

А. Г. СЕВУНЦ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ
СУЛЬФИДОВ И СУЛЬФАТОВ
АЛАВЕРДСКОГО РУДНОГО РАЙОНА



ЕРЕВАН 2006



Арег Тарегиневич СЕВУНЦ

ՀՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
Երկրաբանական գիտությունների ինստիտուտ

Ա. Գ. ՍԵՎՈՒՆՑ

ԱԼԱՎԵՐԴՈՒ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ՇՐՋԱՆԻ
ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՍՈՒԼՖԱՏՆԵՐԻ
ԾԾՄԲԻ ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ԿԱԶՄԸ

Երկրորդ հրատարակություն

ԵՐԵՎԱՆ 2006

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РА
Институт геологических наук

А. Г. СЕВУНЦ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ
СУЛЬФИДОВ И СУЛЬФАТОВ
АЛАВЕРДСКОГО РУДНОГО
РАЙОНА

Издание второе

ЕРЕВАН 2006



УДК 550.42 : 546.22.02
ББК 26.301
С 282

Сост.: А. Григорян

Севунц А.Г.
С 282 **Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов**
Алавердского рудного района. – Ер.: Авторское издание,
2006, 100 с.

Монография является первым систематическим исследованием изотопов серы Алавердского рудного района Армении.

Работа основана на большом экспериментальном материале. В ней рассматриваются закономерности распределения изотопов серы в сульфидах и сульфатах из руд месторождений, а также из интрузивных, субвулканических и вулканогенно-осадочных пород Алавердского рудного района.

Установленные закономерности распределения изотопов серы в рудном, магматическом и осадочном процессах позволили автору с новых позиций объяснить некоторые кардинальные вопросы генезиса месторождений колчеданной формации.

ББК 26.301



ISBN 99930-4-543-8

© А. Григорян, 2006г.

Большие успехи в изучении распределения стабильных изотопов ряда элементов и, в частности, серы, и выяснении главных процессов, приводящих к разделению изотопов в природных системах, способствовали широкому использованию изотопных методов для получения дополнительной информации об источниках рудного вещества и генезисе месторождений.

Как показала практика, наибольшего успеха при решении этих вопросов можно достигнуть в том случае, когда проводится детальное и систематическое изучение закономерностей распределения изотопных отношений серы в пределах отдельных месторождений на большом количестве хорошо подобранных образцов при детальном минералогическом и геологическом картировании. Однако подобные работы немногочисленны и все они ограничиваются рамками журнальной статьи.

В монографии А.Т. Севунца впервые изложены результаты комплексного изучения геохимии изотопов серы для целого рудного района, расположенного в пределах Армянской ССР. Работа А.Т. Севунца представляет собой обобщение результатов трёхлетних детальных и систематических изотопных исследований руд главнейших месторождений (Алаверди, Шамлуз, Ахтала) и горных пород Алавердского рудного района.

Автор в своих исследованиях использовал все известные в настоящее время возможности изотопного метода. Для выяснения среднего изотопного состава сульфидной серы построены гистограммы значений изотопных соотношений для руд каждого месторождения. Анализ сосуществующих сульфидов позволил внести коррективы в стабильность оруженения и оценить температуру отложения руд. И, наконец, новым шагом по сравнению с предыдущими работами является сопоставление изотопных данных серы для месторождений с таковыми для вмещающих пород и интрузивных комплексов.

Результатами целенаправленных исследований А.Т. Севунца явилось выяснение таких важных вопросов генезиса каменчатых

* Первого издания 1974 [ред.]

месторождений Алавердского рудного района, как вопрос об источнике серы сульфидов и сульфатов, последовательность стадий минерализации, вопрос об окислительно-восстановительной и температурной обстановке оруденения и т.д. Все эти данные представляют большой научный интерес и окажут неоценимую услугу в решении некоторых проблем рудогенеза Алавердского рудного узла.

Хотя диссертационная работа А.Т. Севунца "Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Алавердского рудного района" осталась незавершённой из-за безвременной смерти автора, но благодаря его аккуратности сохранились не только подробный план работы и большинство законченных глав, но и были подобраны графики и иллюстрации. Всё это в значительной мере облегчило задачу друзей и товарищей А.Т. Севунца по подготовке рукописи к изданию, в которой от УИИ АН Арм. ССР приняли участие кандидаты геолого-минералогических наук Р.А. Мелконян, Б.М. Меликсетян, Р.П. Джрбашян и А.Х. Мнацаканян.

Л. Н. ГРИНЕНКО

* Ныне доктора [ред.]

ПРЕДИСЛОВИЕ

Общезвестно и давно доказано наличие в природе четырёх изотопов серы, из которых наиболее распространены два — S^{32} (95,1%) и S^{34} (4,2%). В результате широко распространённого на Земле природного процесса восстановления сульфата при воздействии на него органического вещества имеет место дифференциация серы земной коры на серу биогенных сульфидов и газов, обогащённую изотопом S^{32} , и серу сульфатов, входящую в солёвый остаток океанической воды, древние эвапориты и т.д., содержащую максимальное количество изотопа S^{34} . Очевидно, именно океан являлся мериллом этого процесса и его геологической эволюции.

Особый интерес представляют вопросы геохимии изотопов серы в связи с исследованиями генезиса рудных месторождений.

Согласно А.И. Тугаринову по изотопному составу все эндогенные месторождения подразделяются на 1) сходные с серой метеоритов и узким диапазоном колебаний δS^{34} ($0 \pm 4\%$) и 2) со значительным обогащением сульфидов тяжёлой и лёгкой серой и значительным разбросом значений. Особый интерес имеет последняя группа. Ещё Дж. Калпом и В. Оуэном при исследовании месторождения медистых песчаников на плато Колорадо (США) установлена положительная корреляция величины разброса значений изотопного состава серы с размерами рудной линзы. Учёные пришли к выводу о том, что причина этого заключается в бактериальном восстановлении серы до H_2S , и интенсивность этого процесса напрямую связана с размерами залежи и объёмами захороненной органики. В итоге разброс значений изотопного состава серы стал индикатором участия биогенного фактора в образовании руд, подтверждённый в дальнейшем и температурными измерениями.

В зависимости от того, с какого уровня, за счёт какой серы берёт начало бактериальное восстановление H_2S и формирование сульфидов, возникает соответствующий тип месторождения.

* Тугаринов А.И. Общая геохимия. — М.: Атомиздат, 1973, 288 с.

Необходимо также отметить роль гидротермальных процессов в изотопном сдвиге. Изучение изотопного состава гидротермальных растворов даёт геохимикам дополнительную информацию о генезисе рудных залежей. Весьма важным является исследование вариаций изотопов кислорода в гидротермальных растворах. Так для серебряного месторождения Боди (Калифорния, США), руды которого отлагались при 240°C, изотопный состав кислорода воды оказался весьма лёгким ($\delta O^{18} = -7\%$).

Величина δS^{34} используется и для определения температур образования сульфидных руд.

Исследования геохимии изотопов серы помогли выявления генезиса рудных залежей дают информацию и о нефтях и сопутствующих газах.

В ракурсе вышесказанного необходимо подчеркнуть, что монография А.Т. Севунца "Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Алавердского рудного района" является первым систематическим пионерным исследованием изотопов серы Алавердского рудного района Армении. Эта работа относится к числу фундаментальных исследований. Она не потеряла своего значения до сих пор, что и явилось побудительной причиной её переиздания с сохранением оригинального авторского текста.

Доктор геолого-минералогических наук,
профессор, зав. кафедрой минералогии,
петрологии и геохимии ЕГУ
Р. Г. ГЕВОРКЯН

ВВЕДЕНИЕ

При изучении вопросов генезиса сульфидных месторождений и для понимания некоторых особенностей рудоотложения в последние годы всё чаще применяется изотопный анализ серы.

Сера, являясь важной составной частью сульфидных руд разных генетических типов, служит индикатором для выяснения вопросов, решение которых обычными геологическими методами затруднительно.

При сравнительно высокой степени разведения изотопов серы процессы, его вызывающие, немногочисленны, что позволяет с определённой уверенностью интерпретировать результаты анализов. Различная физико-химическая обстановка формирования оруденения обуславливает соответствующую разницу в изотопном составе серы сульфидов и сульфатов в период их образования, которая не подвергается изменениям в последующем, что позволяет фиксировать "первозданное" соотношение изотопов. Перераспределение же изотопов серы в сульфидах происходит лишь при частичном переотложении рудного вещества.

