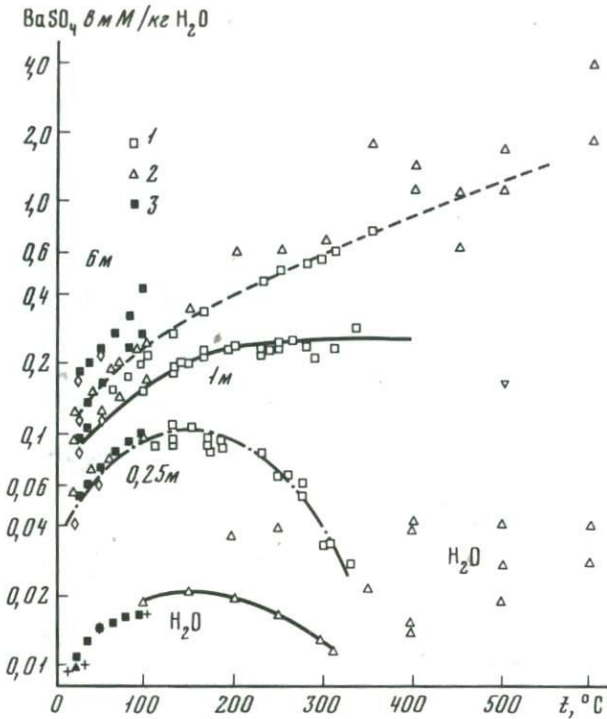


Рис. 22. Растворимость барита в воде и растворах  $\text{NaCl}$  в зависимости от температуры по данным разных авторов [84]

1 — Учамейшвили, Малинин, Хитаров; 2 — Штрубель; 3 — Темплетон

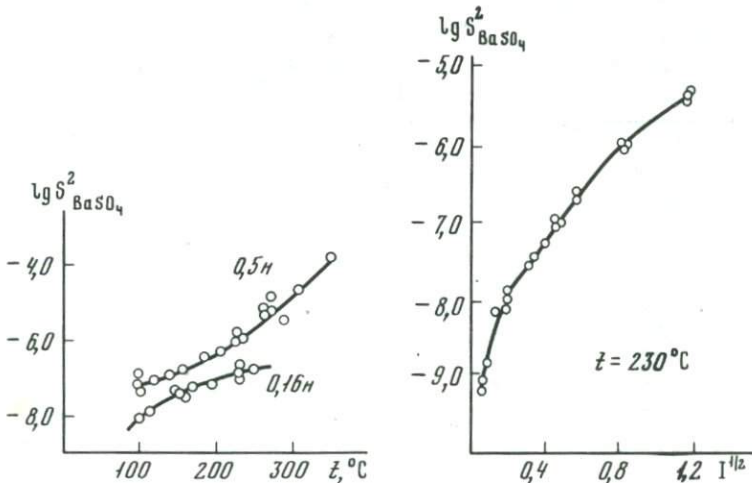


Рис. 23. Растворимость барита в растворах  $\text{CaCl}_2$  в зависимости от температуры

Рис. 24. Растворимость барита в растворах  $\text{CaCl}_2$  в зависимости от ионной силы раствора  $\text{CaCl}_2$  при  $t = 230^\circ \text{C}$



Рис. 25. Кристаллы ангидрита, образовавшиеся на барите при взаимодействии последнего с раствором  $\text{CaCl}_2$  (0,5 н.) при  $t = 280^\circ\text{C}$

$\text{CaSO}_4$  в этих растворах не была зафиксирована. С повышением температуры и концентрации раствора  $\text{CaCl}_2$  количество образовавшегося ангидрита увеличивалось.

**Растворимость барита в смешанном растворе хлоридов ( $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{CaCl}_2$ ).** Состав смеси из растворов хлоридов Na, и Ca отвечал приблизительно составу природных баритобразующих растворов. Молекулярное отношение  $\text{CaCl}_2/\text{NaCl} + \text{KCl}$  составляло 0,9. Результаты изучения растворимости барита в смешанном растворе хлоридов ( $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{CaCl}_2$ ) приведены в табл. 20. Температурную зависимость растворимости барита в смешанном растворе хлоридов иллюстрирует рис. 26. Температурные кривые показывают увеличение растворимости барита с повышением температуры, как и в растворах индивидуальных хлористых солей.

Как и в растворах  $\text{CaCl}_2$ , в смешанных растворах при температурах  $\geq 240^\circ\text{C}$  наблюдается образование ангидрита. С увеличением концентрации хлоридов растворимость барита возрастает (рис. 27).

**Растворимость барита в растворах  $\text{MgCl}_2$ .** Температурная зависимость растворимости барита в растворе  $\text{MgCl}_2$  ( $l = 0,25$ ) представлена на рис. 28.

Форма кривой отличается от температурной кривой растворимости барита в воде и 0,25 н. растворе NaCl и KCl. Растворимость барита в присутствии  $\text{MgCl}_2$  с увеличением температуры монотонно увеличивается, так же как в случае раствора  $\text{CaCl}_2$  той же концентрации. Повышение концентрации раствора  $\text{MgCl}_2$  сопровождается увеличением растворимости барита в изотермических условиях (табл. 21).

Подводя итог этой части экспериментальных исследований равновесий барита с водными растворами хлоридов, следует особо остановиться на физико-химической природе некоторых топологических особенностей диаграмм растворимости.

Первая особенность заключается в наличии максимумов на кривых температурной зависимости растворимости барита в более или менее разбавленных растворах электролитов. Эта особенность — следствие универсальной закономерности в свойствах малорастворимых солей,

Т а б л и ц а 20

Растворимость барита в смешанном растворе хлоридов Na, K, Ca, ( $\text{CaCl}_2/\text{NaCl} + \text{KCl} \approx 0,9$ )

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация смешанного раствора хлоридов, н.	Растворимость барита ( $\text{BaSO}_4$ ), $\text{M} \cdot 10^4$	$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация смешанного раствора хлоридов, н.	Растворимость барита ( $\text{BaSO}_4$ ), $\text{M} \cdot 10^4$
95	0,19	1,01	155	0,38	3,20
95	0,38	1,52	230	0,19	2,26
95	0,76	2,02	230	0,19	2,14
150	0,76	4,34	230	0,38	4,70
150	0,76	4,43	230	0,38	4,60
155	0,09	1,33	230	0,76	9,75
155	0,19	2,32	230	0,76	9,75

а именно, наличия максимумов на температурных кривых производной активности (рис. 29) (или соответственно минимумов на кривых  $\rho_{\text{BS}}^0$ ). Для  $\text{BaSO}_4$  минимум приходится на температуру приблизительно  $150^\circ$ .

Вторая особенность — влияние на растворимость барита концентрации электролитов, а именно, возрастание растворимости с увеличением (ионной силы раствора). Это влияние складывается из двух эффектов, дающих оба положительный вклад: влияния ионной силы на произведение растворимости  $\text{BaSO}_4$  и образование ионных ассоциатов.

Произведение растворимости  $\text{BaSO}_4$   $L_{\text{BS}} = m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}$  связано с произ-

Т а б л и ц а 21

Растворимость барита в растворе  $\text{MgCl}_2$

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация раствора $\text{MgCl}_2$	Растворимость барита ( $\text{BaSO}_4$ ), $\text{M} \cdot 10^4$	$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация раствора $\text{MgCl}_2$	Растворимость барита ( $\text{BaSO}_4$ ), $\text{M} \cdot 10^4$
110	0,25	1,01	250	0,06	0,82
145	0,25	1,63	250	0,12	1,41
193	0,25	1,85	250	0,12	1,42
193	0,25	1,87	250	0,25	2,39
200	0,25	1,92	250	0,25	2,40
200	0,25	1,92	260	0,25	2,44
230	0,25	2,09	260	0,25	2,40
230	0,25	2,10	275	0,25	2,70
230	0,75	4,80	300	0,25	2,52
230	1,50	9,18	310	0,25	2,68
230	3,00	18,00	350	0,25	6,18
250	0,06	0,81			

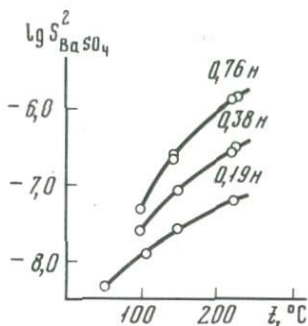


Рис. 26. Растворимость барита в смешанных растворах хлоридов ( $\text{CaCl}_2/\text{NaCl} + \text{KCl} = 0,9$ )

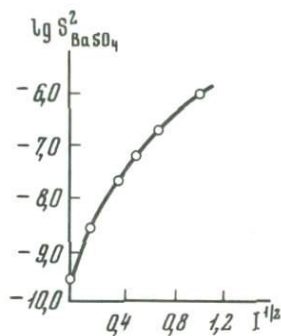
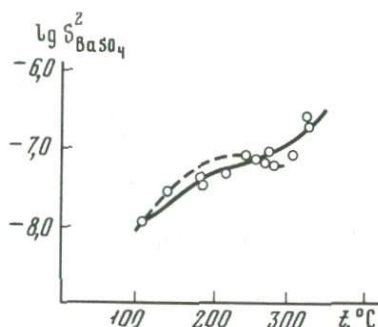


Рис. 27. Растворимость барита в зависимости от ионной силы раствора ( $\text{CaCl}_2/\text{NaCl} + \text{KCl} = 0,9$ ) при  $t = 230^\circ\text{C}$

Рис. 28. Растворимость барита в 0,25 н. растворе  $\text{MgCl}_2$  в зависимости от температуры



ведением активности ( $L^\circ_{\text{BS}}$ ) следующим соотношением:

$$L^\circ_{\text{BS}} = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{Ba}^{2+}}^2 \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}^2 = \gamma_{\text{Ba}^{2+}}^2 \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^2 = L_{\text{BS}} \cdot \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\text{и } L_{\text{BS}} = \frac{L^\circ_{\text{BS}}}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

где  $a$  и  $\gamma$  соответственно активности и коэффициенты активности ионов.

Величины  $\gamma$  уменьшаются с возрастанием ионной силы раствора (концентрации растворенного электролита), между тем как величина  $L^\circ_{\text{BS}}$  не зависит от ионной силы. Поэтому  $L_{\text{BS}}$  возрастает с ионной силой. Благодаря достижениям теории растворов сильных электролитов при высоких температурах в настоящее время оказывается возможным количественно оценить величины коэффициентов активности как функцию ионной силы и температуры.

Правомочность такого подхода к системам, содержащим  $\text{BaSO}_4$ , была в свое время впервые показана авторами настоящей работы [35].

При более высоких температурах уменьшение коэффициента активности с возрастанием ионной силы становится более резким, поэтому влияние ионной силы на растворимость при высоких температурах может ском-

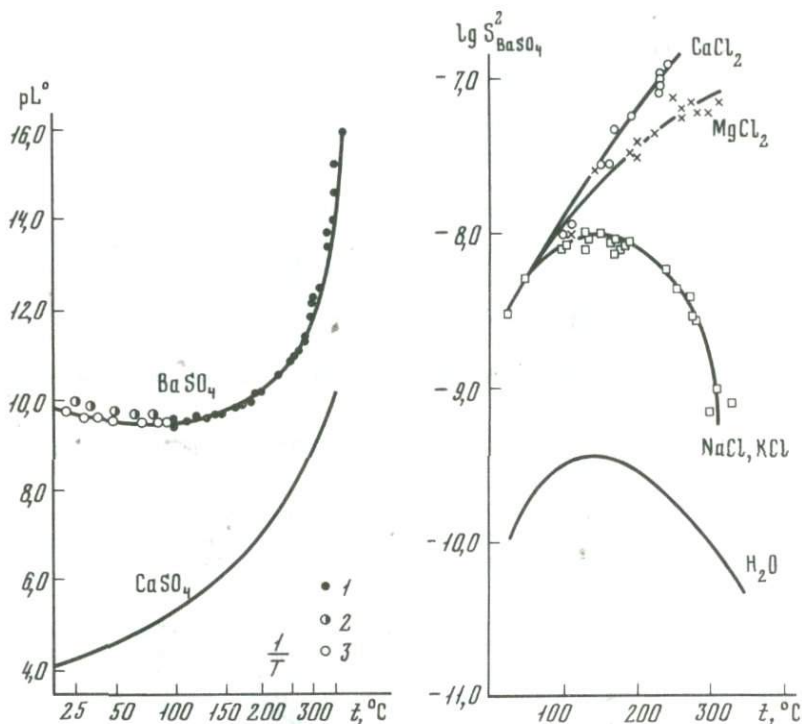


Рис. 29. Сопоставление величин  $pL^\circ$  для  $BaSO_4$  и  $CaSO_4$

1 — по данным работы [35]; 2 — по результатам обработки данных [102]; 3 — по результатам обработки данных [101]

Рис. 30. Температурная зависимость растворимости барита в воде и растворах  $NaCl$ ,  $KCl$ ;  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  с ионными силами по 0,25

пенсировать — частично, полностью или даже с избытком — уменьшение произведения активности с температурой за пределами максимума. В результате чего в последнем случае растворимость возрастает монотонно с температурой. Этому случаю соответствует растворимость барита в концентрированных растворах.

В растворах  $CaCl_2$  (смешанных растворах  $CaCl_2-NaCl$ ) и  $MgCl_2$ , как было показано авторами в работе [35], растворение  $BaSO_4$  сопровождается образованием ионных ассоциатов  $CaSO_4^\circ$  и  $MgSO_4^\circ$  соответственно, согласно уравнениям реакций  $Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4^\circ$  и  $Mg^{2+} + SO_4^{2-} = MgSO_4^\circ$ .

Устойчивость этих ионных ассоциатов возрастает с температурой и соответственно их вклад в измеряемую величину растворимости также возрастает, что приводит к специфическому возрастанию растворимости барита в растворах  $CaCl_2$  и  $MgCl_2$  по сравнению с растворами  $NaCl$  при тех же ионных силах (рис. 30).

Наконец, в высококонцентрированных растворах  $CaCl_2$  растворимость барита, как говорилось выше, может при достаточно высоких температурах сопровождаться образованием твердой фазы  $CaSO_4$ , что было обна-

ружено визуально в описанных опытах, а также в опытах с проточными системами (см. следующий раздел).

Более подробное рассмотрение путей приложения теории растворов сильных электролитов к системам с баритом и некоторыми другими жильными минералами при гидротермальных условиях, а также вопросы взаимного замещения минералов рассмотрены в главе III в связи с физико-химическими моделями процессов образования барита.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ БАРИТА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДОВ Na, K, Ca и NaHCO<sub>3</sub> В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

По характеру взаимодействия растворов с минералами при гидротермальных условиях природные системы делятся на закрытые и открытые. Если говорить о соответствии искусственных систем природным, то условия проведения опытов в автоклавах с ограниченными порциями растворов в природе отвечают модели закрытых гидротермальных систем. Моделирование же открытых систем требует проведения процесса взаимодействия минерала с раствором в условиях обновляющихся порций действующих растворов. Поэтому эксперименты по взаимодействию барита с растворами, по составу близкими к природным в проточных (динамических) условиях дают важный дополнительный материал при исследовании условий и особенностей процесса баритообразования.

Результаты исследования устойчивости барита в динамических условиях приведены табл. 22—24.

Опыты проводились на проточной установке [71]: 50 г измельченного (до 2—3 см) оптически прозрачного барита загружали в специальный держатель, который в свою очередь помещался в полость реактора. Последний нагревался в печи сопротивления. Температура нагрева контролировалась двумя термомпарами.

Прореагировавший с баритом раствор поступал в приемную колбу, которая находилась непосредственно после холодильника. Продолжительность каждого опыта составляла 4 часа.

Т а б л и ц а 22

Результаты обработки барита раствором 0,1 н. NaHCO<sub>3</sub> при повышенных температурах и давлениях в проточных условиях

t, °C	P, ат	Ba <sup>2+</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Количество барита, прореагировавшего с раствором NaHCO <sub>3</sub> , мг/л
		мг/л	мг-экв	мг/л	мг-экв	
150	5	Не обн.		44,0	0,95	107
200	16	"	—	622,0	12,90	1517
300	87	"	—	832,3	17,30	2030
350	167	"	—	912,0	19,00	2224
400	200	"	—	Не обн.		

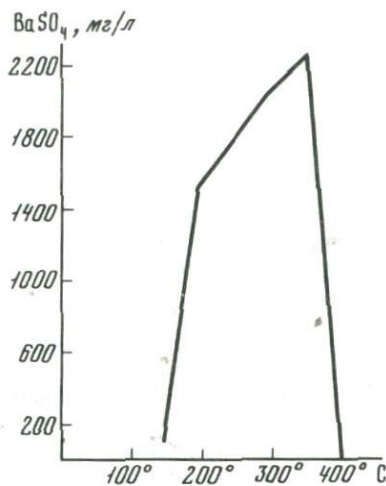


Рис. 31. Количество барита, прореагировавшего с раствором 0,1 н.  $\text{NaHCO}_3$

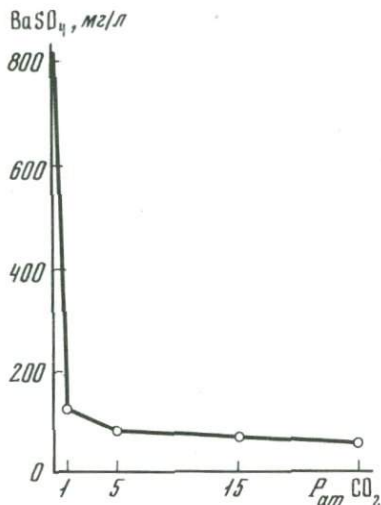


Рис. 32. То же, что на рис. 31, но в присутствии  $\text{CO}_2$  при  $t = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 250$  ат

В отобранном растворе определяли  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  весовым методом.