С помощью изотопного анализа серы была внесена ясность в вопросы генезиса урановых месторождений в песчаниках штата Колорадо (США), месторождений самородной серы в соляных куполах Техаса, Луизианы и Сицилии, сульфидных месторождений Раммельсберг, Мегген (ФРГ), Филизчай и Катех (Кавказ) и т.д.

На многих объектах разграничены стадии сульфидной минерализации, выявлены источник или источники серы, входящей в состав слагающих рудные залежи сульфидов и сульфатов. Накоплены интересные данные о природе сульфатной минерализации в гидротермальном процессе. Путём сравнения изотопного состава серы рудных залежей и акцессорных сульфидов из магматических образований делались попытки определения характера связи магматизма с оруденением.

В результате теоретических и экспериментальных исследований обнаружена закономерная разница в изотопном составе серы сульфидов разных минеральных видов, кристаллизующихся из одного и того же раствора. При равновесной кристаллизации эта разница зависит от температуры. В итоге возник принципиально новый "изотопный" метод определения температуры кристаллизации сульфидов.

Вышеуказанные достижения позволяют изучать эндогенные, в нашем случае, колчеданные месторождения в новом аспекте, дают дополнительную информацию об их генезисе и процессах рудоотложения, часто недостижимую обычными геологическими методами.

Объектами наших исследований являлись наиболее крупные месторождения Алавердского рудного района: Алавердское и Шамлугское медноколчеданные и Ахталское барит-полиметаллическое.

Алавердский рудный район является одним из старейших горнопромышленных центров. В настоящее время, в результате многочисленных работ, посвященных различным аспектам геологии района, можно считать в значительной степени расшифрованными особенности его геологического строения, тектоники и магматизма. В то же время ряд вопросов, касающихся генезиса месторождений и условий рудоотложения, до настоящего времени остается дискуссионным.

Предлагаемая работа представляет собой попытку восполнить этот пробел на основе данных по изотопному составу серы руд месторождения и некоторых магматических образований района.

Перед нами была поставлена задача на достаточно большом фактическом материале изучить закономерности распределения изотопов серы с целью выяснения различия или общности источников её в отдельных месторождениях, определить природу серы сульфидов и сульфатов, уточнить последовательность стадий минерализации, рассмотреть вопрос об окислительно-восстановительной и температурной обстановке оруденения и т.д.

В пределах Алавердского рудного района, как и в ряде других областей развития колчеданного оруденения, вопрос о связи колчеданного оруденения с магматизмом решается неоднозначно. Одни исследователи генетически связывают оруденение с кислыми субвулканическими образованиями, другие — с гранитоидными интрузивами, развитыми в этом районе. Имеется также мнение о связи с глубинными источниками базальтовой магмы.

В этом аспекте несомненный интерес представляло определение изотопных соотношений серы из магматических образований для сопоставления полученных данных с изотопным составом серы рудных месторождений.

Наряду с этим было проведено также изучение изотопного состава сульфидной и сульфатной форм серы из юрских осадочных и вулканогенно-осадочных пород Алавердского района, что позволило более обоснованно решить вопрос о происхождении сульфатов в месторождениях и оценить роль осадочной серы в рудообразовании.

Предлагаемая работа является итогом полевых и камеральных исследований автора за период 1969-1972гг. В полевой период был проведен систематический отбор образцов из Шамлугского, Ахталского и Алавердского месторождений. Часть фактического материала по Ахталскому и Шамлугскому месторождениям была любезно предоставлена нам С.А. Зограбяном и Э.М. Налбандяном.

В процессе камеральной обработки было проведено некоторое уточнение последовательности стадий минералообразования на основании данных по изотопному составу серы отдельных минеральных парагенезисов. Было выполнено свыше 300 определений изотопного состава серы мономинеральных проб сульфидов и сульфатов из руд названных месторождений, а также, совместно с другими исследователями – ряд анализов серы из вулканогенно-осадочных, эффузивных, субвулканических и интрузивных образований Алавердского рудного района.

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК АЛАВЕРДСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

Вопросы геологии, стратиграфии, магматизма и рудоносности района рассмотрены в работах многочисленных исследователей (Паффенгольц, Асланян, Магакьян, Мкртчян, Габриелян, Степанян, Сопко, Хачатурян, Азарян, Баласанян, Казарян, Малхасян, Мелко-нян и др.). Не останавливаясь детально на отмеченных вопросах, рассмотрим кратко основные черты геологического строения Алавердского рудного района.

Тектоника

Малый Кавказ (Антикавказ) является внутренней частью Альпийского геосинклинального пояса и, согласно А.А. Габриеляну [1961], делится на три структурно-формационных комплекса, различающихся стратиграфией, возрастом складчатости, магматизмом, металлогенией:

1. Область раннеальпийской (киммерийской) складчатости (Сомхето-Кафанская зона).
2. Область среднеальпийской складчатости (Аджаро-Триалетская и Центральная складчатая зона Армении).
3. Область позднеальпийской складчатости (Среднеараксинский межгорный прогиб).

Сомхето-Кафанская зона, в северо-западной части которой находится Алавердский рудный район, охватывает северо-восточную часть Малого Кавказа и соответствует раннеальпийскому геосинклинальному прогибу, наложенному на геантиклинальное поднятие герцинского времени.

В Сомхето-Кафанской зоне А.А. Габриеляном [1961] выделяются два структурных яруса: нижнеальпийский (J_1-Cr_1) и среднеальпийский ($Cr_1^{alb}-Pg_2^2$), которые в свою очередь делятся на два подъяруса — нижний и верхний, соответственно — $J_1-J_2-J_3-Cr_1$ в нижнеальпийском структурном ярусе и $Cr_1^{alb}-Cr_2$ и $Pg_1-Pg_2^2$ — в среднеальпийском.

Область раннеальпийской складчатости расчленяется на два крупных поднятия — Сомхето-Карабахский мегантиклинорий и Кафанский антиклинорий.

Сомхето-Карабахский мегантиклинорий, в состав которого входит Алавердский рудный район, характеризуется наличием поло-

гих сундучных структур северо-западного простираения в юго-восточной части и субширотного простираения в северо-западной.

В состав Сомхето-Карабахского мегантиклинория выделяется ряд антиклинорных структур (Алавердский, Шамшадинский и др.), разделенных друг от друга соответствующими синклинориями (Лалварский, Иджеванский и др.). Алавердский рудный район занимает северо-западную часть Алавердского антиклинория, расположенного в междуречье Дебед - Агстев.

Стратиграфия

В стратиграфическом разрезе Алавердского рудного района преобладающими являются вулканогенные и вулканогенно-осадочные отложения юры, прорванные разновозрастными интрузивами и частично перекрытые меловыми, палеогеновыми и четвертичными образованиями (рис. 1).

Ниже дается восходящий разрез вулканогенных и вулканогенно-осадочных отложений района.

Средняя юра. Наиболее древними в стратиграфическом разрезе района являются породы *дебедской свиты*. Они обнажаются на большой площади в бассейнах рек Дебед, Лалвар, Учкилиса и представлены андезитовыми, диабазовыми, реже дацитовыми порфиритами, вулканическими брекчиями и туфами. Видимая мощность свиты около 400м. Возраст дебедской свиты определяется неоднозначно. Большинство исследователей датируют её как байос. Ряд исследователей (Грушевой, Лачинян, Мкртчян, Азарян и др.) полагают, что в основании разреза залегают вулканогенные породы — кварцевые дацитовые порфиры ("кварцевые плагиопорфиры"), обнажающиеся в пределах Ахталского барит-полиметаллического месторождения. Другие (Малхасян, Сопко, Чернышёва и др.) считают последние внутриформационными образованиями. По мнению А.Т. Асланяна [1958] и С.А. Зограбяна [1965], кварцевые дацитовые порфиры Ахталского месторождения слагают куполообразное субвулканическое тело.