**Барит + 1,0 н. раствор  $\text{NaHCO}_3$ .** При воздействии на барит 0,1 н. раствора  $\text{NaHCO}_3$  в конденсате обнаруживались значительные количества  $\text{SO}_4^{2-}$ , напротив, ионы бария отсутствовали. В то же время на кусочках загрузки барита наблюдалось образование новой фазы — витерита. Интенсивность процесса замещения барита витеритом, увеличивалась с ростом температуры (табл. 22, рис. 31). В табл. 23 приведены результаты экспериментов по взаимодействию барита в растворе 0,1 н.  $\text{NaHCO}_3$  с участием  $\text{CO}_2$ . Эти эксперименты показали, что присутствие  $\text{CO}_2$ , а также увеличение

Таблица 23

Результаты обработки барита раствором 0,1 н.  $\text{NaHCO}_3$  в проточных условиях в присутствии  $\text{CO}_2$

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ ат}$	$P_{\text{CO}_2}$	$\text{Ba}^{2+}$		$\text{SO}_4^{2-}$		Количество барита, прореагировавшего с раствором $\text{NaHCO}_3$ , мг/л
			мг/л	мг-экв	мг/л	мг-экв	
200	16	—	Не обн.	—	622,00	12,90	1517,0
200	16	5	"	—	60,70	1,24	148,0
200	16	16	"	—	68,10	1,41	166,0
200	250	1	6,50	0,09	52,50	1,10	128,0
200	250	5	10,80	0,15	25,00	0,52	61,0
200	250	15	10,60	0,15	24,60	0,51	60,0
200	250	25	9,70	0,14	23,00	0,48	56,0

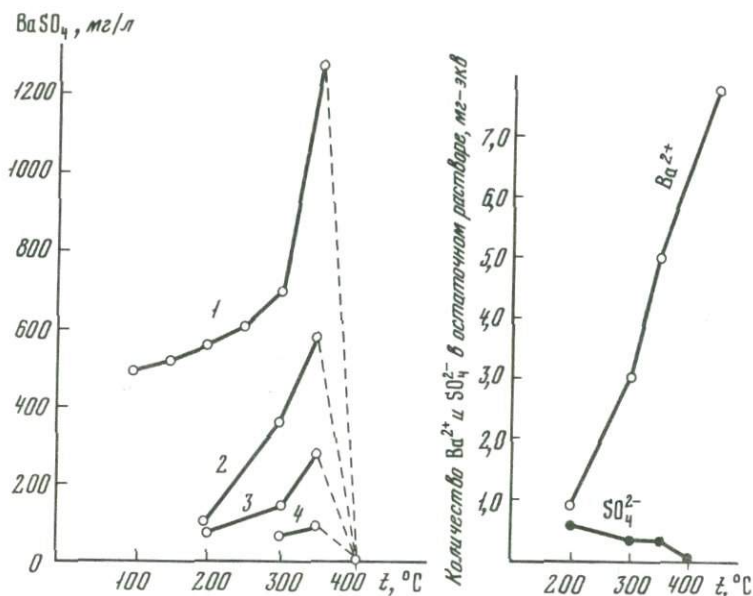


Рис. 33. Результаты анализа остаточного раствора, прореагировавшего с хлористыми растворами Na, Ca, K при различных температурах

1 — NaCl (0,3 н.) + KCl (0,2 н.) + CaCl<sub>2</sub> (0,24 н.); 2 — CaCl<sub>2</sub> (0,15 н.); 3 — NaCl (0,15 н.) + CaCl<sub>2</sub> (0,15 н.); 4 — CaCl<sub>2</sub> (0,1 н.)

Рис. 34. Результаты анализа остаточного раствора, полученного в опытах по взаимодействию барита с раствором 0,15 н. CaCl<sub>2</sub> в проточных условиях

ее парциального давления подавляют процесс замещения барита витеритом (рис. 32). В отобранном растворе уменьшается концентрация  $SO_4^{2-}$  и приближается к концентрации  $Ba^{2+}$ .

Необходимо отметить, что увеличение парциального давления  $CO_2$  до 5 ат резко влияет на степень взаимодействия барита с раствором бикарбоната натрия. Дальнейшее увеличение концентрации углекислоты практически не оказывает влияния на результаты опыта.

**Барит + (NaCl + KCl + CaCl<sub>2</sub>) + H<sub>2</sub>O.** Результаты исследования взаимодействия барита с растворами CaCl<sub>2</sub> и (NaCl + KCl + CaCl<sub>2</sub>) показали, что в интервале температур 100–350 $^{\circ}C$  растворимость барита во всех случаях увеличивается с повышением температуры (табл. 24) (рис. 33). В условиях надкритических температур на растворимость барита в хлоридных растворах оказывает заметное влияние давление. При более низких температурах роль давления невелика, поскольку растворитель представлен конденсированной фазой.

В относительно высокотемпературной области ( $\geq 350^{\circ}C$ ) давление оказывает влияние тем сильнее, чем выше температура, вследствие увеличения сжимаемости растворителя. Поэтому если изобара 200 ат проходит максимум и при 400 $^{\circ}C$  приближается почти к нулю, то изобара 500 ат, напротив, резко идет вверх при той же температуре.

При анализе конденсата в опытах, проведенных при температурах 200 $^{\circ}C$  и выше, наблюдается несоответствие весовых эквивалентов  $Ba^{2+}$

Таблица 24

Результаты обработки барита растворами хлоридов при повышенных  $t$  и  $P$  в проточных условиях

$t$ , °C	$P$ , ат	Состав раствора	$Ba^{2+}$		$SO_4^{2-}$		Количество бария, прореагировавшего с хлоридным раствором, мг/л	
			мг/л	мг-экв	мг/л	мг-экв		
200	87	0,1 н. раствор $CaCl_2$	37,8	0,55	4,51	0,09	64,0	
350	167		45,0	0,66	6,97	0,14	76,5	
400	200		Не обн.	—	Не обн.	—	—	
400	500	0,15 н. раствор $CaCl_2$	354,0	5,3	77,90	1,60	600,0	
200	16		54,3	0,79	28,70	0,59	92,0	
300	87		205,2	2,99	16,40	0,34	349,0	
350	167		344,0	5,00	17,20	0,35	583,0	
400	200		Не обн.	—	Не обн.	—	—	
400	500		531,0	7,73	2,46	0,05	200,0	
150	5	Смесь хлоридов $NaCl$ + $CaCl_2$ по 0,15 н.	17,2	0,25	12,76	0,26	29,0	
200	15		47,2	0,69	31,58	0,65	80,0	
300	87		82,6	1,21	44,70	0,93	140,0	
350	167		160,0	2,32	60,30	1,25	271,0	
400	200		Не обн.	—	Не обн.	—	—	
400	500		359,9	5,23	4,92	0,12	610,0	
100	1		Смесь хлоридов $NaCl$ — 0,3 н. $KCl$ — 0,2 н., $CaCl_2$ — 0,24 н.	286,1	4,17	45,10	0,94	486,0
150	5			302,6	4,70	70,52	1,46	513,0
200	16	323,0		4,73	66,42	1,34	552,0	
250	47	351,6		5,11	66,42	1,34	596,0	
300	87	407,1		5,90	63,96	1,33	690,0	
350	167	756,0		11,0	22,96	0,48	1281,0	
400	200	Не обн.		—	Не обн.	—	—	

и  $\text{SO}_4^{2-}$ , с преобладанием  $\text{Ba}^{2+}$  над  $\text{SO}_4^{2-}$ , причем с повышением температуры это несоответствие увеличивается (рис. 34).

Причиной обнаруженного "разбаланса" отрицательных и положительных радикалов служит образование при температурах  $\geq 200^\circ\text{C}$  новой твердой фазы ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ), замещающего барит.

При охлаждении системы барит — раствор ангидрит растворяется и на загрузке (кристаллах барита) не сохраняется.

Замещение барита ангидритом при взаимодействии барита с растворами, содержащими  $\text{CaCl}_2$  можно назвать катионным в отличие от замещения барита витеритом — анионного, которое отмечается при взаимодействии барита с растворами бикарбоната натрия.

Анализ процессов замещения барита витеритом и ангидритом в более общем виде для широкого интервала изменения условий дается в главе III настоящей книги.

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БАРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Обзор результатов экспериментальных исследований равновесий барита с растворами электролитов при гидротермальных условиях показывает, что имеющиеся на сегодня материалы представляют широкую основу для реконструкции процессов образования барита в природных условиях. Кроме того, уровень теоретических знаний в отношении закономерностей, определяющих равновесия барита (и других минералов) с растворами, в настоящее время достаточен для того, чтобы при необходимости расчетным путем дать количественное описание растворимости минералов в случае недостаточности данных для областей диаграмм систем, которые не освещены экспериментально.

Чтобы получить необходимые для такого рода расчетов данные, результаты экспериментальных исследований растворимости барита были обработаны на основе теории растворов сильных электролитов. Теоретическому обоснованию этого подхода, оценке его возможностей и ограничений, а также путям реализации посвящен ряд исследований авторов настоящей монографии [35, 36, 38], а также других исследователей [105].

В итоге этой обработки удастся представить отношения растворимости в сложных по составу системах для широкого интервала температур и концентраций растворов в ограниченном числе терминов, имеющих вполне определенный физико-химический смысл: произведениях активности труднорастворимых солей (минералов) и константах нестойкости ионных ассоциатов, образующихся в системе. Влияние концентрации электролитов учитывается в терминах теории сильных электролитов по Дебаю—Хюккелю путем введения коэффициентов активности ионов, теоретически рассчитанных из данных о физических свойствах растворителя (воды).

Согласно теории растворов сильных электролитов (в форме второго приближения) коэффициент активности  $i$ -го иона ( $\gamma_i$ ) является универсальной функцией ионной силы ( $I$ ) — и имеет следующее выражение:

$$\lg \gamma_i = \frac{Z_i^2 S_T I^{1/2}}{1 + B \frac{a}{\sigma} I^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $Z_i$  — заряд иона ( $i$ ),  $\frac{a}{\sigma}$  — полуэмпирический коэффициент, характеризующий сближение ионов в растворе (близок по порядку величин к радиусам гидратированных ионов),  $S_T$  и  $B$  — коэффициенты, значения которых рассчитываются теоретически как функция физических параметров растворителя (воды) и в первую очередь диэлектрической проница-

емости,  $I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2$ , где в свою очередь  $m_j$  и  $z_j$  — концентрации и заряды

всех видов ионов в растворе.

Для однозарядного иона ( $\gamma_1$ ) выражение (1) принимает вид

$$\lg \gamma_1 = - \frac{S_T I^{1/2}}{1 + B_a^0 I^{1/2}}, \quad (2)$$

для двухзарядного ( $\gamma_2$ )

$$\lg \gamma_2 = - \frac{4 S_T I^{1/2}}{1 + B_a^0 I^{1/2}}. \quad (3)$$

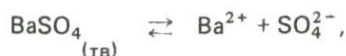
Для незаряженных частиц (ионных ассоциатов и растворенных газов) универсального выражения для значений коэффициентов активности нет. В первом приближении коэффициенты активности таких частиц принимаются равными единице при всех условиях. В отдельных случаях имеется более или менее сложная зависимость коэффициента активности таких частиц от ионной силы раствора и температуры [99].

Полученные таким образом значения констант могут быть затем использованы для решения обратной задачи — обоснованной интерполяции и (что особенно важно) экстраполяции свойств систем (в первую очередь величин растворимости) в тех областях систем, которые не освещены экспериментально. Для этого достаточно минимального числа опорных данных.

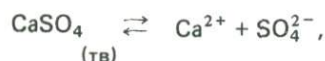
Ниже приводятся выражения для ряда основных констант, характеризующих равновесия в солевых системах с баритом, а также и с рядом других минералов: ангидритом, витеритом, кальцитом, характерных для месторождений барита.

Кроме того, поскольку в равновесии с этими минералами находится углекислота, приводятся основные константы, характеризующие растворение  $\text{CO}_2$  в воде и водносолевых растворах, и свойства  $\text{CO}_2$  в растворах.

Итак, имеется принципиальная возможность количественного описания процессов образования барита практически в любой реальной природной ситуации, если только известен механизм процесса:



$$L_{\text{BS}}^0 = a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_2^2 = L_{\text{BS}} \gamma_2^2. \quad (4)$$



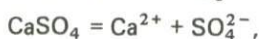
$$L_{\text{CS}}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_2^2 = L_{\text{CS}} \gamma_2^2. \quad (5)$$



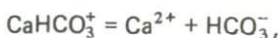
$$L_{\text{CC}}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_2^2 = L_{\text{CC}}^0 \gamma_2^2. \quad (6)$$



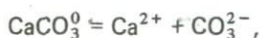
$$L_{BC}^0 = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = m_{Ba^{2+}} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_2^2 = L_{BC} \gamma_2^2. \quad (7)$$



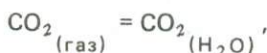
$$K_{CS}^0 = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4}} = \frac{m_{Ca^{2+}} \cdot m_{SO_4^{2-}}}{m_{CaSO_4^0}} \cdot \frac{\gamma_2^2}{\gamma_{CS}^0} = K_{CS} \cdot \frac{\gamma_2^2}{\gamma_{CS}^0}. \quad (8)$$



$$K_{CHC}^0 = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CaHCO_3^+}} = \frac{m_{Ca^{2+}} \cdot m_{HCO_3^-}}{m_{CaHCO_3^+}} \cdot \frac{\gamma_2 \cdot \gamma_1}{\gamma_1} = K_{CHC} \cdot \gamma_2. \quad (9)$$



$$K_{CC}^0 = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{CaCO_3^0}} = \frac{m_{Ca^{2+}} \cdot m_{CO_3^{2-}}}{m_{CaCO_3^0}} \cdot \frac{\gamma_2^2}{\gamma_{CC}^0} = K_{CC} \cdot \frac{\gamma_2^2}{\gamma_{CC}^0}. \quad (10)$$



$$B_0 = \frac{P_{CO_2}}{m_{CO_2}}. \quad (11)$$



$$B = \frac{P_{CO_2}}{m_{CO_2}^*}. \quad (12)$$

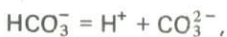
$$\lg \frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2}^*} = K_{sh} \cdot m_i,$$

где  $K_{sh}$  — коэффициент Сеченова

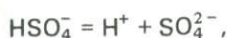
$$\text{или } \lg \frac{B_0}{B} = K_{sh} \cdot m_i. \quad (13)$$



$$K_{H_2C}^0 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} = \frac{a_{H^+} \cdot m_{HCO_3^-}}{m_{CO_2}} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_{CO_2}}. \quad (14)$$



$$K_{\text{HC}}^0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{HCO}_3^-}} \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (15)$$



$$K_{\text{HS}}^0 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{HSO}_4^-}} \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (16)$$

К сожалению, именно отсутствие конкретных сведений о механизме процессов является камнем преткновения при попытке количественного подхода к описанию процессов минералообразования вообще, даже в тех случаях, когда известна растворимость соответствующих минералов и имеется возможность оценить составы гипотетических минералообразующих растворов по данным состава газовой-жидких включений в минералах, как в случае с баритом.

Поэтому в настоящей работе рассматриваются лишь некоторые вопросы образования барита и делаются попытки описать отдельные черты этого процесса.

Подобные попытки делались и раньше, например, в работе [74], однако с недостаточными средствами, поскольку основывались на ограниченных материалах по растворимости барита и совершенно не содержали ссылок на данные о составах газовой-жидких включений.

Авторы настоящей работы, напротив, располагали для подобного анализа несравненно большим объемом данных:

1. Данными по растворимости барита в широком интервале изменения параметров, полученными в результате экспериментальных исследований, описанию которых посвящена глава II настоящей книги.

2. Термодинамическими данными, относящимися к равновесиям в системе  $\text{BaSO}_4$  — водные растворы электролитов, полученными в результате теоретической обработки соответствующих экспериментальных данных.

3. Данными химического анализа газовой-жидких включений в барите и ассоциирующих с ним минералах ряда месторождений (глава I настоящей книги).

Эти последние данные показывают, что природные минералообразующие растворы, связанные с баритовым оруденением, содержат по преимуществу хлориды натрия и кальция, иногда калия и магния. Ионная сила их колеблется в пределах от 0,3 до 3 единиц. Кроме того, как правило, присутствует углекислота.

Температуры образования барита по данным гомогенизации (декрипитации) колеблются в пределах 50–200°, не превышая 250°.

Наконец, важную дополнительную информацию об условиях образования барита дает термодинамический анализ наблюдаемых характерных парагенетических ассоциаций барита с другими минералами. Такой анализ позволяет выявить важные (в основном предельные) величины, характеризующие условия образования барита: лимитирующие значения концентраций  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) и других ионов, pH минералообразующих растворов и некоторые другие показатели процесса.