Дебедская свита перекрывается образованиями *кошабердской свиты*, характеризующейся резкой изменчивостью фаций. В её составе преобладают грубые и лапиллиевые туфы андезитовых и дацитовых порфиритов, в верхах же толщи развиты туфовые брекчии этих же порфиритов, местами перекрытые маломощным горизонтом слоистых туфов [Сопко, 1961]. Мощность свиты колеблется от 100м (на Шамлугском месторождении) до 400м (в ур. Кошаберд). Возраст свиты датируется Н.Р. Азаряном [1959] верхним байосом.

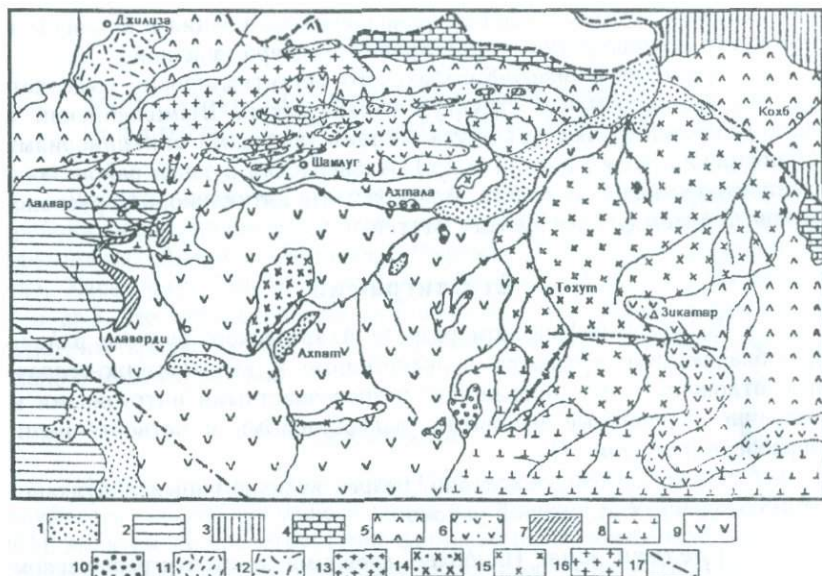


Рис. 1. Схематическая геолого-петрографическая карта Алавердского рудного района. Составил Р.Л. Мелконян с использованием данных А.Т. Асланяна, Г.А. Казаряна, С.В. Казаряна и др.

Вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования:

1) долеритовые базальты, базальты, андезито-базальты (в. плиоцен); 2) базальты, андезито-базальты, андезиты, их туфы (ср. эоцен); 3) витрокладические туфы, туфо-конгломераты, туфопесчаники (в. турон – н. коняк); 4) пелитоморфные известняки и мергели с прослоями туфов (сеноман); 5) андезито-базальты, андезиты, их туфобрекчи с прослоями песчаников и известняков (оксфорд); 6) туфопесчаники, известковистые песчаники, песчано-глинистые сланцы (келловей); 7) аркозовые песчаники (бат); 8) “агломераты”, андезиты, липарито-дациты, песчаники с прослоями туфогенных пород (н.-в. байос); 9) базальты, андезито-базальты, андезиты, андезито-дациты, их туфы и туфобрекчи (н. байос).

Субвулканические образования:

10) кварцевые дацитовые порфиры (ср. юра); 11) липаритовые порфиры (в. юра); 12) липаритовые порфиры (ср. Эоцен); 13) липарито-дациты (ср. эоцен).
 Интрузивные образования: 14) плагιοграниты (Ахпатский массив, ср. юра); 15) кварц. диориты, тоналиты (Кохбский массив, н. мел); 16) гранодиориты, кварц. диориты (Банушский массив, ср. эоцен); 17) разломы и флексуры.

На эродированной поверхности кошабердской свиты, а иногда непосредственно на отложениях дебедской свиты [Асланян, 1949] залегают породы алаверди-шамлугской свиты. Представлена она туфопесчаниками, кислыми эффузивами липарито-дацитового состава (“кератофиры”), их пирокластическими аналогами. Мощ-

ность свиты достигает 200м. Большинство исследователей возраст свиты датируют как верхний байос.

Шахтахтская свита включает в себя фаунистически охарактеризованные вулканогенно-осадочные отложения массива г.Шахтахт и правого борта ущелья р. Лалвар. В состав её входят в основном пироксеновые, андезитовые и диабазовые порфириты с пирокластическими образованиями, развитыми преимущественно в нижних частях, и туфогенные песчаники, развитые в верхних частях разреза свиты. Согласно Н.Р. Азаряну [1959], отложения шахтахтской свиты являются непосредственным продолжением разреза верхнего байоса и формировались одновременно с последним в течение единого цикла осадконакопления. Большинство авторов принимают батский возраст этих отложений.

В связи с предверхнеюрскими орогеническими движениями, регионально проявленными во всей Сомхето-Кафанской зоне, происходило воздымание региона, сопровождающееся, согласно Р.Л. Мелконяну, сопряженным с ним во времени внедрением интрузивов плагиогранитных формаций (Ахпатский, Тавушский, Атабек-Славянский и др. массивы).

Верхняя юра. Верхнеюрские (келловей, оксфорд) отложения трансгрессивно, с угловым несогласием залегают на различных горизонтах средней юры. Фаунистически охарактеризованные [Асланян, 1949] келловейские отложения (бугалярская свита, по Азаряну) слагают восточные склоны г.Бугаляр, район гор Лалвар и Качалконд. В литологическом отношении свита представлена туфопесчаниками, глинистыми песчаниками и глинистыми сланцами. Оксфордские отложения представлены вулканогенными образованиями андезито-базальтового и андезитового состава и пользуются незначительным развитием в экзоконтактной полосе Кохбского массива. Мощность верхнеюрских образований 200-250м.

В конце верхней юры — в нижнем мелу вслед за геоантиклинальным воздыманием и складчатостью происходило внедрение интрузий кварцевых диоритов — тоналитов, в частности, Кохбского массива.

Мел. Меловые отложения развиты незначительно и представлены фаунистически охарактеризованными вулканогенно-осадочными образованиями сеномана, погруженными под породы турон-коньяк-сантонского возраста [Асланян, 1958].

Палеоген. Эоценовые отложения развиты в районе г.Лалвар, откуда они протягиваются в западном направлении к сел. Санаин. Исходя из геологических, петрографических, петрохимических

ких и радиологических данных, Г.П. Багдасарян и Р.Л. Мелконян [1968^{1,2}] за основание разреза эоценовых образований принимают отложения лалварской свиты (по Н.Р. Азаряну), относимой предыдущими исследователями к верхней юре. Лалварская свита представлена базальтами, андезитами, их лавобрекчиями и туфами, которые в верхах разреза сменяются разностями с повышенной калиевой щелочностью. Лалварская свита, по данным Г.П. Багдасаряна и Р.Л. Мелконяна, согласно перекрывается фаунистически охарактеризованными [Грушевой, 1935] эоценовыми отложениями конгломератами в основании. Выше залегают туфы и туфобрекчии андезитового и андезито-дацитового составов, а также андезиты и андезито-базальты г.Лалвар. В связи с предверхнеэоценовыми тектоническими движениями, широко проявленными в пограничной тектонической зоне (область среднеальпийской складчатости), происходило внедрение гранитоидных интрузий (Банушский, Лалварский массивы).

Верхний плиоцен. Отмеченные образования представлены андезито-базальтовыми лавами ("долеритовые базальты") и элювиально-делювиальными отложениями.

Магматизм

Алавердский рудный район характеризуется широким развитием проявлений магматизма эффузивной, субвулканической и интрузивной фаций. Наиболее интенсивный магматизм в истории геологического развития региона отмечен в мезозое, менее развиты магматические образования палеогена (ср. эоцен) и орогенного вулканизма верхнего плиоцена.

Изучение геологии и вещественного состава различных проявлений магматизма проводилось многими исследователями, из которых упомянем работы В.Г. Грушевого [1930, 1941], К.Н. Паффенгольца [1934], О.С. Степаняна [1938, 1940], С.С. Мкртчяна [1957], П.Ф. Сопко [1961], С.И. Баласанян [1963], Э.Г. Малхасяна [1962, 1970], Г.А. Казаряна [1959, 1962, 1971], Р.Л. Мелконяна [1965, 1970, 1971]. В результате проведенных работ в настоящее время можно составить достаточно детальную картину истории развития и особенностей вещественного состава продуктов магматизма Алавердского рудного района. Не останавливаясь на взглядах отдельных исследователей по тем или иным вопросам магматизма района, кратко рассмотрим историю развития и особенности вещественного состава продуктов магматизма, согласно представлениям Г.А. Казаряна и Р.Л. Мелконяна.

Г.А. Казарян [1962] выделяет четыре главных этапа образования эффузивных комплексов: ниже-среднеюрский (добатский),

средне (бат)–верхнеюрский, меловый и третичный, которые, согласно указанному автору, отделены друг от друга перерывами в осадконакоплении и внедрением интрузий. Породы эффузивных комплексов представлены продуктами излияний базальтовой магмы, причём наблюдается изменение состава лав в каждом комплексе от базальтов, либо андезитов к дацитам. Как подчеркивается большинством исследователей района, характерной особенностью эффузивных пород является их зеленокаменное перерождение. В тесной пространственной и генетической связи с породами эффузивных комплексов Г.А. Казаряном выделены образования жерловой и субвулканической фаций. В частности, в составе нижнесреднеюрского (добатского) эффузивного комплекса выделены кварцевые дацитовые порфиры (“кварцевые плагиопорфиры”) жерловой и субвулканической фаций, а в составе средневерхнеюрского комплекса – субвулканические андезито-дацитовые порфириты и альбитизированные липаритовые порфириты (“альбитофиры”). Последние, согласно Г.А. Казаряну, являются продуктами гранитной магмы, по мнению же других исследователей (Малхасян, Хачатурян и др.), – дифференциатами эффузивных образований.

Несколько иные в возрастном отношении этапы геолого-тектонического развития и, соответственно, эффузивные комплексы выделены Р.Л. Мелконяном. Учитывая, что отложения бата, согласно Н.Р. Азаряну [1963], являются непосредственным продолжением разреза верхнего байоса и формируются вместе с последними в течение единого цикла осадконакопления, а также исходя из того факта, что отложения средней юры, с одной стороны, и верхней юры и нижнего мела – с другой, слагают регионально проявленные различные структурные подъярусы, Р.Л. Мелконян, в отличие от Г.А. Казаряна, выделяет среднеюрский и верхнеюрский-нижнемеловой этапы геолого-тектонического развития и, соответственно, эффузивные комплексы. Эффузивные образования юры, как считает указанный исследователь, в целом слагают дифференцированный базальт-липаритовый ряд формаций.

Изучение геологии и вещественного состава интрузивов Алавердского рудного района проводилось многими исследователями, в частности, В.Г. Грушевым, О.С. Степаняном, С.И. Баласаняном, Г.А. Казаряном и Р.Л. Мелконяном, которыми были предложены различные схемы возрастного расчленения интрузивов. Нами в основу положена схема возрастного и формационного расчленения интрузивов, предложенная Р.Л. Мелконяном, по его же данным приведено и их описание. В Алавердском рудном районе выделяются три интрузивных комплекса – среднеюрский (Ахпатский массив – плагиогранитная формация), нижнемеловой (Кохбский массив –



кварц-диоритовая формация), предверхнеэоценовый – (Банушский массив – габбро-гранодиоритовая формация).

Становление среднеюрского интрузивного комплекса во времени сопряжено с регионально проявленной по всей зоне частной инверсией и предкелловейской фазой складчатости, формирование нижнемелового интрузивного комплекса связано с инверсией Сомхето-Кафанской юрской геосинклинали и превращением её в область геодантиклинального поднятия. Образование же предверхнеэоценового интрузивного комплекса приурочено к этапу тектоно-магматической активизации ранее консолидированной геосинклинали.

О характере связи магматизма с колчеданным оруденением

Вопрос о связи колчеданного оруденения Алавердского рудного района с магматизмом является дискуссионным.

В настоящее время существуют два основных представления о генезисе Алавердского и Шамлугского медноколчеданных и Ахтальского барит-полиметаллического месторождений.

Одни исследователи генетически связывают оруденение с субвулканическими образованиями кварцевых дацитовых порфиров и липаритовых порфиров [Магакьян, 1959, 1966; Хачатурян, 1958; Малхасян, 1970]. Возраст оруденения считается при этом либо среднеюрским (Магакьян, Малхасян), либо средне-верхнеюрским (Хачатурян). Приводятся следующие основные доводы: пространственная совмещённость субвулканических тел и рудной минерализации, явления телескопирования руд, близость значений абсолютного возраста по калий-аргоновому методу липаритовых порфиров (144 ± 4 млн. лет) и околорудных серицитолитов (153 ± 3 млн. лет) и (145 ± 4 млн. лет) для Шамлугского и Ахтальского месторождений соответственно, метасоматический характер оруденения, повышенные содержания в субвулканических образованиях меди, свинца, цинка и т.д.

По мнению других исследователей [Вартапетян, 1960; Мкртчян, 1960; Казарян, 1962; Баласаян, 1963], колчеданное оруденение генетически связано с интрузивными образованиями. При этом возраст его принимается либо позднеэоценовым (Вартапетян, Мкртчян), либо нижнемеловым (Баласаян, Казарян). В обоснование этого мнения приводятся следующие доводы: пространственная приуроченность оруденения к областям развития гранитоидных интрузий, контроль тех и других антиклинальными структурами, повышенное содержание меди в интрузивах и т.д.

Существуют и другие точки зрения на генезис месторождений Алавердского рудного района.

Э.А. Сагателян [1966] связывает серноколчеданное оруденение с субвулканическими телами кварцевых дацитовых порфиров, а медноколчеданное и полиметаллическое — с гранитоидными интрузивами нижнемелового возраста.

Э.Г. Малхасян [1970], исходя из данных абсолютного возраста, считает медноколчеданное оруденение среднеюрским и связанным с одновозрастными кислыми субвулканическими образованиями (кварцевые, дацитовые порфириты и липарито-дацитовые порфиры), а Ахталское полиметаллическое оруденение датирует как верхнеюрское, связывая его с субвулканическими телами альбитизированных липаритовых порфиров.

С.А. Мовсисян [1969] полагает, что интрузивные, эффузивные субвулканические породы и оруденение были порождены одними и теми же магматическими очагами.

Наконец, Р.Л. Мелконян [1971], в отличие от предыдущих исследователей, отрицает наличие металлогенической специализации на медь, свинец и цинк как кислых субвулканических, так и интрузивных образований. На основании геолого-петрографических и геохимических данных, в частности, единичных (16) определений изотопного состава серы сульфидов руд и серы аксессуарных сульфидов пород, он приходит к выводу о генетической связи его с глубинными источниками базальтовой магмы при пространственной и временной сближенности с малыми интрузиями основного и кислого состава.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Алавердское месторождение

Алавердское месторождение меди расположено в северной части Армянской ССР, в 3-х километрах севернее районного центра гор. Алаверди.

До прекращения разработки в 1944г. месторождение являлось главным источником медных руд в районе. В настоящее время здесь ведутся детальные поисково-разведочные работы.

Геологическое строение месторождения изучалось ещё с прошлого века [Абих, 1856]. Однако, после установления советской власти в Армении наблюдается заметное усиление геологических исследований. Из них наиболее детальными являются работы В.Г. Грушевого [1930, 1935, 1941], И.Г. Магакьяна [1944, 1947], С.С. Мкртчяна [1957], П.Ф. Солко [1961], Н.Р. Азаряна [1963], Б.С. Вартапетяна [1965] и других.

В геологическом строении Алавердского месторождения, по данным Н.Р. Азаряна, участвуют в восходящем порядке (рис. 2):

1. Разные по составу порфириты дебедской свиты.
2. Туфобрекчии андезитового и дацитового составов кошабердской свиты.
3. Свита пестрого литологического состава (кислые эффузивы и их пирокластические производные, туфопесчаники, агломераты) именуемая алаверди-шамлугской свитой.
4. Авгитовые порфириты и их лавобрекчии шахтахтской свиты.
5. Полимиктовые песчаники и сланцы, богатые фаунистическими остатками.

Возраст первых трех свит упомянутым автором на основании фаунистических данных определен как верхний байос, а последние две свиты им датируются как нижний бат.