Таблица 25

Значения термодинамических констант для расчетов равновесий в системе  $Ba^{2+}-Ca^{2+}-SO_4^{2-}-CO_3^{2-}-HCO_3^- -H_2O(NaCl)$

Константы	50°С	100	150	200	250°С	Литературный источник
$\rho L_{BS}^0$	9,48	9,29	9,57	10,17	11,01	[36]
$\rho L_{CS}^0$	4,62	5,36	6,17	7,07	8,06	[105]
$\rho L_{CC}^0$	8,65	9,34	10,28	11,38	12,48	[36]
$\rho L_{BC}^0$	8,53	9,16	9,58	9,97	(225°)	[36]
$\rho K_{CS}^0$	2,55	2,64	3,11	3,71	4,40	[38]
$\rho K_{CHC}^0$	1,26	1,50	—	—	—	
$\rho K_{CC}^0$	3,35	3,76	—	5,54	—	[90]
$\rho K_{H_2C}^0$	6,31	6,41	6,71	7,13	7,66	[43]
$\rho K_{HC}^0$	10,18	10,14	10,34	10,71	11,20	[43]
$\rho B_{CO_2}^0$	1,67	1,99	2,13	2,14	2,05	[37]
$K_{Sh(NaCl)}^0$	0,088	0,083	0,083	0,094	0,121	[38]
$K_{Sh(CaCl_2)}^0$	0,162	0,162	0,163	0,20	0,24	[38]

Анализ основан, с одной стороны, на минералогических наблюдениях, позволяющих выявить тесные взаимоотношения между минералами в ассоциациях, содержащих барит, с другой — на использовании соответствующих физико-химических констант для минералов в равновесии с водными растворами (произведения активности, константы нестойкости комплексов и т.п.). Эти последние величины представлены в табл. 26.

Анализ ассоциаций барита с некоторыми характерными жильными минералами приводится ниже.

#### УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ БАРИТА С НЕКОТОРЫМИ ЖИЛЬНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Анализ систем с двумя и более числом минералов основан на решении систем уравнений, одни из которых связывают через константы реакций концентрации отдельных растворенных форм, другие — выражают материальный баланс в системе.

Принимая во внимание, что число различных форм, а следовательно, и переменных, в системах (особенно полиминеральных) очень значительно, расчет таких систем в общем виде представляет серьезную математическую задачу.

Однако все же главная трудность заключается в том, что такое общее решение должно приводить к необозримому числу вариантов, выбор

между которыми применительно к условиям природной ситуации представляет самостоятельную задачу, выходящую за рамки физико-химического подхода.

Сведения о минеральных ассоциациях барита, химическом составе и температурах гомогенизации газовой-жидких включений в жильных минералах существенно суживают параметры и позволяют конкретизировать условия минералообразования.

Благоприятным обстоятельством, существенно облегчающим анализ, является значительная концентрация электролита в гипотетических минералообразующих растворах. Благодаря этому оказывается возможным представить равновесия в системе в большинстве случаев при фиксированных значениях ионных сил, поскольку из-за малых величин растворимости участвующих минералов изменением концентраций растворов при их выпадении или растворении можно пренебречь.

В противном случае — если рассматривается взаимодействие минералов с чистой водой или сильно разбавленными водными растворами — ионная сила растворов существенно меняется в процессе взаимодействия, при расчетах это изменение следует учитывать. Для этого обычно прибегают к методу последовательных приближений.

#### АССОЦИАЦИЯ БАРИТ—АНГИДРИТ

Из уравнений реакции в системе  $\text{BaSO}_4\text{—NaCl—CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$  вытекают следующие уравнения, выражающие соотношения концентраций:

$$m_{\text{Ba}}^{2+} = m_{\text{SO}_4}^{2-} + m_{\text{HSO}_4^-} + m_{\text{CaSO}_4^0}; \quad (17)$$

(уравнение материального баланса)

$$m_{\text{SO}_4}^{2-} = \frac{L_{\text{BS}}^0}{m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_2^2}; \quad (18)$$

$$m_{\text{HSO}_4^-} = m_{\text{SO}_4}^{2-} \cdot \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_2}{K_{\text{HS}} \cdot \gamma_1} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot L_{\text{BS}}^0}{K_{\text{HS}} \cdot m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2}; \quad (19)$$

$$m_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{K_{\text{CS}}^0 m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4}^{2-} \cdot \gamma_2^2}{\gamma_{\text{CS}}^0} = \frac{K_{\text{CS}}^0 \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot L_{\text{BS}}^0 \cdot \gamma_2^2}{m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CS}}^0}. \quad (20)$$

Подстановкой уравнений (18–20) в (17) получается выражение для  $m_{\text{Ba}}^{2+}$  ( $S_{\text{BS}}$ ):

$$m_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{L_{\text{BS}}^0}{m_{\text{Ba}^{2+}}} + \frac{K_{\text{CS}}^0 \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot L_{\text{BS}}^0 \cdot \gamma_2^2}{m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CS}}^0} + \frac{a_{\text{H}^+} \cdot L_{\text{BS}}^0}{K_{\text{HS}} \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot m_{\text{Ba}^{2+}}} \quad (21)$$

или

$$m_{\text{Ba}^{2+}} = \left[ L_{\text{BS}}^0 \left( 1 + \frac{K_{\text{CS}}^0 \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_2^2}{\gamma_{\text{CS}}^0} + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{\text{HS}} \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2} \right) \right]^{1/2}. \quad (22)$$

Соотношения в рассматриваемой системе осложняются тем, что растворение  $\text{BaSO}_4$  в растворах  $\text{CaCl}_2$  при некоторых условиях может сопровождаться образованием твердой фазы  $\text{CaSO}_4$  (ангидрита). Качественно этот вывод следует из сопоставления величин произведений активности  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  (рис. 29): хотя различия в величинах достигают нескольких порядков (в пользу  $\text{CaSO}_4$ ), все же произведение растворимости  $\text{CaSO}_4$  в принципе может быть превышено, если концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  достаточно велики (по сравнению с  $\text{Ba}^{2+}$ ). С повышением температуры кривые температурной зависимости произведений активности сближаются, поэтому высокие температуры должны благоприятствовать при прочих равных условиях образованию  $\text{CaSO}_4$ , а не  $\text{BaSO}_4$ .

Количественно условия образования сульфатов Ba и Ca можно оценить, исходя из следующих соотношений:

$$m_{\text{Ba}^{2+}}/m_{\text{Ca}^{2+}} = L_{\text{BS}}^0/L_{\text{CS}}^0;$$

$$m_{\text{Ba}^{2+}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{L_{\text{BS}}^0}{L_{\text{CS}}^0}. \quad (23)$$

(эти соотношения следуют из условий равновесия в системе с двумя твердыми фазами:  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$  и получаются путем комбинирования уравнений типа (18) для каждого из сульфатов).

Сочетанием уравнений (21) и (23) с учетом того, что в присутствии твердой фазы

$$m_{\text{CaSO}_4^0} = \frac{K_{\text{CS}}^0 \cdot L_{\text{CS}}^0 \cdot \gamma_2^2}{\gamma_{\text{CS}}^0} \quad (24)$$

получается окончательное выражение, определяющее граничные концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ , достаточные для образования твердой фазы  $\text{CaSO}_4$  в равновесии с  $\text{BaSO}_4$  (или замещении барита ангидритом):

$$\left(m_{\text{Ca}^{2+}}\right)^2 \frac{L_{\text{BS}}^0}{\left(L_{\text{CS}}^0\right)^2} - \left(m_{\text{Ca}^{2+}}\right) \cdot K_{\text{CS}}^0 \cdot \frac{L_{\text{BS}}^0}{\gamma_{\text{CS}}^0} \cdot \gamma_2^2 - L_{\text{BS}}^0 \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{\text{HS}} \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2}\right) = 0. \quad (25)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 35, откуда следует, что при температуре  $200^\circ$  в растворах с концентрацией  $\text{CaCl}_2$  порядка 1 моль/л возможно образование  $\text{CaSO}_4$ . С повышением температуры минимальная, необходимая для замещения  $\text{BaSO}_4$  на  $\text{CaSO}_4$ , концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  резко снижается и при  $300^\circ$  наступает уже при 0,1 моль/л. Степень замещения определяется как концентрацией раствора  $\text{CaCl}_2$ , так и соотношением количеств твердой и жидкой фаз. В предельном случае, если объем раствора очень велик или порции его непрерывно обновляются на контакте с баритом, может произойти полное замещение  $\text{BaSO}_4$  на  $\text{CaSO}_4$ .

Явление замещения барита было отмечено при экспериментальном изучении воздействия растворов, содержащих  $\text{Ca}^{2+}$ , на барит (см. главу II). Химический анализ растворов, пропущенных через измельченный барит в условиях повышенных температур, показал несоответствие концентраций  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  — дефицит  $\text{SO}_4^{2-}$  по отношению к  $\text{Ba}^{2+}$  (см. рис.

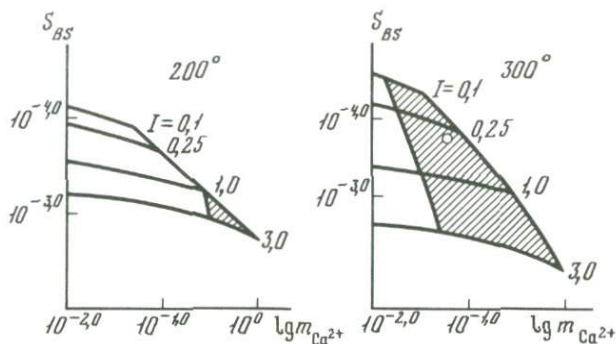


Рис. 35. Диаграмма взаимного замещения в системе  $\text{BaSO}_4 - \text{CaSO}_4$

34), что служит прямым указанием на связывание в новую фазу. Новообразования  $\text{CaSO}_4$  были обнаружены также и путем визуальных наблюдений (см. рис. 25). Экстраполяцией к значениям температур, при которых начинается "разбаланс" концентраций ионов, можно оценить температуру замещения при соответствующей концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ . Полученные таким образом значения для двух температур и концентраций нанесены на графики соответствующих изотермических сечений (см. рис. 35). Эти значения уверенно попадают в поле образования  $\text{CaSO}_4$ , таким образом согласие с экспериментом следует считать убедительным.

На рис. 36 представлена расчетная диаграмма растворимости барита в растворах различных концентраций в зависимости от температуры с учетом рассмотренного эффекта замещения и образования ионной пары  $\text{CaSO}_4^0$ . Сложная форма кривых растворимости является результатом сочетания четырех факторов: существования максимума на температурной кривой произведения активности, влияния ионной силы на коэффициенты активности ионов, образования ионной пары  $\text{CaSO}_4^0$  и, наконец, в некоторых случаях твердой фазы  $\text{CaSO}_4$  в высокотемпературных растворах, содержащих  $\text{CaCl}_2$ .

Итак, возможность замещения барита ангидритом определяется двумя переменными: температурой и концентрацией  $\text{CaCl}_2$  в растворе. Поскольку концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в баритобразующих растворах поддается прямому измерению (на основе данных анализа газовой-жидких включений), появляется принципиальная возможность независимой оценки максимальных температур формирования барита по признаку наличия или отсутствия ангидрита. На рис. 37 представлена диаграмма полей устойчивости барит-ангидритовой ассоциации в координатах температура—концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  для различных значений ионной силы с нанесенными значениями  $I$  и концентраций  $\text{Ca}^{2+}$  по данным состава газовой-жидких включений в баритах и сопутствующих минералах из различных месторождений. По этим оценкам максимальные температуры отвечают  $200-250^\circ$ . Если учесть, что данные гомогенизации газовой-жидких включений дают оценку минимальных температур образования барита, то можно говорить о некоторой температурной вилке баритообразования. Для кавказских месторождений барита нижняя температурная граница около  $30-40^\circ\text{C}$ .

С другой стороны, нередко ассоциирующиеся с баритом минералы, заведомо предшествовавшие его образованию, содержат включения с

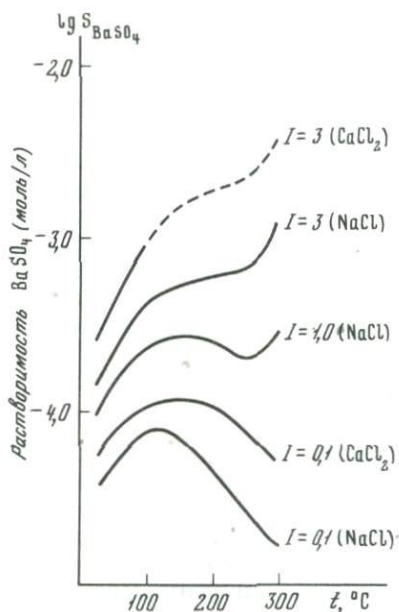


Рис. 36

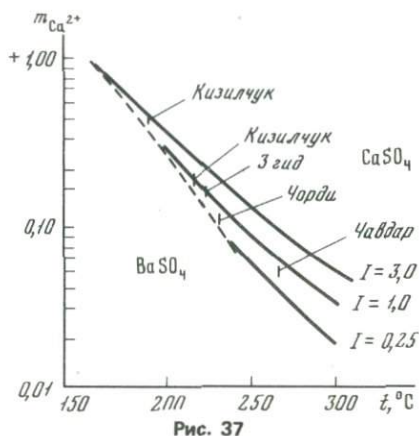


Рис. 37

Рис. 36. Расчетная диаграмма растворимости  $\text{BaSO}_4$  в растворах хлоридов

Рис. 37. Верхние температурные пределы формирования барита для некоторых месторождений, оцениваемые по концентрациям  $\text{Ca}^{2+}$  в жидких включениях

относительно высокими температурами гомогенизации и одновременно с высокими концентрациями  $\text{Ca}^{2+}$ . В этих случаях есть основания предполагать существование ангидритовой стадии, предшествовавшей образованию барита. При последующем охлаждении раствора этот "высокотемпературный" ангидрит растворялся. Однако, при благоприятных условиях он мог законсервироваться и частично сохраниться в кристаллах менее растворимых минералов, отлагавшихся одновременно с ним и наблюдаемых в современных гидротермальных образованиях. Так, в кварце из месторождения Чорди, который является одним из ранних минералов баритовых жил, а также в кальцитах из месторождений Тхмори и Кизилчук наблюдаются включения ангидрита. Эти кальциты тоже более ранние по отношению к бариту. Температуры гомогенизации двухфазовых жидких включений в этих ранних минералах (кварце и кальците) выше, чем в более позднем барите.

#### АССОЦИАЦИЯ БАРИТ-ВИТЕРИТ

Витерит — минерал, по-видимому, почти исключительно вторичного происхождения и объясан своим возникновением действием карбонатных растворов на сформировавшийся барит<sup>1</sup>. Поэтому в отношении витерита настоящий анализ ограничен только одной моделью его образования, а именно, воздействием углекислых растворов на барит.

<sup>1</sup> Простейшей моделью этого замещения является хорошо известная из практики аналитической химии методика перевода сульфата бария в карбонат с целью получения кислоторастворимой формы бария путем многократно повторяющейся процедуры действия растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на осадок  $\text{BaSO}_4$  кипячением и декантацией.

Граничные условия образования витерита определяются соотношением

$$m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \geq \frac{L_{\text{BC}}^0}{\gamma_2^2}, \quad (26)$$

вытекающим из уравнения (7)

Поскольку принятая модель отвечает ситуации воздействия на барит растворов, не содержащих  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , справедливо уравнение баланса

$$m_{\text{Ba}^{2+}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{(L_{\text{BS}}^0)^{1/2}}{\gamma_2} \quad (27)$$

(величиной  $m_{\text{HSO}_4^-}$  можно с полным основанием пренебречь по причине щелочного характера карбонатных растворов).

На основании уравнений (26) и (27) минимальная концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$ , достаточная для связывания  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{BaCO}_3$ , будет равна

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{L_{\text{BC}}^0}{m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_2^2} = \frac{L_{\text{BC}}^0}{(L_{\text{BS}}^0)^{1/2} \cdot \gamma_2}. \quad (28)$$

С другой стороны, величина  $m_{\text{CO}_3^{2-}}$  связана с  $m_{\text{HCO}_3^-}$  и  $P_{\text{CO}_2}$  уравнениями (11, 13, 15), комбинированием которых с (28) может быть получено следующее уравнение, выражающее максимальные значения парциальных давлений углекислоты, при которых барит может замещаться витеритом:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{HCO}_3^-}^2 (L_{\text{BS}}^0)^{1/2} \gamma_1^2 \cdot 10^{K_{\text{sh}} \cdot I}}{K_{\text{H}_2\text{C}}/K_{\text{HC}} \cdot L_{\text{BC}}^0 \cdot \gamma_{\text{CO}_2} \cdot B_0}. \quad (29)$$

На рис. 38 представлена соответствующая диаграмма.

Процесс замещения барита витеритом был экспериментально изучен действием на барит растворов в проточном реакторе высокого давления при  $200^\circ\text{C}$  (см. главу II, рис. 31). Было установлено, что при воздействии 0,1 н. растворов  $\text{NaHCO}_3$  в конденсате наблюдается несоответствие (разбаланс) концентраций ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в пользу последних. На образцах барита наблюдали образование витерита

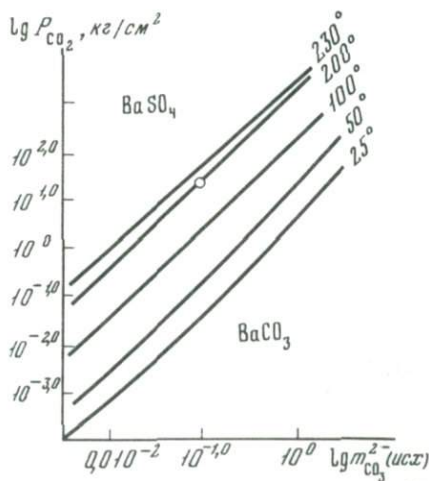


Рис. 38. Равновесные отношения в системе  $\text{BaSO}_4\text{--BaCO}_3$  при различных парциальных давлениях  $\text{CO}_2$

в виде корок. С введением в систему  $\text{CO}_2$  разбаланс ионов уменьшался и по достижении некоторой величины концентрации  $\text{CO}_2$  прекращался совсем (см. рис. 32).