В пределах рудного поля широко распространены различные по составу жильные породы.

Оруденение контролируется крупным Алавердским сбросом меридионального простирания, прослеживаемым в центральной части месторождения. Вдоль этого нарушения породы раздроблены и интенсивно гидротермально переработаны. На месторождении развиты также более мелкие нарушения широтного, северо-восточного и северо-западного простираний.

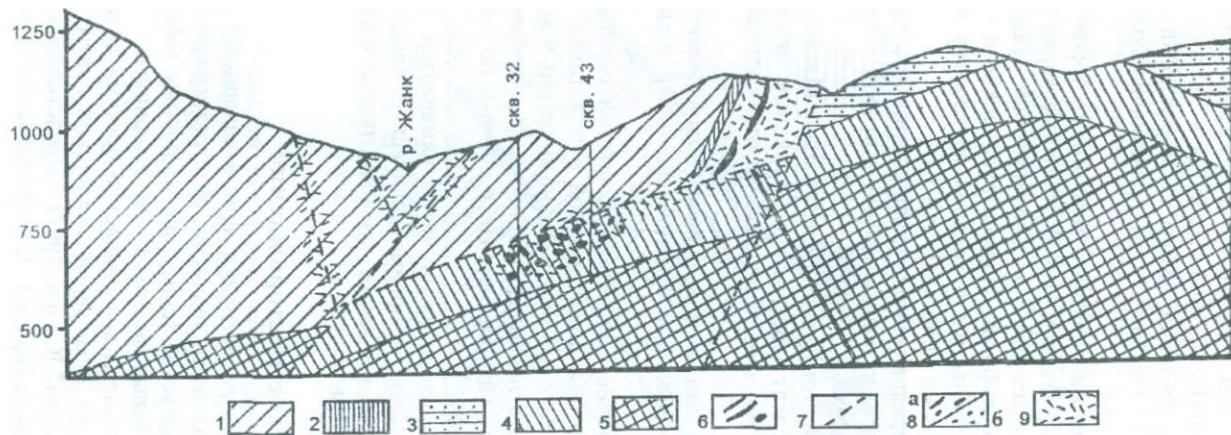


Рис. 2. Геологический разрез Алавердского месторождения:

- 1) агломераты, 2) туфиты, 3) песчаники, 4) туфобрекчии, 5) андезитовые порфиры дебедской свиты, 6) рудные тела,
 7) тектонические нарушения, 8) рудные брекчии,
 9) гидротермально изменённые породы.

Рудные тела месторождения сконцентрированы на небольшой площади. Они, в основном, размещены в пределах первого и второго расширений зоны меридионального разлома и представлены штоками, линзами, жилами, гнёздами. Жилы по морфологии сложноветвящиеся, местами переходящие в зоны прожилково-вкрапленного оруденения.

Минеральный состав Алавердского медного месторождения детально исследован И.Г. Магакьяном [1947]. Наиболее характерными для месторождения являются пирит-халькопиритовые руды с небольшой примесью других сульфидов. Полиметаллические и борнитовые руды в основном встречаются в верхних горизонтах месторождения, где образуют гнёзда и небольшие линзы.

Из нерудных минералов обычно кварц и барит, причём первый ассоциирует с пиритом и халькопиритом, а второй – со сфалеритом, галенитом и борнитом.

По минеральному и химическому составу И.Г. Магакьян на месторождении выделяет следующие основные рудные формации (типы руд): серноколчеданную, медноколчеданную, полиметаллическую и борнитовую.

Полиметаллический тип в свою очередь подразделяется на следующие подтипы: медно-цинковый, свинцово-цинковый и свинцово-серебряный.

Далее, отмечая наличие обособленных штоков серноколчеданной, медноколчеданной и полиметаллической руд, а также гнезд свинцово-серебряных и борнитовых руд, указанный автор приходит к выводу об отложении руд в несколько отличных физико-химических условиях, возможно, из разновременных и разных по составу порций рудоносных растворов.

На месторождении сравнительно четко намечается вертикальная зональность: баритовое и полиметаллическое оруденение верхних горизонтов сменяется на более глубоких горизонтах медным и медно-серноколчеданным.

Шамлугское месторождение

Шамлугское месторождение приурочено к северному крылу Дебедского брахиантиклинального поднятия. В стратиграфическом разрезе района принимают участие (снизу вверх) породы дебедской свиты (диабазовые, андезитовые и дацитовые порфириды), кошабердской свиты (туфы, туфовые и вулканические брекчии андезитовых и дацитовых порфиритов) и алаверди-шамлугской свиты, часть которой именуется "рудоносной" [Сопко, 1961] и представлена, в основном, кислыми лавами (кератофиры), песчаниками байос-бата и

песчаниками келловей (рис. 3). В районе месторождения широко распространены дайковые породы. Среди них выделяется группа, представленная базальтовыми, андезитовыми и дацитовыми порфиритами, кератофирами и кварцевыми кератофирами, связанными с эффузивной магматической деятельностью, происходившей в среднеюрское и более позднее время, и группа дайковых образований, связанных, по-видимому, с магматическими очагами мезозойских интрузивов [Казарян, 1959, 1971].

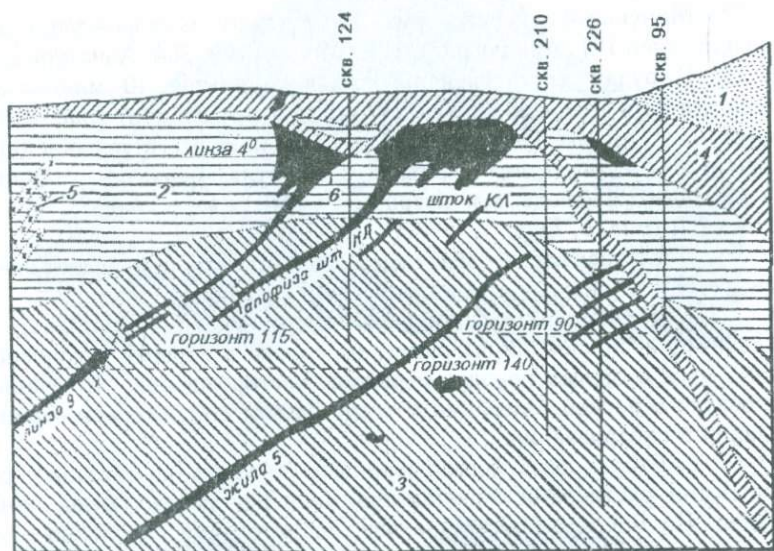


Рис. 3. Геологический разрез Шамлугского месторождения:
 1) песчаники, 2) липарито-дациты (кератофиры), 3) туфобрекчии порфиритов кошабердской свиты, 4) липаритовые порфиры (альбитофиры), 5) диабазовые дайки, 6) рудные тела, 7) тектонические нарушения.

Большим развитием на месторождении пользуются разрывные нарушения, объединяемые Н.Я. Монаховым в три основные системы: широтные, северо-восточные и северо-западные. Оруденение наиболее часто бывает приурочено к первым из них.

Морфологические особенности рудных тел месторождения находятся в тесной зависимости от структурного и литологического факторов контроля оруденения. Руды на верхних горизонтах представлены штоками, а на нижних — крутопадающими жилами. Отмечается также штокверковое оруденение. Рудные тела верхних и нижних горизонтов непосредственно связаны. Примером такой свя-

зи, подтвержденной горными работами, являются шток "КЛ" с апофизой, линза №5 и др.

Жилы по характеру оруденения непостоянны: от массивных халькопиритовых они меняются до убогих вкрапленных руд. Мощность их колеблется от нескольких сантиметров до трёх метров.

На месторождении выделяются следующие типы руд: серноколчеданный, медно-серноколчеданный, полиметаллический, борнитовый и свинцово-серебряный, последние два развиты слабо [Магакьян, 1947].

Минеральный состав руд Шамлугского месторождения детально изучен И.Г. Магакьяном, Н.Я. Монаховым, Э.А. Хачатуряном.

В рудах месторождения выявлено свыше 40 минералов, среди которых главными являются пирит и халькопирит (рис. 4, 5), менее распространёнными – сфалерит и галенит, в подчиненных количествах присутствуют борнит, теннантит, марказит, станнин. Из нерудных наблюдаются кварц, серицит, реже – барит, гипс и карбонаты (рис. 6, 7).

Последовательность минералообразования при рудоотложении, по Н.Я. Монахову, представляется в следующем виде.

1. Первая фаза формирования рудных тел выразилась в пиритизации, причём пирит развит не только в породах рудоносной зоны, но и в других породах в районе месторождения. Этот пирит относится к первой генерации и тесно связан с процессами серицитизации и окварцевания.

2. Вторая фаза формирования месторождения связана с рудоносными растворами, привнесшими серу, железо, медь, цинк, свинец. По мнению Н.Я. Монахова, значительные скопления этих элементов, вошедших в состав рудных минералов в определённых зонах кератофириновых брекчий, образовали рудные тела и "штоки". "Штоки" с полиметаллической рудой возникли, по-видимому, в конце второй фазы, т.е. после того, как значительная часть материала серноколчеданных и медноколчеданных штоков, судя по взаимоотношениям минералов, уже была отложена. Это был единый, довольно продолжительный процесс рудоотложения, протекавший, видимо в условиях быстрого падения температуры и давления.

3. Третья фаза рудоотложения характеризуется образованием пирита третьей генерации, марказита, гипса и барита.

Интересны наблюдения Н.Я. Монахова по взаимоотношению сфалерита и халькопирита на Шамлугском месторождении: "Сфалерит и халькопирит по-видимому близки по времени образования, но, вследствие некоторой неоднородности физико-химических условий кристаллизации рудного раствора в медно-серноколчедан-

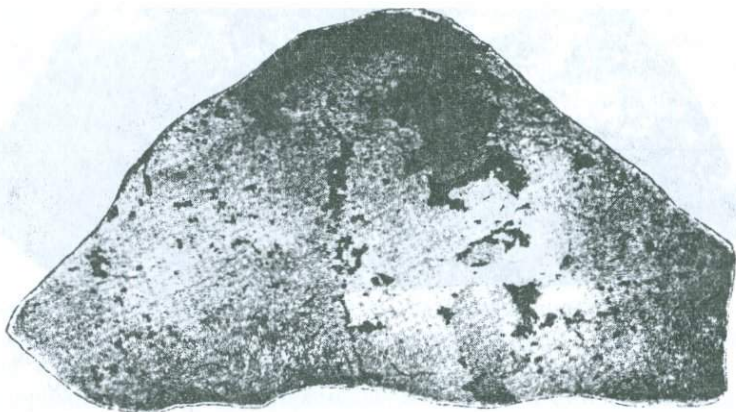


Рис. 4. Массивная халькопиритовая руда с крупными выделениями сфалерита. М-ние Шамлуг, гор. - 140, квершлаг 1406.

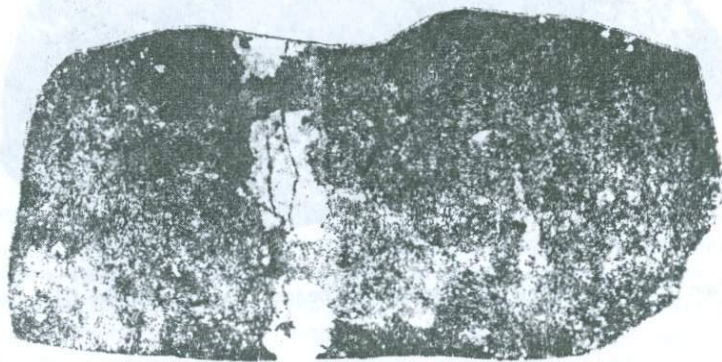


Рис. 5. Пржилок полиметаллической руды (сфалерит, халькопирит) в туфобрекчиях андезитовых порфиритов. М-ние Шамлуг, гор. - 140, шт. 1, штрек 1135.

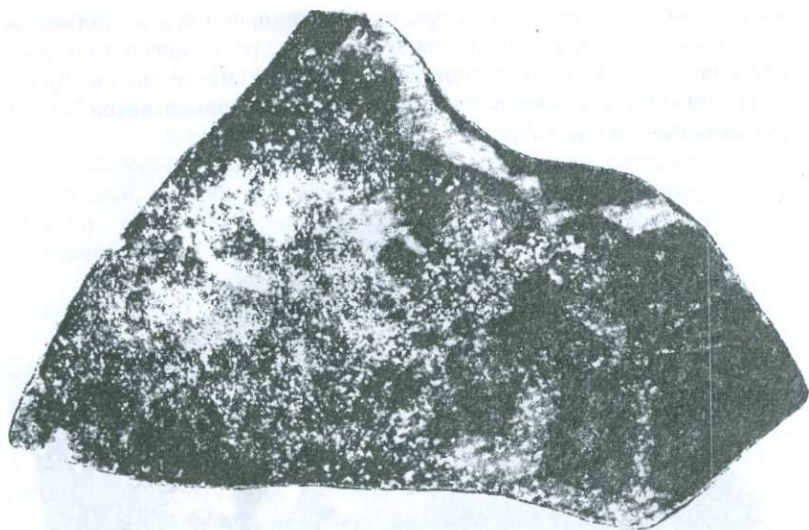


Рис. 6. Пересечение интенсивно окварцованной породы с пиритом прожилком позднего, белого барита. М-ние Шамлуг, гор. -90.

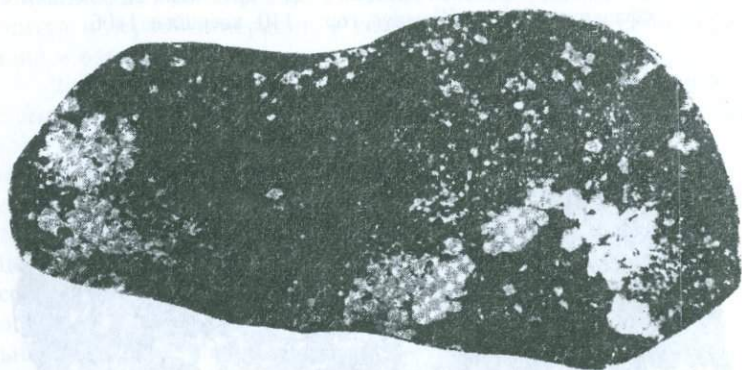


Рис. 7. Гнездовые выделения пирита (белое) в барите. М-ние Шамлуг.

Ахталское барит-полиметаллическое месторождение

Ахталское барит-полиметаллическое месторождение расположено в 5 км к востоку от Шамлугского. Месторождение начало разрабатываться ещё с XII века. Изучение Ахталского месторождения связано с именами В.Г. Грушевого [1930, 1935], О.С. Степаняна [1938], И.Г. Магакьяна [1946, 1947], М.Л. Лачиняна и П.Ф. Сопко [1961], А.Г. Казаряна [1961], Н.М. Чернышёва и В.О. Пароникяна [1962], С.А. Зограбяна [1965, 1966] и др. Благодаря работам отмеченных исследователей выяснено геолого-структурное положение месторождения, особенности вещественного состава руд, стадии минерализации и т.д.

Ахталское месторождение приурочено к северо-восточному крылу Алавердской брахиантиклинали, сложенной эффузивными породами, падающими полого к северо-востоку под углами 10-30°.

В пределах его широко развиты вулканогенные образования дебедской свиты, представленные диабазовыми, андезитовыми, дацитовыми порфиритами, сложно переслаивающимися с пирокластическими и туфогенно-осадочными породами. Особую роль в строении месторождения играют рудовмещающие субвулканические кварцевые дацитовые порфиры, образующие куполообразное тело, прорывающее породы дебедской свиты.

Морфология контакта этих двух образований весьма своеобразна и характеризуется наличием многочисленных куполов и депрессий 2-го и 3-го порядков, осложняющих общую куполообразную форму кровли этих пород.

Важную роль в структуре месторождения играют крутопадающие разрывные нарушения С-З и С-В направлений, разбивающие площадь месторождения на ряд ступенчатых блоков, вытянутых в СВ-ЮЗ направлении. Отмеченные структуры контролируют и широко развитые на месторождении дайки диабазовых порфиритов.