На рис. 38 нанесена соответствующая граничная точка, отвечающая приблизительно моменту прекращения образования витерита — согласие следует признать удовлетворительным, принимая во внимание модельный характер эксперимента. Если руководствоваться только приведенным графиком, то можно сделать вывод, что условия формирования витерита из барита нельзя назвать очень "жесткими". В самом деле, даже при комнатных температурах замещение барита может происходить в результате воздействия растворов с парциальным давлением  $\text{CO}_2$  порядка десятых долей атмосферы. При  $200^\circ$ , как уже отмечалось выше, только давления 20–30 ат и выше способны подавить образование витерита. Следовательно, можно было бы ожидать в природных условиях широкого развитие этого процесса, притом с большей вероятностью при высоких, чем при низких температурах. Между тем в действительности дело обстоит как раз наоборот: витерит — сравнительно редкий минерал и преимущественно низкотемпературного генезиса. Причина заключается, по-видимому, в конкурирующей роли  $\text{Ca}^{2+}$ . Подробнее этот вопрос рассматривается в следующем разделе настоящей главы.

#### АССОЦИАЦИИ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Ba}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{CO}_2$

В основу анализа равновесий в полиминеральных системах с участием барита положена следующая модель: рассматривается взаимодействие минеральной пары барит—кальцит с растворами различной минерализации, содержащими ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также  $\text{CO}_2$  и превращения в составе твердых фаз в зависимости от температуры, концентрации и состава растворов. Модель основывается на наблюдении, что ассоциация барита с кальцитом наиболее типичная. Состав растворов соответствует данным химического анализа газово-жидких включений. Результаты представляется целесообразным выражать как функцию концентраций общего кальция,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$ , поскольку именно эти величины непосредственно измеряются при химико-аналитических определениях. Тем самым последовательно выдерживается принцип базирования модели по возможности на конкретных (первичных) данных экспериментальных исследований и полевых наблюдений.

Соотношения концентраций компонент в поле устойчивости твердых фаз  $\text{BaSO}_4-\text{CaCO}_3$  выражается следующими уравнениями (17–20) для барита и сульфатных форм серы, а также уравнениями для различных форм кальция:

$$\Sigma m_{\text{Ca}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaSO}_4^0} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0}, \quad (30)$$

$$m_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}}{K_{\text{CHC}}^0} \cdot \gamma_2, \quad (31)$$

$$m_{\text{CaCO}_3^0} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{\text{CC}}^0} \cdot \frac{\gamma_2^2}{\gamma_{\text{CC}}}, \quad (32)$$

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \Sigma m_{\text{Ca}} - m_{\text{CaSO}_4^0} - m_{\text{CaHCO}_3^+} - m_{\text{CaCO}_3^0}. \quad (33)$$

В свою очередь,

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = L_{\text{CC}}^0 / m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_2^2 \quad (\text{вытекает из уравнения (6)}, \quad (34)$$

$$m_{\text{HCO}_3^-} = \left( \frac{\gamma_2 K_{\text{H}_2\text{C}}}{\gamma_1 K_{\text{HC}}} m_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}} \right)^{1/2} \quad (35)$$

и

$$a_{\text{H}^+} = \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{C}} \cdot K_{\text{HC}}}{\gamma_2 \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}}} a_{\text{CO}_2} \right)^{1/2} \quad (36)$$

Оба последних уравнения получаются в результате комбинирования уравнений (14) и (15).

Граничные условия "справа" (со стороны высоких концентраций  $\text{Ca}^{2+}$ ) для этого поля фазовых равновесий описываются уравнениями

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \frac{L_{\text{CS}}^0}{L_{\text{BS}}^0} \quad (37)$$

и (24), из которых могут быть рассчитаны граничные значения концентраций  $\text{Ca}^{2+}$ , а следовательно, и  $\Sigma m_{\text{Ca}}$ . В области высоких концентраций  $\text{Ca}^{2+}$   $\Sigma m_{\text{Ca}}$  практически равны  $m_{\text{Ca}^{2+}}$ .

Граничные условия "слева" (со стороны низких концентраций  $\text{Ca}^{2+}$ ) определяются уравнением

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = L_{\text{BC}}^0 / L_{\text{CC}}^0 \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \quad (38)$$

При этом в связи с низкими концентрациями  $\text{Ca}^{2+}$  вклад всех форм нахождения Ca, кроме  $\text{Ca}^{2+}$ , в суммарную величину Ca возрастает. Отношения концентраций в поле  $\text{BaSO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaCO}_3$  определяются уравнениями

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{L_{\text{CS}}^0}{\gamma_2^2 \cdot m_{\text{Ca}^{2+}}}, \quad (39)$$

а также (19, 23, 24, 30—36). Уравнение баланса (17) в этом случае перестает выполняться, так как  $\text{SO}_4^{2-}$  переходит в осадок  $\text{CaSO}_4$ . В поле  $\text{BaSO}_4\text{—CaCO}_3\text{—BaCO}_3$  отношение концентраций определяется уравнением

$$m_{\text{Ba}^{2+}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot L_{\text{BC}}^0 / L_{\text{BS}}^0, \quad (40)$$

которое получается комбинированием уравнений (6) и (7), а также уравнениями (18, 19, 30—36). Уравнение баланса перестает выполняться, так как  $\text{Ba}^{2+}$  переходит в осадок  $\text{BaCO}_3$ .

На рис. 39 представлены поля устойчивости минеральных ассоциаций и соотношения концентраций компонентов в растворах различного состава, равновесных с этими ассоциациями. Рассмотрены крайние случаи в отношении величин, ионных сил и содержаний  $\text{CO}_2$  для интервала вероятных температур баритообразования (50—200°).

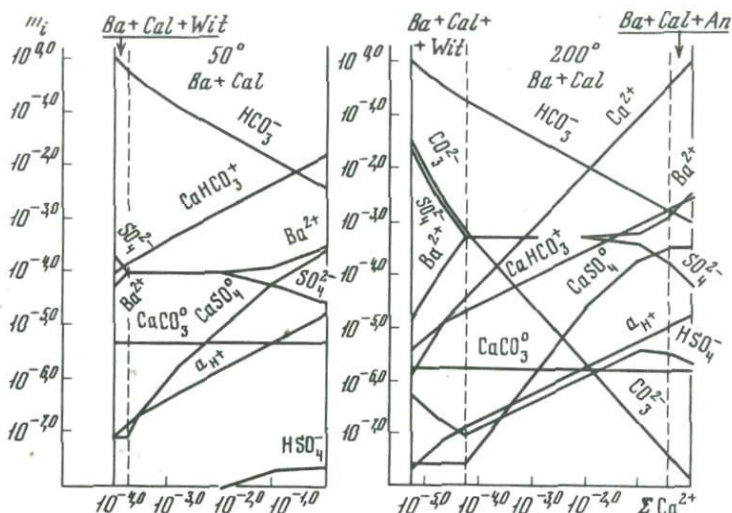


Рис. 39. Равновесия минералов в системе  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_2$ . Поля устойчивости твердых фаз; концентрации частиц в растворе (ось абсцисс) как функция  $\Sigma Ca$  в растворе (ось ординат)

Отметим ряд особенностей диаграмм.

1. Поле устойчивости ассоциации барит—кальцит простирается “по ширине” от  $10^{-4}$  —  $10^{-3,5}$  до  $10^{-0,5}$  —  $10^0$  и более грамм-ионов  $Ca$  на литр, т.е. охватывает интервал изменения величин концентраций  $Ca^{2+}$  в три порядка. В указанный интервал укладываются практически все найденные анализом газовой-жидкие включения величины концентраций  $Ca^{2+}$  (табл. 14). Этим объясняется то, что ассоциация барит—кальцит в природных условиях наиболее распространенная из всех возможных в рассмотренной группе минералов.

Присутствие кальцита отмечается в составе рудных тел всех исследованных месторождений (см. главу I). На многих баритовых жильных месторождениях наблюдаются участки, где кальцит преобладает над баритом. Следует отметить, что процессу баритообразования почти всегда предшествует карбонатизация вмещающих пород и образование в жилах кальцита, который часто по сравнению с относительно поздним баритом более высокотемпературный (месторождения Чорди, Тхмори, Кизилчук и др.). Образование близкоодновременных барита и кальцита происходило в одинаковых температурных условиях и из растворов, имеющих, по-видимому, один и тот же источник, что подтверждается идентичностью состава и одинаковыми температурами гомогенизации включений в этих минералах (см. главу I).

Наконец, на всех исследованных месторождениях барита наблюдаются также более поздние кальциты, обычно завершающие процесс рудообразования.

2. Поле устойчивости ассоциации барит—кальцит—ангидрит существует только при самой высокой температуре ( $> 200^\circ$ ) и лишь в растворах с высокими значениями ионных сил. При этом минимальная концентрация  $Ca^{2+}$ , достаточная для образования ангидрита, составляла  $10^{-0,4}$  моль/л. Содержание углекислоты не влияет на положение границы поля.

В природных условиях на изученных месторождениях барита парагенетическая ассоциация барит—кальцит—ангидрит не наблюдалась. В тех случаях, когда указанные минералы наблюдались вместе, они оказывались разновременными. Так, на месторождении Чорди, где ангидрит в качестве реликтового минерала был обнаружен в образцах кварца с температурой образования 200—250°, кальцит, согласно наблюдениям, выделялся уже после полного растворения ангидрита и только еще позже образовывался барит. В других случаях были найдены включения ангидрита в кальците из баритовых жил с температурами образования ~ 100° (месторождение Тхмори) и ~ 150° (месторождение Кизилчук). Образование же барита происходило позже, при температурах ~ 40—50°С (Тхмори) и ~ 100°С (Кизилчук).

На основании этих данных можно заключить только, что  $m_{\text{SO}_4^{2-}}/m_{\text{CO}_3^{2-}}$  в минералообразующих растворах, равновесных с ассоциацией кальцит—ангидрит, должно было составлять величину порядка  $10^{+4}$ , т.е. концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$  была весьма низкой, а максимальная концентрация  $\text{Ba}^{2+}$  не должна превышать  $10^{-4,3}$  моль/л. По-видимому, главная причина отсутствия трехминеральной равновесной ассоциации на изученных месторождениях заключается в относительной ее редкости по сравнению с двухминеральными, так как для образования трехминеральных ассоциаций требуется более жесткая выдержанность условий, чем для двухминеральных в отношении концентраций соответствующих компонентов.

3. Поле устойчивости ассоциации барит—витерит—кальцит также зависит от температуры, расширяясь с ее возрастанием. Однако поле сохраняется и при низких температурах (50°). Верхняя граница концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ , допускающей образование  $\text{BaCO}_3$ , сравнительно мало зависит от температуры, изменяясь в интервале 50—200° от  $10^{-3,75}$  до  $10^{-4,20}$  г-ионов Ca на литр.

На ширину поля сильно влияет концентрация (парциальное давление)  $\text{CO}_2$  — с ростом концентрации поле устойчивости (а следовательно, и вероятность образования  $\text{BaCO}_3$ ) существенно сокращается.

Как уже говорилось выше, данные, характеризующие состав барит образующих растворов, указывают на значительные концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  (0,02—1,0 моль/л). Такие высокие концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в природных минералообразующих растворах, по-видимому, исключают возможность прямого выделения витерита из баритобразующих растворов. Действительно, изучение природных образцов с витеритом из исследованных месторождений показало, что витерит образовался в результате замещения барита при воздействии на него поздних карбонатных растворов. Такой витерит наблюдается на некоторых месторождениях Кавказа (Чорди, Архыз, Джаланкол). В этом витерите, однако, отсутствуют газожидкие включения, что лишает возможности прямой оценки состава растворов, образовавших витерит. Многие образцы витерита содержат органическое вещество.

Необходимо отметить, что витерит и как вторичный минерал относительно редок на баритовых месторождениях. Например, на Кавказе присутствие витерита в баритовой жиле может расцениваться как минералогическая находка, а в пределах полиметаллических месторождений (с баритом) находки витерита не отмечались вовсе. Все это свидетельствует о специфичном составе поздних растворов в районах развития Кавказских баритосодержащих месторождений. Образование поздних кальцитов указывает на карбонатный состав этих растворов,

а отсутствие вторичного виверита в баритовых жилах — на содержание в этих растворах  $\text{Ca}^{2+}$  с концентрациями, превышающими  $\sim 10^{-4}$  моль/л. Кроме того, в случае существования генетической и пространственной связи баритовых рудопроявлений с полиметаллическими месторождениями образование виверита должно подавляться ионом  $\text{SO}_4^{2-}$ , присутствующим в растворе за счет окисления сульфидов.

Только в баритовых месторождениях Копет-Дага виверит наблюдается в промышленных количествах иногда более чем на 50% слагая рудное тело. Однако и здесь виверит замещает барит.

4. Важно отметить, что поля устойчивости минеральных ассоциаций, содержащих виверит и ангидрит, нигде не перекрываются. Это означает, что ассоциация виверита с ангидритом принципиально неустойчива во всем температурном интервале и, следовательно, как равновесная встречаться не может.

Действительно, насколько известно из литературы и по наблюдениям на изученных месторождениях эта ассоциация никогда не встречается.

5. Концентрация  $\text{Ba}^{2+}$  в равновесии с твердыми фазами в поле устойчивости  $\text{BaSO}_4\text{—CaCO}_3$  составляет при рассмотренных условиях величины порядка  $10^{-4}\text{—}10^{-3}$ . Величины концентраций  $\text{Ba}^{2+}$  этого порядка следует считать характерными для растворов, насыщенных по отношению к двум фазам одновременно. Вместе с тем концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  значительно возрастают в поле образования ангидрита за счет связывания  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{CaSO}_4$  и, наоборот, резко падают в поле образования виверита — за счет связывания  $\text{Ba}^{2+}$  в  $\text{BaCO}_3$ .

6. Задачей, сопряженной с рассмотренной системой минеральных ассоциаций, является анализ процесса взаимодействия кислых сернокислых растворов, насыщенных  $\text{Ba}^{2+}$ , с  $\text{CaCO}_3$  (известняком). Модель образования таких растворов следует из предположения о возможном механизме переноса  $\text{Ba}^{2+}$  в растворах сульфидного состава с последующим образованием барита при окислении сульфидной формы серы до сульфатной. В результате окисления должны образовываться растворы кислого состава. На участие сульфидной серы в образовании барита указывают результаты исследования изотопного состава серы барита и сульфидов из полиметаллических месторождений Северного Кавказа, а также присутствие  $\text{H}_2\text{S}$  в составе газовой-жидких включений в барите (см. главу I). С другой стороны, на возможность такого процесса указывает характер эволюции глубинных вулканических вод, а именно, повышение кислотности последних в результате окисления  $\text{H}_2\text{S}$  по мере их продвижения к поверхности [104].

Оценка этого взаимодействия при различных заданных условиях показывает, что практически во всех случаях образуется ангидрит (гипс), но не барит, вследствие конкурирующей роли  $\text{Ca}^{2+}$ , возникающего при разложении  $\text{CaCO}_3$ . В этой связи возникает вопрос, почему ангидрит (гипс) не характерен для зон взаимодействия баритобразующих растворов с карбонатными породами и минералами. Предполагается двоякое объяснение: либо ситуация, отвечающая модели взаимодействия растворов, содержащих окисляющуюся сульфидную серу, с карбонатами достаточно редка, либо образующийся на начальном этапе взаимодействия ангидрит (гипс) не сохраняется в дальнейшем, на более поздних (низкотемпературных) этапах процесса минералообразования (о чем говорилось выше при обсуждении вопроса об образовании промежуточных фаз).

## К ГЕНЕЗИСУ БАРИТА

Обращаясь теперь к проблеме формирования барита как такового, можно представить по крайней мере пять принципиально разных схем его образования:

1. Раствор, содержащий  $Ba^{2+}$ , воздействует на содержащие сульфат-ион вмещающие породы.
2. Раствор, содержащий  $SO_4^{2-}$ , воздействует на барийсодержащие породы, экстрагируя из них  $Ba^{2+}$ .
3. Смешение вод несущих раздельно  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ .
4. Раствор, содержащий  $Ba^{2+}$  и  $S^{2-}$ , подвергается окислению, в результате чего образуется  $SO_4^{2-}$ , связывающийся потом с  $Ba^{2+}$ .
5. Раствор, содержащий одновременно  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , в меру растворимости  $BaSO_4$  отделяет твердую фазу барита за счет изменения факторов, влияющих на растворимость: температуры, состава солевого раствора, его концентрации, pH раствора. В принципе число таких схем может быть значительно расширено за счет различных комбинаций факторов.

Некоторые указания на механизм образования барита в принципе могли бы быть почерпнуты из данных химического анализа газожидких включений. В самом деле, в случае реализации первой схемы образования в составе газожидких включений можно было бы ожидать избыточные концентрации  $Ba^{2+}$  над сульфатным ионом, второй — обратного соотношения, третьей — обеих комбинаций, четвертой — присутствия сероводорода и  $SO_4^{2-}$ , пятой — соотношения  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  близкие к эквивалентному (так как перенос барита в растворах, содержащих большие избыточные концентрации того или иного иона, должен быть ничтожно мал).

К сожалению, техника анализа составов газожидких включений на сегодня не настолько совершенна, чтобы обеспечить надежные соответствующие данные. Несмотря на это, можно сформулировать некоторые соображения, исходя из имеющихся в распоряжении данных о составе включений в баритах (см. табл. 30). Из рассмотрения этих данных следует, что во включениях, как правило, содержатся повышенные концентрации сульфатного иона — до 1–2 г/л, в отдельных образцах содержатся заметные количества  $H_2S$  (см. табл. 13). Этот материал дает некоторые самые общие основания полагать, что схемы 2 и 4 наиболее вероятны. Схемы 1–3 могут быть объединены на основе общего признака: компоненты, образующие барит, существуют раздельно вплоть до момента наступления контакта (сюда же надо по существу отнести и схему 4). Следовательно, концентрации компонент в принципе не лимитированы растворимостью барита. Однако присутствие в растворах  $Ca^{2+}$  позволяет наметить ограничения с другой стороны — со стороны растворимости  $CaSO_4$ : концентрации  $SO_4^{2-}$  могут быть ограничены "сверху", если отсутствует твердая фаза ангидрита. Такие оценки требуют введения граничных величин параметров, к числу которых относятся температуры, ионные силы и концентрации  $Ca^{2+}$ .