В прямой зависимости от рудоконтролирующих структур и литологических свойств рудовмещающих пород находятся формы, условия залегания и строение рудных тел, представленных штоками, линзами, гнездами. Наиболее типичный разрез рудных тел представлен на *рис. 8*. С всякого бока рудных тел непосредственно (или через тектоническую глинку) под экранирующими порфиритами залегает мелкокристаллический, плотный серый или красный барит, который в виде шляпы прикрывает рудные тела. Нередко барит над рудными телами отсутствует, некоторые же тела сложены целиком баритом. Под баритом, а где он отсутствует непосредственно под порфиритами, залегает массивная полиметаллическая руда. Ниже

массивная руда постепенно переходит в прожилково-вкрапленную, которая затем сменяется убогими вкрапленными рудами или изменёнными пиритизированными породами.

И.Г. Магакьян [1947] выделяет на месторождении серноколчеданные, медные, медно-цинковые, полиметаллические и баритовые разности руд (рис. 9, 10). В ассоциации с указанными разностями в подчиненных количествах встречаются борнитовые и галенитовые руды. По С.А. Зограбяну [1966], на месторождении развиты следующие текстуры руд: массивная, прожилково-вкрапленная, брекчиевидная и брекчиевая (рис. 11, 12). Среди руд массивной текстуры наблюдаются две разновидности: крупнокристаллические, сложенные кристаллическим сфалеритом, халькопиритом, отчасти борнитом, и тонкозернистые, плотные (пирит-халькопиритовые или галенит-сфалеритовые) руды. Последние широко распространены на месторождении и представляют главный промышленный интерес. В массивной тонкозернистой руде часто наблюдаются колломорфные микротекстуры.

С промышленной точки зрения, на месторождении выделяются три разности руд, полностью соответствующих их градации по текстурным особенностям [Мкртчян и др., 1968].

1. Массивные руды с содержанием металлов (Cu+Zn+Pb) не менее 10% (рис. 13).

Руды Ахтальского месторождения относятся к полиметаллическому типу семейства колчеданных руд. По содержанию металлов они медно-свинцово-цинкового типа. Цинк преобладает над свинцом, а последний — над медью. Содержание меди, свинца и цинка в рудах характеризуется соотношением 1:2:6 [Зограбян, 1966]. Главными рудными минералами являются сфалерит, галенит, халькопирит, пирит. Подчиненное значение имеют теннантит, борнит, гематит, марказит и другие. Из нерудных минералов наиболее распространены барит и кварц.

Выделение стадий минерализации на Ахтальском месторождении затруднительно вследствие явлений телескопирования руд.

Исследователи Ахтальского месторождения [Магакьян, 1947; Лачинян, Казарян, 1961; Хачатурян, 1955; Чернышов, 1962; Зограбян, 1966 и др.] отмечают, что формирование Ахтальского месторождения не являлось одноактным процессом, а представляло собой несколько последовательно развивающихся стадий минерализации (рис. 15, 16).

2. Про жилковые и прожилково-вкрапленные руды с содержанием суммы металлов от 2,5 до 10% (рис. 14).

3. Вкрапленные руды, в которых сумма металлов не превышает 1,5-2,5%.

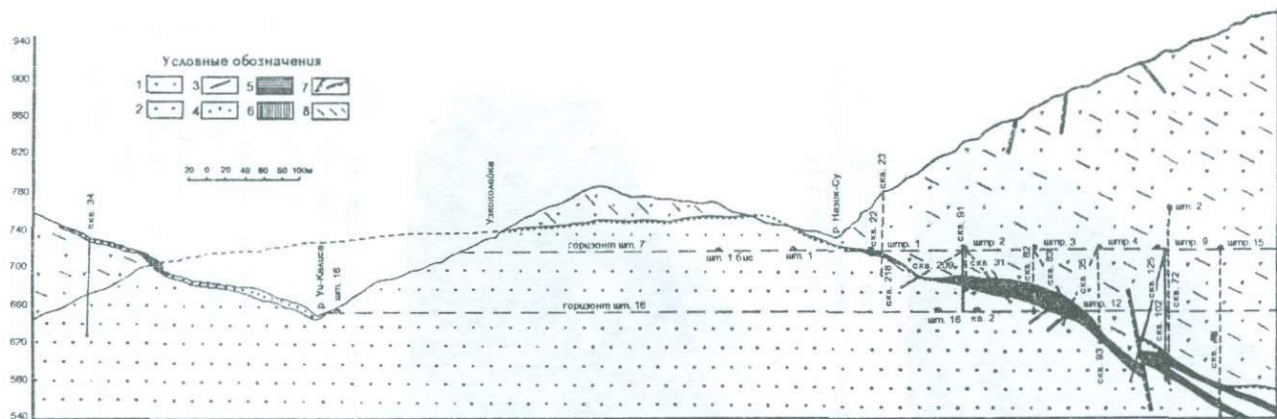


Рис. 8. Близмеридиональный разрез через Ахталское месторождение (по С.А. Зограбяну):

- 1) андезитовые порфиры, 2) кварцевые дацитовые порфиры, 3) габбро-диабазовые дайки, 4) древний аллювий, 5) четвертичные базальты.
- 6) рудные тела, 7) дизъюнктивные нарушения, 8) направление слоистости.

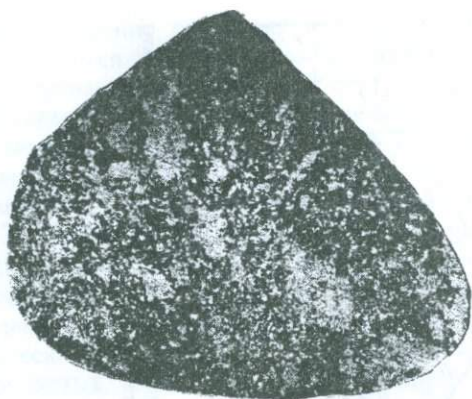


Рис. 9. Гнездово-вкрапленная полиметаллическая руда.
Последовательность выделения: пирит (белое), халькопирит (серое), сфалерит (тёмно-серое). М-ние Ахтала, шт. 16, штрек 12, линза 11.



Рис. 10. Обломки полиметаллической руды, сцементированные поздним, белым баритом. М-ние Ахтала, линза 10.

Разновозрастные стадии минерализации на Ахтальском месторождении отделены друг от друга определёнными промежутками времени и тектоническими подвижками. Это устанавливается по наличию дробления, брекчирования ранее отложенных минеральных масс и цементированию их продуктами более поздних стадий минерализации, по пересечению рудными прожилками ранее отложенных минеральных агрегатов и, наконец, по признакам метасоматического замещения одних минералов другими [Зограбян, 1966].

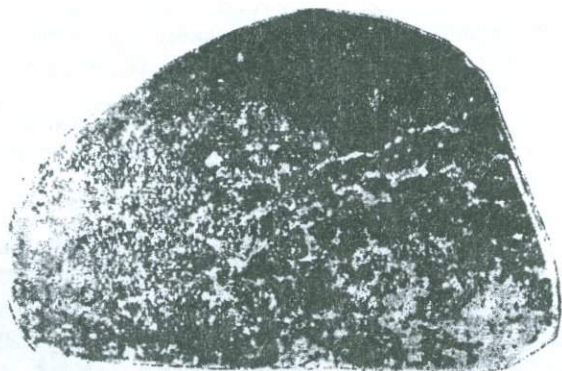


Рис. 11. Массивная полиметаллическая руда.
Сетчатые прожилки халькопирита в сфалерите. М-ние Ахтала, гор. + 52.

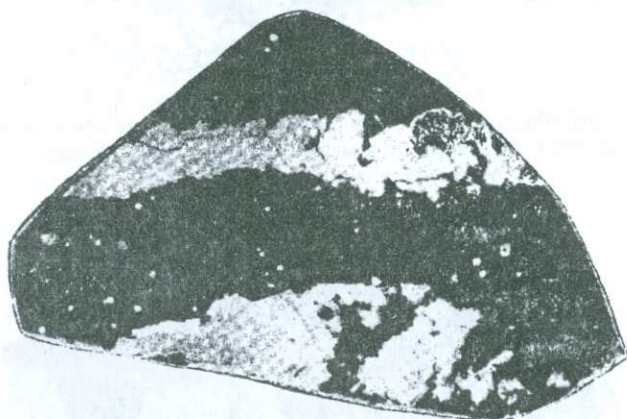


Рис. 12. Прожилки массивного пирита, халькопирита и сфалерита в окварцованных кварцевых дацитовых порфирах. М-ние Ахтала, скв. 223, 74,8 м.