На рис. 40 представлены результаты построений, сделанных на основе указанного соотношения для температурных пределов 50–150° ионных сил 0,25–3,0 и крайних значений концентраций  $Ca^{2+}$ : от 1 до 0,05 моль/л. Из рассмотрения графика следует, что, хотя в общем случае интервал максимальных возможных концентраций  $Ca^{2+}$  колеблется в довольно

широких пределах, от  $10^{-1}$  до  $10^{-3,5}$ , эти пределы все же достаточно определены, в особенности если задаваться определенными температурами: так, для  $100^\circ$  колебание максимальных значений  $m_{\text{SO}_4^{2-}}$  составляет  $10^{-4,7} - 10^{-2,9}$ , т.е. крайние величины почти укладываются в один порядок. Во всяком случае они могут служить основой для обсуждения механизма баритообразования в дальнейшем.

Принятие схемы образования, основанной на смешении растворов при экстракции отдельных компонент, позволяет оценить содержание  $\text{Ba}^{2+}$

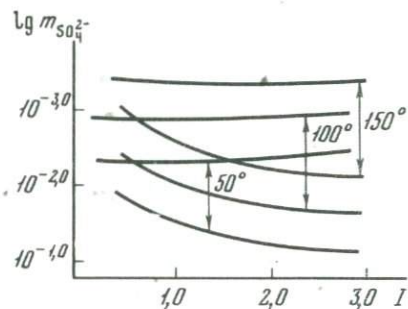


Рис. 40. Максимальные концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в равновесии с  $\text{CaSO}_4$

в растворах в момент образования барита. Если исходить из максимальных значений концентрации сульфатного иона  $10^{-1} - 10^{-3,5}$ , то минимальные концентрации  $\text{Ba}^{2+}$ , обеспечивающие образование барита, должны составлять величины порядка  $10^{-6,2} - 10^{-3,5}$ . Этими выводами исчерпываются суждения о рассмотренных схемах на основе только физико-химических критериев.

Можно попытаться оценить предельные концентрации ионов бария в баритобразующих растворах. Конкретно, на примере отдельных месторождений минимальную концентрацию  $\text{Ba}^{2+}$ , которая необходима для образования барита, если отсутствует ангидрит, можно определить, как уже упоминалось, по уравнению (40). Впервые возможность такой оценки концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  была показана в работе [75] на примере некоторых месторождений. Температуры образования барита и концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в баритобразующем растворе определяются по данным изучения включений в барите (термометрия и состав). Оценка верхнего предела концентрации ионов бария возможна при условии доказанности существования промежуточной ангидритовой стадии, предшествующей бариту. Следовательно, оценка максимально возможного содержания  $\text{Ba}^{2+}$  в баритобразующем растворе может быть проведена лишь на примере тех рудных тел, где обнаружены микровключения ангидрита в относительно ранних минералах (то же уравнение 40). Температуры образования ангидрита также устанавливаются по температурам гомогенизации газовой-жидких включений в минералах, содержащих ангидрит. Таким образом, для одного и того же месторождения устанавливаются пределы колебаний для концентрации ионов  $\text{Ba}$  в баритобразующих растворах. Такие расчеты были сделаны для трех месторождений: Чорди, Тхмори и Кизилчук. В баритовых жилах этих месторождений были обнаружены минералы с микровключениями ангидрита. Определены состав и температуры гомогенизации двухфазовых жидких включений в барите и минералах, содержащих включения ангидрита — кварца и кальцита. Результаты представлены в табл. 26.

Таблица 26

Предельные концентрации ионов Ва в баритобразующих растворах некоторых месторождений Кавказа

Месторождение	Температура образования, °С		$m \text{Ca}^{2+}$ , моль/л	$m \text{Ba}^{2+}$ , моль/л
	барита	ангидрита		
Чорди	100	250	0,25	$2,94 \cdot 10^{-5}$
			0,25	$28,8 \cdot 10^{-5}$
Кизилчук	100	150	0,35	$4,73 \cdot 10^{-5}$
			0,35	$1,39 \cdot 10^{-5}$
Тхмори	50	100	0,11	$1,51 \cdot 10^{-5}$
			0,11	$1,30 \cdot 10^{-5}$

Точка зрения, что барит образуется в результате окисления сульфидной серы, столь же традиционна, как и рассмотренные выше, и трудно добавить к ней что-нибудь новое, кроме общих соображений о порядках величин концентраций сульфатного иона, которые необходимы для образования барита по этой схеме. Уже в растворах с концентрацией  $\text{SO}_4^{2-} 10^{-3}$  г-иона/л растворимость  $\text{BaSO}_4$  не превышает  $2,5 \cdot 10^{-4}$  —  $0,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л или 58—17 мг/л, в растворах с концентрацией  $10^{-2,0}$  она падает на порядок. Иными словами, возрастание концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  моль/л должно приводить к отделению из раствора 9/10 количества находящегося в растворе бария или отлагать 50—15 мг/л барита.

Пятая схема образования барита является по существу схемой перетложения. Рассмотрим влияние на этот процесс различных факторов.

Влияние температуры на растворимость представлено графически на рис. 36. Для оценки роли температурного фактора минералообразования существенно не только абсолютное значение растворимости, но в не меньшей мере и характер температурной зависимости. Влияние солевых компонент на растворимость барита сводится не только к увеличению растворимости, но и к изменению самого характера зависимости растворимости от температуры: в области низких температур возрастает крутизна кривой температурной зависимости, а в области высоких — максимум вырождается и кривые становятся более или менее монотонно возрастающими. В то же время формирование минерала за счет изменения температурного фактора при условии нормальной эволюции растворов, т.е. их постепенного охлаждения по мере продвижения из глубин к дневной поверхности, возможно только в результате монотонного характера убывания растворимости минерала с уменьшением температуры. Таким образом, если говорить о высокотемпературных баритах, под которыми условно подразумеваются такие, которые образовались при  $150\text{--}200^\circ$ , то можно утверждать, что для их образования ионные силы растворов должны были составлять величины, не ниже 1—3. Что касается количественной стороны, то представление о минералообразующей способности растворов, насыщенных баритом, дает табл. 27.

Таблица 27

## Сопоставление эффективностей различных механизмов образования барита

Механизм образования барита	Количество раствора, необходимого для образования 1 кг барита
Окисление $S^{2-}$	—
Выщелачивание компонентов ( $Ba^{2+}$ , $SO_4^{2-}$ )	1—0,5 т
Слияние потоков	—
Нейтрализация кислого раствора	20—100 т
Ионное замещение	5 т
Перенос и переотложено за счет температурного градиента	120 т

Хотя температурный перепад растворимости может достигать значительных величин (до 100 мг/л), он не является сам по себе достаточно показательной величиной, поскольку трудно себе представить существование резких температурных перепадов в условиях развития гидротермального процесса. Более того, современные воззрения на процессы гидротермального минералообразования предполагают скорее относительную их изотермичность. Поэтому более показательной является величина температурного перепада растворимости, отнесенная к одному градусу температуры. Эти значения представлены в последней колонке табл. 27.

Еще одной теоретически возможной причиной отложения барита из раствора служит процесс замещения Ca на Na или K в растворе, насыщенном относительно  $BaSO_4$ . При  $150^\circ$  этот эффект привел бы к изменению растворимости от  $1,26 \cdot 10^{-3}$  до  $0,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что соответствует выпадению в твердую фазу 200 мг  $BaSO_4$  на 1 л раствора. Хотя практически трудно представить себе процесс, который мог бы быть причиной такого резкого изменения состава гидротермального раствора, тем не менее, если исходить из данных состава газовой-жидких включений в исследованных баритах из месторождений Южного склона Большого Кавказа, то оказывается, что в процессе эволюции баритобразующего раствора, т.е. от более ранних баритов к относительно более поздним, отношение  $Ca^{2+}/Na^+$  существенно изменяется в сторону уменьшения его значений от  $\sim 3$  до 1—0,5, а в некоторых случаях до 0,2 (месторождение Човдарское). Изменение величины отношения  $Ca^{2+}/Na^+$ , по-видимому, обусловлено взаимодействием гидротермального баритобразующего раствора с вмещающими породами, а также связыванием  $Ca^{2+}$  в кальцит. Следует отметить интенсивное развитие процесса карбонатизации в зонах окolorудного изменения вмещающих пород на этих месторождениях.

Как показали результаты экспериментальных исследований, изменение растворимости  $BaSO_4$  при высоких температурах в грубом приближении пропорционально концентрации хлоридов. Например, при  $250^\circ$  возрастание ионной силы раствора NaCl второе приводит к увеличению растворимости  $BaSO_4$  от  $10^{-3,1}$  до  $10^{-3,7}$ , т.е. в 2,9 раза. Это означает, что изотермическое упаривание растворов, насыщенных  $BaSO_4$ , не должно практически приводить к выпадению барита в широком интервале

концентраций — от 0,25 до 3 н., т.е. при упаривании объема более чем в 10 раз. К тому же отмеченный эффект имеет универсальный характер, поскольку он следует из общих закономерностей зависимости растворимости минералов в растворах электролитов от температуры (исключение представляют карбонатные системы, содержащие  $\text{CO}_2$ , поскольку упаривание их сопровождается потерей углекислоты, которая является важнейшим фактором, управляющим растворимостью в карбонатных системах). Модели процесса изотермического упаривания в природных условиях соответствует вторжение термального минералообразующего раствора в зону пониженного давления (например, полость, трещину или трещиноватую породу). При этом температура в этой зоне соответствует температуре раствора. Эффект изотермического упаривания следует иметь в виду при анализе подобного рода процессов, чтобы не переоценить роль упаривания в отложении минералов.

Растворимость  $\text{BaSO}_4$  в кислотах возрастает (в сравнении с водой и растворами электролитов) за счет смешения ионного равновесия  $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{HSO}_4^-$ , так как вторая константа диссоциации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет  $10^{-2,29}$  уже при  $50^\circ$ . Несложный расчет показывает, что изменение pH системы, содержащей  $\text{SO}_4^{2-}$  от 2 до 4, приводит к изменению доли  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе от 0,08 до 0,9, т.е. на порядок. Это означает, что при подщелачивании кислых растворов, насыщенных по отношению к  $\text{BaSO}_4$  от 2 до 4 ед. pH, из раствора должно отделяться 15–20 мг  $\text{BaSO}_4$ .

Этот вывод не распространяется на случай взаимодействия кислых растворов, содержащих  $\text{Ba}^{2+}$ , с карбонатами (кальцитом), так как образующийся в результате такого взаимодействия  $\text{Ca}^{2+}$  должен связывать  $\text{SO}_4^{2-}$  в ангидрит скорее, чем  $\text{Ba}^{2+}$  в барит, вследствие высоких концентраций образующегося  $\text{Ca}^{2+}$ . Этот случай рассматривался выше.

Итак, вероятны в принципе все рассмотренные процессы, приводящие к отделению барита из гидротермальных растворов. Однако оценить их действительные удельные вклады не представляется возможным на основе только лишь физико-химического подхода. Имеются возможности лишь очень приближенного полуколичественного их сопоставления. Если допустить, что количество осажденного барита определяется исключительно ресурсом  $\text{SO}_4^{2-}$ , принимая таким образом количество  $\text{Ba}^{2+}$  в системе преобладающим. Тогда концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  в свою очередь должна лимитироваться равновесием с ангидритом и определяется концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$  ("кальциевый показатель"). Если далее, согласно этому показателю, концентрация  $\text{SO}_4^{2-} \sim 10^{-2}$ , тогда для образования

Таблица 28

Оценка роли температурного фактора в образовании барита из растворов

Перепад температуры — $\Delta t$	Перепад растворимости — $\Delta S$ (в мг/л)	$\Delta S/\Delta t$
200–25	114	0,65
200–100	54	0,54
150–100	23	0,46
150–25	,84	0,67

1 кг барита, согласно схемам 1—4, требуется 0,5—1 т раствора, что значительно эффективнее 4 схемы, как будет показано ниже. Следует иметь в виду, однако, что ресурс  $Ba^{2+}$  вряд ли может быть больше, чем  $SO_4^{2-}$ , скорее наоборот, исходя из тех соображений, что распространенность бария в природе невелика. Поэтому цифра 0,5—1 т должна быть значительно увеличена (может быть на порядки).

Если предположить формирование барита путем переотложения за счет падения температуры, то для того чтобы привести в соответствие эту схему с представлениями об относительной изотермичности процесса минералообразования, ограничим условно перепад температур в зоне баритообразования десятью градусами. В этом случае наибольшая величина отделения барита составит 7 мг/л или 120 т на 1 кг.

Что касается эффекта осаждения за счет замещения ионов Ca на Na (или K), то даже частичное замещение может быть весьма эффективным (табл. 28).

Наконец, в случае взаимодействия кислых растворов, насыщенных  $BaSO_4$  с породами и минералами, оказывающими нейтрализующее действие, отделение барита может достигать 1 кг на 20—100 т раствора. Следовательно, сама по себе эта схема не выглядит очень эффективной, однако ее особенностью является возможность высокой степени локализации процесса баритообразования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в виде итога разносторонних исследований месторождений барита представляется целесообразным для выявления основных черт образования барита сопоставить сведения о процессе баритобразования, полученные на основе разных подходов: анализа газожидких включений в минералах, геолого-минералогических наблюдений, данных определения изотопного состава серы, барита и сульфидов, экспериментальных исследований систем и термодинамическом анализе равновесий.

Данные определения состава газожидких включений в минералах из баритовых жил характеризуют основной состав баритобразующих растворов. Они показали, что барит образовался из хлоридных и бикарбонат-хлоридных натрово-кальциевых растворов, содержащих углекислоту. В некоторых случаях вместе с  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в значительных количествах присутствовали ионы калия и магния. Четко наметившиеся особенности состава включений в барите из различных месторождений находятся в соответствии с данными геологических и геохимических исследований, что служит важным доказательством идентичности растворов включений в минералах из баритовых жил и состава баритобразующих растворов.

Несмотря на относительную однородность минералов по составу включений в пределах одного месторождения или района, наблюдаются некоторые отличия между ними для разных жил. Иными словами, установлена специфичность состава включений в минералах из одной жилы, даже если эта жила имеет значительную протяженность и мощность. Эта особенность может быть использована при разведке баритовых месторождений, состоящих из серии жил, особенно когда эти жилы меняют направление.

В процессе формирования баритовых месторождений состав баритобразующих растворов, pH и Eh не оставались постоянными. Эти изменения связаны с процессами взаимодействия раствора с вмещающими породами, выделением компонентов в твердую фазу (минералообразование), изменением режима газового состава и истории развития тектонической обстановки. Так, например, для многих баритовых жил Кавказа в процессе эволюции баритобразующих растворов меняется величина отношения  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  и концентрация водородных ионов. Сопоставление результатов разносторонних геохимических исследований, проведенных на кавказских месторождениях, позволило установить, что процесс формирования баритовых месторождений сопровождается в одних случаях развитием окислительных условий, в других — восстановительных.

Примером первого варианта служат баритовые и барит-полиметаллические месторождения Северного Кавказа. Второго — баритовые место-

рождения Южного склона Большого Кавказа, залегающие в среднеюрской вулканогенной толще. На Северном Кавказе образование барита в пределах полиметаллических месторождений связано с окислением сульфидной серы. Самостоятельные баритовые жилы, пространственно приуроченные к районам развития полиметаллических месторождений, генетически связаны с последними. Так же как и на полиметаллических месторождениях, для этих баритовых жил отмечается увеличение окислительного потенциала в процессе их формирования, поэтому на Северном Кавказе баритовые проявления могут быть использованы, как поисковый признак на полиметаллическое оруденение.

Наоборот, на Южном склоне Большого Кавказа исходной формой серы баритов и ассоциирующих с ними сульфидов была сульфатная сера. Развитие восстановительной обстановки в процессе формирования баритовых месторождений привело к образованию сульфидов на конечных этапах баритообразования. Результаты изучения растворимости барита в растворах электролитов и гидротермальных условиях показали, что растворимость барита зависит от состава хлоридного раствора, его концентрации, температуры и давления. Температурная зависимость имеет сложный характер, что обусловлено существованием температурного максимума произведения активности, влиянием ионной силы на коэффициенты активности ионов, образованием ионных ассоциатов  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$  (в растворах  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ ) и твердой фазы  $\text{CaSO}_4$  (в растворах  $\text{CaCl}_2$ ).

Теоретически предсказанный и экспериментально установленный факт образования твердой фазы  $\text{CaSO}_4$  при гидротермальных условиях в растворах, содержащих  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , т.е. по составу близких к природным баритобразующим растворам, дает основание предположить существование промежуточной гидротермальной ангидритовой фазы на раннем этапе формирования некоторых баритовых месторождений. Последняя не сохраняется до конца процесса минералообразования, поскольку растворимость сульфата кальция с падением температуры значительно увеличивается. Находки включений ангидрита в относительно более ранних минералах из баритовых жил Кавказа подтверждают наличие относительно высокотемпературной ангидритовой стадии на баритовых месторождениях. Однако присутствие ангидрита в баритовых жилах дает возможность оценить верхний предел концентрации ионов бария в гидротермальном растворе. Для некоторых месторождений Кавказа приведенная оценка минимальных и максимальных концентраций  $\text{Ba}^{2+}$  дает интервал от 0,05 до 60 мг/л.

Следует отметить, что образование на начальных, относительно высокотемпературных, стадиях гидротермального процесса промежуточных фаз, не сохраняющихся до конца процесса вследствие их высокой растворимости при низких температурах, может иметь в природных условиях, по-видимому, значительное распространение. Вообще, если растворимость минерала относительно низка при высоких температурах и высока при низких, т.е. минерал обладает отрицательным температурным коэффициентом растворимости, он может в принципе образовывать твердые промежуточные фазы. Этим свойством обладают практически все сульфаты, некоторые фториды, карбонаты (хотя растворимость последних зависит непростым образом от режима углекислоты). Образываясь на высокотемпературных стадиях гидротермального процесса, а затем растворяясь или замещаясь другими минералами на более поздних стадиях и тем самым участвуя в процессе формирования минеральных ассоциаций,

эти минералы должны как-то влиять на текстурные особенности сохранившихся минералов, хотя сами сохраняются далеко не всегда или только в исключительных случаях. Результаты физико-химического анализа природных ассоциаций некоторых жильных минералов с баритом, проведенного с использованием данных по растворимости барита, обработанных на основе теории сильных электролитов, показали, что наиболее распространенной должна быть ассоциация барита с кальцитом. Напротив, ассоциация витерита с ангидритом не должна наблюдаться в природных условиях. Подтверждением этому служат многочисленные баритовые месторождения и проявления. Во всех исследованных баритовых жилах без исключения кальцит второй (после барита) по распространенности минерал.

В баритовых месторождениях кальцит — сквозной минерал. Он предшествует бариту, образуется близко одновременно с ним и завершает процесс формирования месторождений. В зонах околожильного изменения вмещающих пород в пределах баритовых месторождений ведущим процессом является карбонатизация. Таким образом, не принимая во внимание данных состава газовой-жидкой включений в баритах, распространенность барит-кальцитовой ассоциации указывает на постоянное присутствие кальция в баритобразующих растворах. Весь приведенный выше экспериментальный материал свидетельствует об исключительно важной роли кальция в процессе баритообразования. Не будет преувеличением сказать, что образование барита регулируется кальцием. Следует подчеркнуть прежде всего, что чрезвычайно высокие содержания  $\text{Ca}^{2+}$  в гипотетических баритобразующих растворах, превосходящие несомненно концентрации и  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , делают природные системы гидротермальных растворов и минералов по существу открытыми по отношению к кальцию. Именно  $\text{Ca}^{2+}$  контролирует через произведения растворимости  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , а через них в конечном счете и концентрации  $\text{Ba}^{2+}$ . Высокие концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в баритобразующих растворах отражают большие ресурсы кальция в земной коре, способного переходить в раствор. Соли кальция, и в основном хлориды, значительно повышают растворимость сульфата бария и создают возможность транспортировки бария в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$ . С другой стороны, именно  $\text{Ca}^{2+}$  выводит  $\text{SO}_4^{2-}$  из раствора при высоких температурах, выделяясь в виде твердой фазы —  $\text{CaSO}_4$ , что создает условия для накопления  $\text{Ba}^{2+}$  в растворе. В этом случае улучшаются условия для выщелачивания бария из вмещающих пород, что и наблюдается на месторождениях Кара-Мазара и Северного Кавказа.

Присутствие кальция в гидротермальных растворах ограничивает температуру образования барита сверху. Высокие температуры ( $> 200^\circ\text{C}$ ) неблагоприятны для баритообразования, поскольку в этих условиях, для того чтобы образовался барит, а не ангидрит, концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе должны быть относительно низкими ( $< 0,1$  моль/л) (если иметь в виду данные состава газовой-жидкой включений), а  $\text{Ba}^{2+}$  — относительно высокими ( $> 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Следует отметить, что в природных водах такие концентрации бария, как правило, не отмечаются. Только в хлор-кальциевых рассолах наблюдаются значительные содержания  $\text{Ba}^{2+}$  (до нескольких грамм), при этом концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  превышают таковые  $\text{Ba}^{2+}$  в десятки раз [14]. Фактически в баритобразующих растворах концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  оцениваются приблизительно в пре-

делах от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  моль/л, т.е. не превышают, по-видимому, первых десятков миллиграммов в литре раствора.

Оценка температурных условий образования барита по данным его растворимости в гидротермальных условиях с учетом особенностей состава баритобразующих растворов (главным образом, содержание  $\text{Ca}^{2+}$ ) показала, что природный барит кристаллизовался преимущественно при низких температурах ( $< 200^\circ\text{C}$ ). Этот вывод находится в хорошем согласии с результатами термометрических исследований по газожидким включениям. Большинство (76%) определений температур гомогенизации двухфазовых жидких включений в барите дает значения в пределах от  $200$  до  $50^\circ\text{C}$  [44] и только 4% —  $> 280^\circ\text{C}$ . Выше отмечалось, что в кристаллах барита часто присутствуют так называемые аномальные включения, имеющие высокие температуры гомогенизации вследствие образования в кристаллах микротрещин, по которым могла происходить частичная потеря влаги из вакуоли. Поэтому к определениям температур гомогенизации включений в барите следует относиться с большой тщательностью и проявлять особую осторожность в отношении включений, имеющих высокие температуры гомогенизации. Контролем термометрических определений для высокотемпературного барита ( $> 200^\circ\text{C}$ ) должны быть определения состава растворов включений в барите и ассоциирующих с ним минералах и, главное, определения содержаний  $\text{Ca}^{2+}$ , поскольку образование такого барита могло произойти только при отсутствии или незначительной концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ . Конкуренция ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  отмечается не только в растворах хлоридов, но и карбонатов. Образование витерита из барийсодержащих растворов карбонатного состава ограничено, с одной стороны, максимальными концентрациями  $\text{SO}_4^{2-}$ , с другой —  $\text{Ca}^{2+}$ . Первый ион лимитирует образование барита, второй — кальцита. Для того чтобы выделился витерит, а не кальцит, содержания ионов кальция не должны превышать  $10^{-4}$  моль/л.

По-видимому, такие условия в природе практически нереализуемы, поэтому витерит по сравнению с баритом относительно редок и образуется в основном путем замещения барита при воздействии на него карбонатных растворов в гипергенных условиях.

Подводя итог исследованиям процессов формирования барита, необходимо подчеркнуть, что авторы настоящей работы не претендуют на исчерпывающий анализ этого сложного явления.

Если говорить о физико-химических основах для такого анализа, то обзор результатов экспериментальных исследований равновесий барита в гидротермальных системах показывает, что имеющийся на сегодня материал по данному вопросу в общем вполне достаточен для количественных оценок баритообразования во всем интервале параметров гидротермального процесса. К тому же уровень теоретических знаний о закономерностях, определяющих равновесия барита (и других минералов) в системах с растворами, на сегодня таков, что позволяет при необходимости расчетным путем получать количественные данные растворимости и взаимных превращений минералов для тех областей диаграмм систем, которые не освещены экспериментально.

Таким образом, имеется принципиальная возможность количественного описания процесса образования барита при условиях, отвечающих практически любой природной ситуации, путем построения соответствующей количественной модели этого процесса. Однако для создания такой модели необходимо знание механизма процесса.

К сожалению, именно отсутствие конкретных сведений о механизме процессов служит основным препятствием при попытке количественного подхода к описанию процессов минералообразования вообще, даже в тех случаях, когда известна растворимость соответствующих минералов и имеется возможность оценить составы гипотетических минералообразующих растворов по данным состава газовой-жидких включений в минералах, как в рассмотренном случае с баритом.

Главная трудность анализа процессов природного гидротермального минералообразования заключается в их сложности. Прежде всего, процессы минералообразования не одноактны, а наоборот, они, как правило, многостадийны.

Переход от одних стадий к другим, проявляющийся в смене характерных парагенетических ассоциаций минералов, отражает изменение факторов, влияющих на гидротермальный процесс, и в первую очередь изменение термодинамических параметров процесса и состава растворов. Стадии часто перекрывают друг друга и к тому же часто не завершены. Надежное выделение стадий и распознавание истинных парагенезисов на фоне многочисленных проявлений минералов и их различных генераций — первая и важнейшая задача на пути выявления механизма процесса. Механизм процесса в общем виде включает наряду с данными о параметрах протекания процесса, составе и концентрации растворов и т.п. целый ряд других показателей, без которых картина протекания процесса не может считаться исчерпывающей, а именно, динамику процессов отложения и замещения минералов, источники и баланс вещества, объемы и скорости протекания рудообразующих растворов, а также способ перемещения растворов и ряд других показателей. В отдельных случаях, по-видимому, необходимо учитывать и кинетику процесса. Разрешение этих вопросов требует привлечения данных геолого-минералогического характера, гидродинамики и данных других областей знаний, кроме физической химии.

Таким образом, более или менее полная реконструкция механизма процесса и построение на этой основе общей модели (или совокупности отдельных моделей) требует привлечения многих подходов, выходящих за рамки физической химии. Это стало ясно после многих лет надежд, которые возлагались на экспериментальные исследования систем и на физико-химический подход к анализу природных процессов как на универсальный при решении вопросов гидротермального минералообразования. Вместе с тем очевидно, что без физико-химического подхода вообще не может быть и речи о количественной модели процесса минералообразования.

Создание моделей процессов гидротермального минералообразования, основанных на физико-химическом подходе, дополненном данными других методов исследования, является делом близкого будущего. Настоящую работу следует рассматривать как опыт такого анализа, на относительно ограниченной основе, однако все же более широкой, чем это делалось раньше. Благодаря этому удалось вскрыть некоторые характерные черты процесса баритообразования.

В перспективе дальнейших исследований проблемы баритообразования могут быть намечены следующие пути.

Метод газовой-жидких включений остается на сегодня бесспорно главным при изучении условий минералообразования, позволяющим реконструировать, хотя и с некоторыми ограничениями, состав минералообразующих растворов и параметры минералообразования. Однако он требует

усовершенствования и прежде всего в направлении развития методик исследования индивидуальных включений в минералах взамен валовых величин. Кроме того, только освоение методов определения во включениях ионов, входящих в состав минерала-хозяина, позволит ответить на вопрос о соотношении концентраций минералообразующих ионов, и, следовательно, получить в отдельных случаях информацию о механизме формирования минерала. В случае баритообразования речь идет о концентрациях  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  во включениях в барите. Как было показано, одним из важнейших факторов, регулирующих образование барита, является концентрация в растворе  $Ca^{2+}$ . И хотя "кальциевый показатель" служит важной характеристикой баритообразующих растворов, он открывает только косвенный, а не прямой путь оценки концентрации  $Ba^{2+}$ , к тому же дающий только предельные значения концентраций, но не истинные (фактические). Далее, только метод анализа индивидуальных включений позволяет установить зональность их химического состава, а следовательно, и проследить эволюцию минералообразующих растворов. Важной проблемой исследования газовой-жидких включений остается определение углекислоты. Как показывает опыт определения  $CO_2$  в барите, имеются основания полагать, что углекислота находится не только в составе газовой-жидких включений, но, возможно, также и непосредственно входит в кристаллическую решетку.

Известно, что барит может включать в качестве изоморфной примеси стронций. Экспериментальные исследования коэффициента распределения стронция между твердой фазой барита и равновесными растворами представляет важную задачу, так как может дать важную дополнительную информацию об условиях формирования барита, являясь индикатором процесса и в первую очередь как термометр.

Очевидно, что общая модель процесса образования барита должна учитывать окислительно-восстановительные условия. Потенциал-задающими агентами в этом процессе должны быть скорее всего равновесия с участием форм серы и (или) железа. Кроме того, возможно прямое воздействие кислорода, растворенного в вадозных водах.

Наконец, важным дополнительным источником информации о некоторых сторонах процесса баритообразования, в частности об источниках рудного вещества, служат данные об изотопном составе, главным образом, серы.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ИССЛЕДОВАННЫХ МИНЕРАЛАХ

Состав газовой-жидких включений в барите и ассоциирующихся с ним минералах исследовали методом водной вытяжки, поскольку включения имели микроскопические размеры, и извлечение растворов из индивидуальных включений оказалось невозможным.

Методом водной вытяжки определяется суммарный (валовый) состав растворов, как первичных, так и вторичных. Поэтому лучше всего его применять для гидротермальных минералов последних стадий образования, содержащих небольшой процент вторичных включений. Известно несколько способов проведения водных вытяжек [29, 41, 42, 46, 67].

Большинство исследователей, используя метод валового анализа жидкой фазы включений, для извлечения: последней растирают навеску минерала, содержащего включения, а затем производят водную вытяжку из полученного порошка. Эта операция содержит две возможные причины возникновения ошибок. Во-первых, из тонкорастертого минерала могут переходить в раствор вытяжки посторонние ионы, присутствие которых в вытяжке связано с растворением минерала, и содержащихся в нем твердых микро-примесей. Во-вторых, порошок минерала может сорбировать некоторые ионы из раствора. Поэтому для того, чтобы, с одной стороны, свести к минимуму эти ошибки, и с другой — отдельно определять состав включений разных генераций, содержащихся в исследуемом образце, было предложено вскрывать включения путем их растрескивания при нагревании до температур, несколько превышающих температуру их декрипитации [46]. Проведение серии последовательных нагреваний до температур, отвечающих пикам на кривых декрипитации исследуемых образцов и следующих за этим водных вытяжек, позволяет определять состав различных по температурам гомогенизации групп включений [46].

При исследовании состава включений в барите была сделана попытка провести водные вытяжки с применением растрескивания. Однако результаты анализа показали весьма низкие содержания компонентов и не была достигнута воспроизводимость параллельных определений. Воспроизводимости не было и в том случае, когда проба барита, приготовленная для такого анализа, измельчалась до разной крупности зерен (0,1; 0,5; 1,0 мм). Несмотря на сходимость результатов определения воды в этих пробах, концентрации компонентов оказались различными, причем самые низкие содержания наблюдались в вытяжках, проведенных после декрипитации крупнораздробленного барита (0,5 и 1,0 мм). Результаты проведенных опытов дают основания предполагать, что раствор из включений

Таблица 29

## Химический состав последовательных водных вытяжек из барита, в мг-экв

Номер вытяжки	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
1	0,01	0,13	0,06	0,05	0,02
1 <sup>а</sup> (повторная)	0,01	0,03	0,05	0,01	0,004
2	0,01	0,17	0,04	0,075	0,002
2 <sup>а</sup> (повторная)	0,01	0,002	0,04	0,01	0,002
3	0,06	0,17	0,06	0,07	0,004
3 <sup>а</sup> (повторная)	0,06	0,03*	0,06	0,01	0,002
3 <sup>б</sup> (третья)	0,04	0,03	0,06	0,008	0,002
3 <sup>в</sup> (четвертая)	0,04	0,02	0,06	0,005	0,002

полностью не вымывался вытяжкой из-за слабого раскрытия трещин, образующихся при декрипитации минерала, а солевые компоненты, видимому, остаются в вакуолях в виде твердого остатка. Опыты, проведенные с кварцем, содержащим включения с минералами-узниками (в основном, хлориды щелочей), доказывают это.

Присутствие твердых фаз во включениях свидетельствует о высоких ( $\approx 30$ –40%) концентрациях растворов. Температуры полной гомогенизации включений находились в пределах от 750 до 300°C.

Водные вытяжки из кварца проводились после его нагревания до температур 200, 500, 800 и 1000°. Одновременно из той же пробы при нагревании определяли воду для оценки концентрации солевых компонентов в растворах включений. Содержания последних во всех случаях оказались низкими (от 100 до 10 г/л раствора), причем не наблюдалось повышения концентрации растворов включений от относительно низкотемпературных к высокотемпературным.

Результаты анализов водных вытяжек из этого кварца, полученные после его раздавливания, оказались сопоставимыми с визуальными оценками концентраций растворов включений.

Таким образом, метод декрипитационного вскрытия включений не имеет преимуществ перед методом вскрытия включений растиранием.

Все приведенные в главе I данные по составу включений в минералах, главным образом баритах, получены методом водных вытяжек после растирания. Ниже излагается последовательность хода анализа.

Материал для анализа был тщательно отобран. Предпочитались образцы из участков жил, сформировавшихся в спокойной тектонической обстановке и не претерпевшие воздействия растворов позднейших стадий минералообразования, а также образцы из друзовых полостей и занорышей.

Обычно в материале, отобранном для водной вытяжки, доля вторичных включений не превышала 20%. Отобранный материал дробили на обломки размером 1–2 мм или 0,5–1 мм, промывали дистиллированной водой, высушивали и истирали в агатовой ступке. Измельченную пробу обрабатывали дистиллированной водой, затем подогретый приблизительно до 70°C раствор фильтровали. Весовое отношение твердой фазы к воде, равное 1 : 2, обеспечивало извлечение всех солей, присутствовавших во включениях и выпавших в осадок при вскрытии вакуолей.

	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Сумма анионов	Сумма катионов
	0,03	Сл.	Сл.	0,010	0,20	0,11
	0,002	"	Нет	0,005	0,09	0,02
	0,085	0,005	Сл.	0,002	0,22	0,17
	0,01	0,003	Нет	Нет	0,07	0,025
	0,14	0,003	0,001	0,005	0,29	0,22
	0,05	0,002	Нет	0,001	0,15	0,065
	0,04	0,002	"	0,001	0,13	0,053
	0,04	0,002	"	0,001	0,12	0,05

Для определения химического состава водных вытяжек пользовались методами полумикроанализа — объемным и калориметрическим. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Sr<sup>2+</sup> определяли методом пламенной фотометрии.

С целью выявления возможных ошибок при определении состава растворов включений проводились специальные исследования. Они показали, что в барите относительно большие содержания SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в водной вытяжке (табл. 29) вызваны растворением CaSO<sub>4</sub> и SrSO<sub>4</sub>, образующих мелкодисперсную примесь в барите. Для того чтобы исключить ошибки, обусловленные растворением минерала хозяина и сопутствующих ему твердых примесей, обычно проводят многократно повторяемые водные вытяжки из одной и той же пробы [67]. В растворе после первой обработки исследуемого материала водой присутствуют как ионы, растворенные с поверхности измельченной твердой фазы, так и водорастворимые соли, выщелоченные из включений. Следующие вытяжки содержат лишь ионы, связанные с растворением минерала. Поэтому если обрабатывать водой при одинаковых условиях много раз промытую уже пробу, состав промывных вод должен быть постоянным. Таким образом, определив солевой фон, создаваемый растворимостью минерала-хозяина и присутствующих в нем примесей, можно исправить данные анализа первой, основной, вытяжки, а именно вычесть повторяющийся результат одной из последующих вытяжек из результатов первой. Полученная разница будет отвечать именно составу растворов, заполнявших вакуоли, вскрытые при измельчении образца. В табл. 29 приведены результаты многократных вытяжек из барита и ассоциирующих с ним карбонатов. Из ее рассмотрения следует, что концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> как в первой, так и в последующих водных вытяжках приблизительно одинаковы. Следовательно, источником сульфат-иона, присутствующего в растворе вытяжки, служат твердые примеси в барите и карбонатах — сульфаты кальция и стронция.

Растворимость самого барита в воде весьма низка (~ 1–5 мг/л при температурах от 25 до 95°C), поэтому она объясняет присутствие относительно высоких концентраций SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в водных вытяжках (0,8–9,0 мг/200 мл H<sub>2</sub>O).

Все анализы водных вытяжек из барита показывают преобладание суммы мг-экв анионов над суммой мг-экв катионов (табл. 30). Это

Т а б л и ц а 30

## Химический состав водных вытяжек из барита

Месторождения	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		Cl <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	мг/100 г барита	мг-экв	мг/100 г барита	мг-экв	мг/100 г барита	мг-экв
Чорди	0,30	0,005	5,50	0,15	3,28	0,06
"	6,40	0,10	5,10	0,14	4,90	0,10
"	0,60	0,01	4,20	0,12	3,20	0,07
"	0,30	0,005	2,80	0,08	1,02	0,02
Квайса	3,05	0,05	4,41	0,12	9,06	0,18
Телнари	2,30	0,04	4,90	0,14	4,10	0,08
Окуреша	4,70	0,08	14,20	0,40	5,70	0,12
Зуби	0,90	0,01	3,30	0,09	1,90	0,04
Човдар	Не обн.	—	2,13	0,06	2,10	0,04
"	1,56	0,02	4,34	0,12	2,05	0,04
Арпаклен	0,79	0,01	7,27	0,20	2,41	0,05
"	0,36	0,006	8,20	0,23	0,82	0,02
Беглер	1,19	0,02	4,33	0,12	1,28	0,02
Кумыш-Таш	Не обн.	—	5,30	0,15	3,30	0,07

Т а б л и ц а 30 (окончание)

Месторождения	K <sup>+</sup>		Сумма анионов, мг-экв	Сумма катионов, мг-экв	Ошибка анализа, %
	мг/100 г барита	мг-экв			
Чорди	0,20	0,005	0,21	0,15	-20
"	0,05	0,001	0,34	0,23	-19
"	0,05	0,001	0,20	0,09	-25
"	0,05	0,001	0,10	0,06	-40
Квайса	0,20	0,005	0,35	0,22	-20
Телнари	0,12	0,003	0,26	0,16	-23
Окуреша	0,02	—	0,60	0,40	-20
Зуби	0,20	0,005	0,14	0,08	-27
Човдар	0,05	0,001	0,10	0,05	-33
"	0,05	0,001	0,19	0,11	-32
Арпаклен	0,16	0,004	0,26	0,22	-8
"	0,20	0,004	0,26	0,24	-4
Беглер	1,00	0,002	0,14	0,15	-3
Кумыш-Таш	0,12	0,003	0,22	0,14	-22

несоответствие обусловлено, с одной стороны, недооткрытием части положительных ионов, и с другой — сорбцией некоторых катионов на поверхности растертого материала-хозяина.

Поиски других компонентов в водных вытяжках, имевшие целью восполнить разбаланс катионов и анионов, не дали положительных результатов.

	Ca <sup>2+</sup>		Sr <sup>2+</sup>		Na <sup>+</sup>	
	мг/100 г барита	мг-экв	мг/100 г барита	мг-экв	мг/100 г барита	мг-экв
	2,00	0,10	0,80	0,02	0,82	0,04
	4,10	0,20	0,70	0,015	0,60	0,03
	1,00	0,05	0,90	0,02	0,40	0,02
	0,90	0,02	0,90	0,02	0,40	0,02
	3,19	0,16	0,45	0,01	1,43	0,06
	1,70	0,08	0,80	0,02	1,50	0,06
	6,80	0,34	0,80	0,02	1,32	0,06
	0,52	0,03	Не обн.	—	1,20	0,05
	0,44	0,02	0,18	0,004	0,51	0,02
	1,46	0,07	0,20	0,004	0,62	0,03
	1,18	0,06	1,99	0,04	2,76	0,12
	1,20	0,06	1,69	0,03	3,40	0,15
	0,70	0,03	2,00	0,04	1,76	0,08
	0,85	0,04	1,00	0,02	1,80	0,08

Для того чтобы оценить ошибки, возникающие за счет сорбции ионов, были проведены определения сорбционных свойств барита, карбонатов и кварца. С этой целью были приготовлены растворы, приблизительно отвечающие составу водных вытяжек из указанных минералов. Этими растворами обрабатывали хорошо отмтый порошок минерала. Вся процедура отвечала условиям приготовления водной вытяжки.

Результаты этих экспериментов показали, что ионы хлора практически не задерживаются на растертом минерале и почти полностью переходят в фильтрат (табл. 31, 32). Наоборот, катионы частично сорбируются, причем степень сорбции того или иного катиона зависит от степени измельчения образца и состава раствора. В большей степени, как правило, сорбируется тот катион, концентрация которого в растворе, взаимодействующем с минералом, наиболее высокая относительно других металлов.

Попытки десорбировать ионы путем выщелачивания их горячей водой показали, что ионы щелочных металлов легко смываются с поверхности образца, а ионы кальция и стронция остаются сорбированными на растертом минерале. Как показывают анализы водных вытяжек из барита и ассоциирующих с ним минералов (см. табл. 30), преобладающим катионом является Ca<sup>2+</sup>, поэтому можно предположить, что дефицит положительных ионов относительно отрицательных обусловлен именно неполным переходом в анализируемый раствор ионов кальция. Так как известно, что в присутствии серной кислоты уменьшается сорбция кальция на поверхности порошка BaSO<sub>4</sub> [93], был проведен следующий опыт. Параллельно с выщелачиванием водой растворимых солей жидких включений из измельченного до порошка барита производили обработку другой части той же пробы 0,5 н. серной кислотой. Сравнение результатов анализа обеих вытяжек показало, что они различаются по содержанию кальция.

Таблица 31

Вытяжки растворами хлоридов Na, K, Ca, Sr из барита (γ/мл)

№ пп	Проба	Вытяжки из барита раствором			
		Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1	Хлоридный раствор, которым производилась вытяжка	21,00	5,90	1,70	3,80
2	Вытяжка раствором (1) из барита	20,95	6,00	1,70	1,50
3	То же	20,80	5,00	2,00	1,00
4	"	20,90	5,10	1,80	1,20
5	"	20,90	6,00	1,65	0,50
6	"	20,90	6,00	1,60	1,80
7	Хлоридный раствор, которым производилась вытяжка	36,40	15,20	3,50	5,40
8	Вытяжка раствором из барита	36,20	5,70	3,40	5,00
9	То же	36,00	5,30	3,00	5,40
10	"	36,10	4,90	3,50	5,20

	Повторная вытяжка водой					
	Sr <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
	5,0	-	-	-	-	-
	2,00	0,20	0,60	0,09	0,10	0,20
	2,10	0,30	1,10	0,30	0,10	0,07
	1,80	0,10	0,85	0,30	0,07	0,39
	1,20	0,20	0,70	0,34	0,23	0,20
	0,45	0,15	0,50	0,20	0,10	0,50
	0,12	-	-	-	-	-
	0,12	0,40	5,20	0,50	1,00	0,10
	0,24	0,60	5,65	0,50	1,50	0,12
	0,10	0,20	6,00	0,20	1,70	0,10

Таблица 32

Вытяжка хлоридным раствором Na, K, Ca и Sr из кварца и кальцита (γ/мл)

№ пп	Проба	Вытяжка раствором хлоридов			
		Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1	Хлоридный раствор, которым производилась вытяжка	21,00	5,90	1,70	3,80
2	Вытяжка раствором (1) из кварца	19,50	5,10	1,50	0,40
3	Вытяжка раствором (1) из кальцита	21,00	6,00	1,80	32,00
4	То же	20,50	5,50	1,50	25,20
5	"	20,80	5,30	1,50	16,50
6	Хлоридный раствор, которым производилась вытяжка	36,40	15,20	3,50	5,40
7	Вытяжка раствором (6) из кальцита	34,20	8,30	3,00	34,80

	Повторная вытяжка водой					
	Sr <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
	5,00	-	-	-	-	-
	Нет	1,02	0,65	0,33	0,08	0,20
	1,90	0,20	1,00	0,50	24,20	0,64
	3,10	0,70	0,80	0,30	14,50	0,35
	1,00	0,30	1,00	0,50	10,25	0,80
	0,12	-	-	-	-	-
	0,12	1,50	6,00	0,80	25,00	-

В присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ca<sup>2+</sup> не сорбировался и полностью переходил в вытяжку. При сопоставлении сумм мг-эквивалентов отрицательных ионов водной и положительных ионов сернокислой вытяжки оказалось, что они приблизительно равны (табл. 33). Поскольку основные ошибки, возникающие при извлечении растворов включений в барите методом

водной вытяжки, вызваны растворением мелкодисперсных примесей CaSO<sub>4</sub> и SrSO<sub>4</sub> и сорбцией части положительных ионов, главным образом кальция, конечные результаты анализов (см. главу I), приведены с учетом этих ошибок. Аналогичные поправки внесены в результаты анализов водных вытяжек из карбонатов и кварца.

Таблица 33

Сравнение составов водной и сернистой вытяжек из баритов (мг-экв)

№	Водная вытяжка						
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сумма анионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1	0,100	0,146	0,100	0,346	0,083	0,004	0,120
2	—	0,124	0,040	0,164	0,063	0,011	0,013
3	0,05	0,12	0,18	0,35	0,06	0,005	0,16
4	0,005	0,08	0,02	0,105	0,02	0,001	0,02

Для того чтобы оценить концентрацию растворов, законсервированных в исследованных минералах, производили определение воды, содержащейся в жидких включениях. Был использован метод прямого определения воды [70].

Принцип этого метода основан на поглощении влаги, выделяющейся в результате растрескивания исследуемого образца при нагревании, в поглотительных трубках Прегля, наполненных ангидроном.

Декрипитация исследованных образцов проводилась при температурах 800–1200°C. Нагрев до столь высоких температур был необходим для полного извлечения влаги из включений. При более низких температурах материал растрескивался неполностью и результаты параллельных анализов, как правило, не совпадали.

Одним из наиболее распространенных газовых компонентов в гидротермальных растворах служит CO<sub>2</sub>. Исходя из распространенности парагенетических ассоциаций барита с карбонатами, можно полагать, что углекислые компоненты, присутствовавшие в составе баритобразующих растворов, играли весьма значительную роль при образовании баритсодержащих ассоциаций. Поэтому большой интерес представляют количественные определения CO<sub>2</sub>, а также соотношения углекислоты с HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Определение суммарного количества свободной CO<sub>2</sub>, присутствующей в составе включений, проводилось по методике, в основу которой положен микрометод кондуктометрического определения углекислоты и углерода в различных веществах, принцип которого основан на измерении электропроводности раствора Ba(OH)<sub>2</sub>, служащего поглотителем CO<sub>2</sub> [27].

Впервые этот метод был использован для определения CO<sub>2</sub> в газожидких включениях минералов Н.И. Хитаровым и Е.В. Рентгартен [69].

Часть определений была сделана с одновременным определением CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Для этого перед змеевиковым поглотителем с Ba(OH)<sub>2</sub> помещали поглотительные трубки с ангидроном или определения CO<sub>2</sub> проводили по способу, предложенному О.И. Мироновой и Г.Б. Наумовым [40]. Все результаты определений углекислоты во включениях из баритов для одних и тех же образцов, выполненные разными способами (в том числе и таким, при котором определение CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O проводилось из разных навесок), показали хорошую сходимость.

Вскрытие включений для извлечения CO<sub>2</sub> происходило в результате растрескивания образцов при нагревании до 300–500°C.

Водная вытяжка		Вытяжка серной кислотой				
Sr <sup>2+</sup>	Сумма катионов	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Сумма катионов
0,003	0,210	0,090	0,004	0,235	0,003	0,332
0,006	0,093	0,065	0,010	0,080	0,006	0,161
0,01	0,235	0,065	0,005	0,255	0,01	0,335
0,02	0,061	0,025	0,001	0,06	0,015	0,101

Для определения H<sub>2</sub>S, который по запаху был обнаружен в баритах из месторождения Бестюбе, был использован аналитический метод определения H<sub>2</sub>S в морских осадках, разработанный Э.А. Остроумовым [47], основанный на поглощении сероводорода раствором ацетата кадмия.

#### МЕТОД РАСЧЕТА pH БАРИТОБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Значения активности водородных ионов, приведенные в главе I (см. табл. 15), вычислены по данным определений CO<sub>2</sub> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворах включений, содержащихся в исследованных баритах.

Расчет pH проводили по уравнениям:

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2p-p}} \quad (1)$$

$$\text{и } pH = pK + \lg \frac{m_{HCO_3^-} \cdot \gamma_{HCO_3^-}}{m_{CO_2p-p}} \quad (2)$$

где,  $\gamma_{HCO_3^-}$  — коэффициент активности HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворе,  $K_1$  — константа диссоциации угольной кислоты.

Путь к такому расчету открыли определения растворимости CO<sub>2</sub> и величин констант диссоциации угольной кислоты при повышенных температурах [34, 51]. Для расчета pH минералообразующих растворов требуются данные определения среднего содержания общей CO<sub>2</sub> и среднего содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-иона, находящихся в растворах включений.

Из найденного общего количества CO<sub>2</sub> вычитается то количество CO<sub>2</sub>, которое образовалось при термическом разложении бикарбонатов, а именно 0,5 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, так как  $2MeHCO_3 = CO_2 + Me_2CO_3$ .

Разность общего CO<sub>2</sub> и поправки представляют количество CO<sub>2</sub> (газ), которое, при условии гомогенности минералообразующего раствора, было растворено в нем, и, следовательно, соответствует  $m_{CO_2p-p}$  в уравнениях (1) и (2).

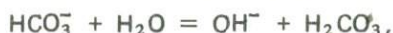
Несколько сложнее определение той концентрации HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, которая была в минералообразующем растворе. Охлаждение включения минералообразующего раствора приводит к сдвигу равновесий между различными формами растворенной углекислоты; значительный сдвиг равнове-

сий вызывает выделение части растворенной  $\text{CO}_2$  в газовую фазу:



Однако, поскольку содержание  $\text{HCO}_3^-$ -иона определяется титрованием раствора  $\text{HCO}_3^-$  (по индикатору с точкой перехода в кислой среде), то образующийся по уравнению (3)  $\text{CO}_3^{2-}$ -ион титруется вместе с  $\text{HCO}_3^-$ -ионом и представляется как  $\text{HCO}_3^-$ -ион концентрации, которая была в минералообразующем растворе при повышенных параметрах.

Аналогичный процесс гидролиза  $\text{HCO}_3^-$ -иона наблюдается при разведении раствора включения водой с извлечением включений. Уменьшение концентрации  $\text{HCO}_3^-$ -иона в растворе эквивалентного количества  $\text{OH}^-$ :



которое также определяется при титровании  $\text{HCl}$ .

Некоторое количество  $\text{HCO}_3^-$ -иона будет существовать в высоко-температурном минералообразующем растворе за счет диссоциации растворенной  $\text{CO}_2$ . При анализе включения переходят в газовую фазу и мы фактически не доопределяем на эту величину  $m\text{HCO}_3^-$ . Однако величина эта, равная  $\sqrt{K_1/m_{\text{CO}_2 p-p}}$ , составляет около 0,00 л моль/л, т.е. лежит в пределах нескольких процентов от обычного содержания  $m\text{HCO}_3^-$  в растворе.

Наибольшую неопределенность в расчет активности  $\text{H}^+$ -ионов вносит неточность расчета коэффициента активности  $\text{HCO}_3^-$ -иона по уравнению Дебая—Хюккеля, строго обоснованное применение которого ограничено ионной силой порядка  $n \cdot 0,1$ ; в то время как ионная сила растворов газовой-жидких включений достигает нескольких единиц.

На основании сказанного выше можно считать, что расчет pH по уравнению (2) и результатам анализа газовой-жидких включений на  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_2$  позволяет определить не более чем порядок величины активности водородных ионов.

Оценка температур минералообразования приближительна. Она производится по температурам гомогенизации газовой-жидких включений в исследуемых минералах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Альмухамедов А.И., Нестеренко Г.В.* Стронций и барий в процессах фракционирования базальтовой магмы. — В кн.: Стронций и барий в эндогенных образованиях. М.: Наука, 1973.
2. *Аджгирей Г.Д.* Тектоника и этапы формирования геологической структуры Северной Осетии. — В кн.: Природные ресурсы. М.: Изд-во АН СССР, 1950.
3. *Антипин В.С., Кузьмина Т.А.* Барий и стронций в мезозойских гранитоидах Пришилкинской структурной зоны (Восточное Забайкалье). — В кн.: Стронций и барий в эндогенных образованиях. М.: Наука, 1973.
4. *Багратишвили Т.Д.* Предварительные данные об окраске некоторых баритов Грузии. — В кн.: Академику АН ГССР А.Г. Джанелидзе. Тбилиси, 1959.
5. *Багратишвили Т.Д.* Некоторые вопросы минералогии баритовых месторождений Западной Грузии. — Тр. ГИН ГССР. Сер. минерал.-петрогр., 1961, вып. 5.
6. *Бершов Л.В., Самойлович М.И., Гарацян А.И., Мэртиросян В.О.* Неорганические радикалы в природном сульфате бария. — Неорган. материалы, 1969, т. 5, № 6.
7. *Бокий Г.Б., Горогоцкая Л.И.* Опыт структурной классификации сульфатов. Простые безводные сульфаты. — Ж. структур. химии, 1967, т. 8, № 4.
8. *Виноградов А.П., Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Столяров Ю.М.* Изотопный состав серы сульфидов и сульфаты Алексеевского междурудного месторождения (Средний Урал) и некоторые вопросы его генезиса. — Геохимия, 1969, № 8.
9. *Вольфсон Ф.И., Лезин С.И.* Основные черты структуры свинцово-цинковых месторождений Эльбрусского рудного поля. — Геол. рудн. месторожд., 1960, № 1.
10. *Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Загряжская Г.Ф., Столяров Ю.М.* Изотопный анализ серы сульфидов и сульфатов колчеданных месторождений Левихи в связи с вопросами их генезиса. — Геол. рудн. месторожд., 1969, № 3.
11. *Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Учамейшвили Н.Е.* Некоторые особенности формирования Згидского полиметаллического месторождения по данным изотопного состава серы. — Геохимия, 1971, № 9.
12. *Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.* Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974.
13. *Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Учамейшвили Н.Е.* Некоторые вопросы генезиса гипогенных сульфат-сульфидных ассоциаций Южного склона Большого Кавказа (по изотопным данным серы). — Геохимия, 1976, № 3.
14. *Гуревич М.С.* Типы и палеохимические условия образования подземных вод хлоридного кальциевого состава. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2.
15. *Дзоценидзе Г.С.* Домиоценовый эффузивный вулканизм Грузии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1948.
16. *Дзоценидзе Г.С.* О роли изоморфного захвата бария и марганца в обогащении ими постагматических продуктов. — В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965.
17. *Захарченко А.И.* Изучение жидких включений в кварце. — Сб. Львов. геол. о-ва. Львов, 1950, вып. 4.

18. *Иваницкий Т.В.* Геология, минералогия и геохимия свинцово-цинковых и полиметаллических месторождений Грузии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1963.
19. *Иванов В.В., Неврава Г.А.* Классификация подземных вод. М.: Наука, 1964.
20. *Каландадзе А.Д.* Основные закономерности размещения баритовых месторождений в Закавказье. — Тр. Кавказ. ин-та минерального сырья. Сер. полезн. ископ., 1965, вып. 6 (8).
21. *Калужный В.А.* К вопросу о герметичности жидких включений. — Тр. Всесоюз. научн.-исслед. ин-та пьезооптического сырья. Исследования минералообразующих растворов, 1958, т. II, вып. 2.
22. *Капченко Л.Н.* О формировании минеральных вод типа "Лугела" — "Окуми". — Геохимия, 1966, № 7.
23. *Кахадзе И.Р.* Грузия в юрское время. — Тр. ГИН ГССР. Сер. геол., 1947, вып. 6 (8).
24. *Кахадзе И.Р.* Некоторые новые данные о геологическом строении Чордского района. — Сообщ. АН ГССР, 1951, т. 12, № 6.
25. *Константинов М.М.* Некоторые особенности структуры, минералогии и генезиса свинцово-цинковых месторождений Садонского рудного района (Северный Кавказ). — Тр. ЦНИГРИ, 1964, вып. 62.
26. *Кривовичев В.Г.* Физико-химические условия формирования некоторых низкотемпературных гидротермальных месторождений (на примере Белореченского месторождения). — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 4.
27. *Крюков П.А., Рентгартен Е.В.* Микрометод определения углерода в металлах. — Ж. аналит. химии, 1955, т. 10, вып. 1.
28. *Лебедев Л.М.* Современные рудообразующие гидротермы. М.: Недра, 1975.
29. *Лесняк В.Ф.* Основы анализа физико-химических свойств минералообразующих растворов по включениям в минералах. — Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1964.
30. *Лунев А.Л.* Северо-Кавказский краевой массив. — В кн.: Геология СССР. Т. 9, ч. 1. М.: Наука, 1968.
31. *Лурье Л.М.* Околорудные изменения и некоторые генетические особенности свинцово-цинкового Замбаракского месторождения. М.: Наука, 1969.
32. *Малинин С.Д.* О растворимости кальцита в гидротермальных условиях. — Труды VI совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
33. *Малинин С.Д.* Экспериментальные исследования растворимости кальцита и виверита в гидротермальных условиях. — Геохимия, 1963, № 7.
34. *Малинин С.Д.* Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М.: Наука, 1965.
35. *Малинин С.Д., Учамейшвили Н.Е., Хитаров Н.И.* Приложение теории сильных электролитов к растворимости барита в водных растворах хлоридов металлов при гидротермальных исследованиях. — Геохимия, 1969, № 8.
36. *Малинин С.Д.* Приложение теории сильных электролитов к растворимости карбонатов (кальцита и виверита) при высоких температурах. — Геохимия, 1970, № 5.
37. *Малинин С.Д.* Вопросы термодинамики  $H_2O-CO_2$ . — Геохимия, 1974, № 10.
38. *Малинин С.Д.* Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979.
39. *Малышев Б.И., Наумов В.Б., Панов Г.И.* Определение температур образования минералов методом декрипитации на месторождении Замбарак. — Геохимия, 1964, № 4.
40. *Миронова О.Ф., Наумов Г.Б.* Метод определения концентрации углекислоты в газовой-жидких включениях. — Геохимия, 1967, № 10.
41. *Москалюк А.А.* Исследование включений растворов в минералах и породах. — Информ. сб. ВСЕГЕИ, Л. 1961, т. 50.
42. *Москалюк А.А.* Применение метода водных вытяжек к изучению состава включений в минералах. — Тр. ВНИИСИМС, 1971, вып. 24.
43. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник по термодинамическим величинам. М.: Атомиздат, 1971.

44. *Наумов Г.Б., Наумов В.Б.* Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования. — Геол. рудн. месторожд., 1977, № 1.
45. *Некрасов Е.М.* Структурные условия локализации свинцово-цинкового оруденения в месторождениях Садонского пояса. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 2.
46. *Никаноров А.С., Михайлов И.И., Москалюк А.А., Лазаревич Н.С.* О методе дифференциации водных вытяжек при изучении составов минералообразующих сред. — Геохимия, 1966, № 10.
47. *Остроумов Э.А.* Метод определения форм соединений серы в отложениях Черного моря. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1953, вып. 7.
48. *Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л., Гриненко В.А., Чурмантеева М.Н.* Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом. — Геохимия, 1966, № 9.
49. *Попов А.А.* О кислотности—щелочности гидротермальных растворов. — В кн.: Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 2.
50. *Рахманов А.М., Хитаров Д.Н.* Физико-химические особенности процессов гипогенной минерализации на флюорит-полиметаллическом месторождении Таком (Южный Гиссар) — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, 1972.
51. *Рыженко Б.Н.* Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. — Геохимия, 1963, № 2.
52. *Сидоренко А.В.* К минералогии и геохимии жильных месторождений Западного Копет-Дага. — Изв. Туркм. фил. АН СССР, 1945, № 2.
53. *Сидоренко А.В.* Бариты Западного Копет-Дага. — Изв. Туркм. фил. АН СССР, 1945, № 5/6.
54. *Смирнов В.И.* Некоторые черты металлогении Большого Кавказа. — В кн.: Материалы по геологии и металлогении Центрального и Западного Кавказа. Ставрополь, 1960, т. 2.
55. *Таусон Л.В.* Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М.: Наука, 1977.
56. *Уйт Д.* Термальные источники и эпитермальные месторождения. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
57. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977.
58. *Учамейшвили Н.Е.* Геохимическая характеристика баритобразующих растворов. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений. М.: Наука, 1965.
59. *Учамейшвили Н.Е., Хитаров Н.И.* О химическом составе жидких включений в баритах. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965.
60. *Учамейшвили Н.Е., Малинин С.Д., Хитаров Н.И.* Растворимость барита в концентрированных растворах хлоридов некоторых металлов при повышенных температурах (в связи с вопросами генезиса баритовых месторождений) — Геохимия, 1966, № 10.
61. *Учамейшвили Н.Е., Рыженко Б.Н., Савельева Н.И.* Метод определения рН гидротермальных растворов. — Тр. ВНИИСИМС, 1971, вып. 14.
62. *Франк-Каменецкий В.А.* Минералогия и кристаллография барита из жил в верховьях р. Кубани. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1951, ч. 30, № 1.
63. *Франк-Каменецкий В.А.* О природе кирпично-красного пластинчатого барита. — Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1961, № 15.
64. *Франк-Каменецкий В.А.* Ориентированные вросстки кристаллов халькопирита и куприта в барите из Индышской жилы (Северный Кавказ). — Учен. зап. ЛГУ, 1940, № 45.
65. *Франк-Каменецкий В.А.* Природа структурных примесей в минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964.
66. *Хетагуров Г.В., Рехвиашвили К.Л., Коновалов Б.Т.* Некоторые особенности распределения бария в околорудных породах ряда свинцово-цинковых месторождений Северного Кавказа. — Геохимия, 1969, № 2.

67. Хитаров Д.Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
68. Хитаров Д.Н., Учайейшвили Н.Е. Исследование ошибок, связанных с разными способами приготовления водных вытяжек. — В кн.: Исследование минералообразующих растворов. М.: Наука, 1978.
69. Хитаров Н.И., Рангартен Е.В. К геохимии углекислоты в гранитных интрузиях. — Геохимия, 1956, № 2.
70. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Рангартен Е.В., Лебедева Р.В. Сравнительная характеристика воды в базальтовом и гранитном расплавах. — Геохимия, 1959, № 5.
71. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б. Установки для исследования геохимических процессов, протекающих при повышенных температурах и давлениях в динамических условиях. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
72. Хитаров Н.И., Учайейшвили Н.Е. Экспериментальные данные к геохимии бария в гидротермальных условиях. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
73. Хитаров Н.И., Рыженко Б.Н. К оценке рН гидротермальных растворов. — Геохимия, 1963, № 12.
74. Холланд Г.Д. Жильные минералы в гидротермальных месторождениях. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970.
75. Ходаковский И.Л., Мишин И.В., Жогина В.В. О температурной зависимости произведений растворимости и некоторых пределах химического состава гидротермальных растворов. — Геохимия, 1966, № 7.
76. Чихелидзе С.С. Природные ресурсы Грузинской ССР. Т. 3. Минеральные воды. Изд-во АН СССР, 1961.
77. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л.: Недра, 1969.
78. Шугурова Н.А. Метод исследования состава газовой фазы включений в минералах. — В кн.: Паровые растворы и методы их изучения. Минск: Наука и техника, 1968.
79. Эллис А.Д. Растворимость сульфида цинка в воде при высоких температурах. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, вып. 1.
80. Эфендиев Г.Х. Минералого-геохимический очерк баритовых месторождений. — Тр. Ин-та геологии АНАЗССР, 1945, т. 16.
81. Эфендиев Г.Х. Гидротермальный рудный комплекс северо-восточной части Малого Кавказа. Баку: Изд-во АН АЗССР, 1957.
82. Bauman J.E., Siebert R.M., Altman W.R., Hostetler P.B. — In: Proc. Symp.\*Chem. Phys. Aqueous Gas Solutions. Princeton; New York: Electrochem. Soc., 1975.
83. Blount Ch. W. Synthesis of barite, celestite, angleite, witherite and strontianite. — Amer. Mineral., 1974, vol. 59.
84. Blount Ch. W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. — Amer. Mineral., 1977, vol. 62.
85. Bouldaan H., Richter P., Tischendorf G. Ergebnisse von Untersuchungsarbeiten and Barite in Gebiet vom Schneckenstein (Votland): Sonderdruck aus der Leitschrift für anderwandte Geologie, 1961, H. 1.
86. Dons U.A. Barite wich decipitates at room temperature. — Norsk geol. tidsskr., 1956, vol. 36, N 3/4.
87. Eckermann H.V. The distribution of barium and strontium in the rocks and minerals of the syenitic and alkaline rocks of Alno Island. — Ark. mineral. geol., 1952, N 1.
88. Engelhardt W. Die Geochemie des Bariums. — Chem. Erde, 1936, Bd. 10, N 2.
89. Heide F., Christ W. Zur Geochemie des Strontium and Barium. — Chem. Erde, 1953, Bd. 16, N 4.
90. Helgeson H.C. Thermodynamic of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1969, vol. 267, 729.

91. *Holland H.D.* Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. II. Mineral assemblages and the composition of ore-forming fluids. — *Econ. Geol.*, 1965, vol. 60, 1101.
92. *Jones E.V., Lietzke M.H., Marshall W.L.* The solubility of several metal sulfates at high temperature and pressure in water and in aqueous uranyl sulfate solution. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, vol. 79, N 2.
93. *Karaoglanow Z.* Einige Eigenschaften des Bariumsulfates. — *Z. anal. Chem.*, 1917, N 56.
94. *Latterman G.* Die Lantenholer Soolquelle und ihre Absätze. — *Jahrb. Preuss. Geol. Landesanst. und Bergakad.*, 1889.
95. *Miller Y.P.* A portion of the systems calcium carbonate carbon dioxide — water, with geological implications. — *Amer. J. Sci.*, 1950, vol. 250.
96. *Neuman E.W.* Solubility relations of barium sulfate in aqueous solutions of strong electrolytes. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, vol. 55.
97. *Ohmoto H.* Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. — *Econ. Geol.*, 1972, vol. 67, N 5.
98. *Rankama H.V., Sahama T.* *Geochemistry*. Chicago, 1950.
99. *Reardon E.T., Langmoir D.* Activity coefficient of  $MgCO_3$  and  $CaSO_4$  in pairs as a function of ionic strength. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, vol. 40, N 549.
100. *Roedder E.* Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals. — *Econ. Geol.*, 1958, vol. 53, N 3.
101. *Strübel G.* Zur Kenntnis und genetischer Bedeutung des Systems  $BaSO_4 - NaCl - H_2O$ . — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1967, Hf. 7/8.
102. *Templeton Ch.C.* Solubility of barium sulfate in sodium chloride solution from 25 to 95°C. — *J. Chem. Eng. Data*, 1960, vol. 3, N 4.
103. *Zirkel F.* *Mikromineralogische Mittheilungen*. — *Neues Jahrb., Mineral.*, 1870.
104. *Wite D.E., Anderson E.T., Crubbs D.K.* Geothermal brine well: mile reep drill hole may tap ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism. — *Science*, 1963, vol. 63, N 3558.
105. *Jetts L.B., Marshall W.L.* Apparant invariance of activity coefficients of calcium sulfate at constant ionic strength and temperature in system  $CaSO_4 - NaWO_3 - NaSO_4 - H_2O$ . — *J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 73, 81.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
Глава первая	
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА БАРИТОБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ПО ГАЗОВО-ЖИДКИМ ВКЛЮЧЕНИЯМ В МИНЕРАЛАХ И ГЕОХИМИЧЕС- КИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕКОТОРЫХ БАРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.	5
Общие сведения о барите и условиях его образования . . . . .	5
Газово-жидкие включения в барите . . . . .	9
Методы исследования состава газово-жидких включений. . . . .	9
Химический состав газово-жидких включений в минералах из барито- вых и барит-полиметаллических месторождений Кавказа и Средней Азии. Некоторые геохимические особенности этих месторожде- ний . . . . .	13
Месторождения Большого и Малого Кавказа . . . . .	13
Месторождения Средней Азии. . . . .	53
Состав баритообразующих растворов . . . . .	59
Глава вторая	
РАСТВОРИМОСТЬ БАРИТА В ВОДЕ И РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ . . . . .	65
Растворимость сульфата бария в хлоридных растворах Na, K, Ca и Mg . . . . .	66
Результаты исследований по взаимодействию барита с водными раство- рами хлоридов Na, K, Ca и NaHCO <sub>3</sub> в динамических условиях . . . . .	77
Глава третья	
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ БАРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В СВЕ- ТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ. . . . .	82
Физико-химические основы анализа минеральных равновесий при гидротермальных условиях . . . . .	82
Условия равновесия барита с некоторыми жильными минералами . . . . .	86
Ассоциация барит—ангидрит . . . . .	87
Ассоциация барит—витерит . . . . .	90
Ассоциация минералов в системе Ba <sup>2+</sup> —Ca <sup>2+</sup> —SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> —CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> —CO <sub>2</sub> . . . . .	92
К генезису барита . . . . .	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. . . . .	103
ПРИЛОЖЕНИЕ. . . . .	109
Методы анализа состава жидких включений в исследованных мине- ралах. . . . .	109
Метод расчета pH баритообразующих растворов . . . . .	117
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	119

1 р. 30 к.

3483