А.Г. Казарян [1961] приводит следующую последовательность стадий минерализации: 1) пиритовая, 2) халькопиритовая, 3) галенит-сфалеритовая, 4) баритовая, 5) кальцитовая, 6) гипсовая.

В.О. Пароникян [1962] выделяет следующую последовательность стадий минерализации: 1) пиритовая, 2) пирит-халькопиритовая, 3) полиметаллическая, 4) борнит-теннантитовая, 5) баритовая, 6) карбонатная.

И, наконец С.А. Зограбян [1965] представляет такую последовательность рудоотложения по стадиям: 1) серноколчеданная, 2) ранняя баритовая, 3) немагнетитовая, 4) полиметаллическая, 5) поздняя баритовая, 6) карбонатная.

Предыдущие исследователи дают разные схемы последовательности стадий минерализации на Ахтальском месторождении.

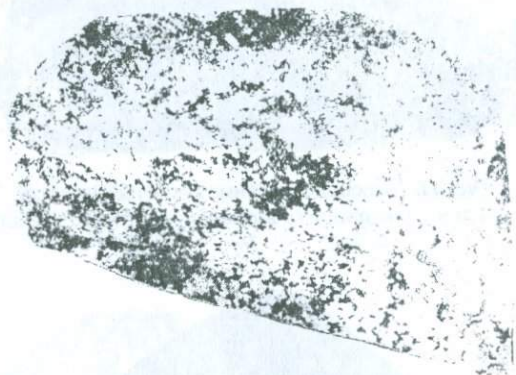


Рис. 13. Массивное метасоматическое оруденение сфалерита и халькопирита с остатками от замещения вмещающей породы (тёмное). М-ние Ахтала, линза 10, гор. + 52.



Рис. 14. Гнездово-вкрапленная полиметаллическая руда. Пирит (белое), халькопирит (серое), сфалерит (тёмно-серое) во вмещающей окварцованной породе. М-ние Ахтала, линза 10, гор. + 52.



Рис. 15. Взаимоотношение раннего пирита (белое) и халькопирита (серое) в рудах медноколчеданной стадии.

М-ние Шамлуг, гор. - 140, жила, 5, штрек 1257.

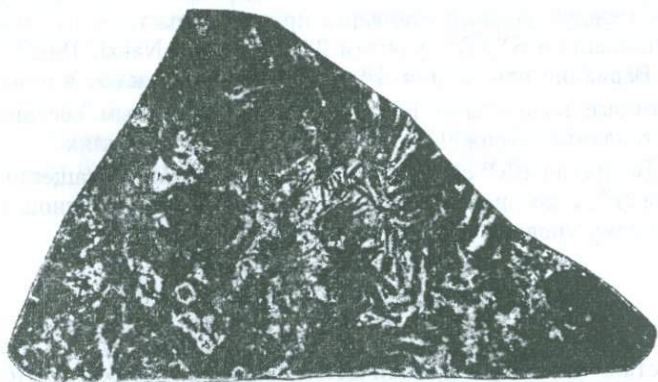


Рис. 16. Субграфические выделения сфалерита и галенита в раннем, красном, барите. М-ние Ахтала, восстающий 37.

ИЗОТОПЫ СЕРЫ И ПРОЦЕССЫ ИХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Сера является одним из наиболее распространённых элементов в земной коре, где её кларк составляет 0,047% [Виноградов, 1962]. Характерной особенностью геохимии серы является её способность образовывать соединения, где она проявляется в нескольких валентных состояниях: S^{-2} в сульфидах, сульфосолях и сероводороде, S^{+6} – в сульфатах, S^0 – в самородной сере и S^{+4} – в SO_2 вулканических эманаций.

Природная сера состоит из четырёх стабильных изотопов, которые в среднем имеют среднюю распространённость [Войткевич и др., 1970]:

$$\begin{array}{ll} S^{32} - 95,1\%, & S^{33} - 0,74\% \\ S^{34} - 4,2\%, & S^{36} - 0,01\% \end{array}$$

Из этих четырёх изотопов по методическим соображениям измеряется отношение S^{32}/S^{34} . Поскольку изотопные отношения могут быть определены с большей точностью, чем абсолютные количества изотопов S^{32} и S^{34} , вариации отношений S^{32}/S^{34} определяются относительно соответствующего стандарта. В настоящее время в качестве международного стандарта принята сера троилита метеоритов с отношением S^{32}/S^{34} , равным 22,22 [Jensen, Nakai, 1962].

Вариации отношения S^{32}/S^{34} обычно выражают в величинах σS^{34} , которые показывают разницу между изотопным составом образца и стандарта, выраженную в процентах или промилях.

Величина σS^{34} со знаком “плюс” означает обогащение серы изотопом S^{34} , а со знаком “минус” – изотопом S^{32} по отношению к метеоритному уровню.

Причины разделения изотопов

Величина массы атома существенно влияет на ряд физических констант и на термодинамические функции соединений. Поэтому при таких физических процессах как диффузия, кристаллизация, плавление, растворение, а также при однонаправленных и равновесных химических реакциях происходит некоторое разделение изотопов.

Различие физических и химических свойств изотопных молекул тем больше, чем больше разница их масс. Обычно в процессах разделения участвуют не отдельные атомы, а многоатомные

молекулы и разница в массах изотопов относительно молекулярного веса весьма незначительна. И всё же, даже небольшие весовые разницы приводят к заметному разделению изотопов легких элементов.

Разделение изотопов серы в природе обязано, главным образом, химическим реакциям — равновесным реакциям обмена (термодинамический изотопный эффект) и неравновесным однонаправленным реакциям (кинетический изотопный эффект).

Термодинамический изотопный эффект

Юри и Грейфорд [Urey, Greifford, 1935] показали, что различия в химических свойствах изотопов элементов, связанные с термодинамическими свойствами вещества, содержащего разные изотопы, приводят к значительному разделению при реакциях изотопного обмена. Изотопный обмен заключается в перераспределении изотопов между молекулами различного химического состава, находящимися в рассматриваемой системе. Вычисление констант реакций изотопного обмена основано на методах статистической термодинамики [Бродский, 1957; Рогинский, 1956].

В общем случае реакцию изотопного обмена можно представить в следующем виде:



где C_m и C_n^* — изотопные атомы, обменивающиеся между молекулами C_mA и C_nB .

В результате этой реакции соединение C_mB обогащается изотопом C^* , а соединение C_nA — изотопом C .

Реакция характеризуется константой равновесия K , которая может быть представлена следующим образом:

$$K = \left(\frac{\text{C}_m^*\text{A}}{\text{C}_m\text{A}} \right)^n \cdot \left(\frac{\text{C}_n\text{B}}{\text{C}_n\text{B}^*} \right)^m$$

Эффективность разделения путём обменной реакции удобнее характеризовать коэффициентом разделения изотопов α , который определяет степень обогащения одного из компонентов каким-либо изотопом при достижении термодинамического равновесия:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{[\text{C}^*]}{[\text{C}]} \right)^m \text{C}_n\text{A}}{\left(\frac{[\text{C}^*]}{[\text{C}]} \right)^n \text{C}_m\text{B}}$$

α и K связаны следующей формулой: $\alpha = \sqrt[m]{K/K^0}$.

Расчёты коэффициентов изотопного фракционирования в равновесных обменных реакциях для многих элементов выполнил Юри [Urey, 1947]. Тадж и Тод [Tudge, Thode, 1950] распространили эти расчёты на соединения серы для обменных реакций для температур от 0 до 25°C. Сакаи [Sakai, 1957, 1968] привёл данные для более высоких температур (рис. 17). Они свидетельствуют о том, что при равновесных условиях изотоп S^{34} будет накапливаться в более окисленных соединениях серы в следующей последовательности: S^2 , S^0 , SO_2 , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , т.е. коэффициент разделения тем больше чем больше различие в степени окисления соединений серы, между которыми устанавливается равновесие. Эта закономерность отчётливо проявляется при рассмотрении равновесия $SO_2 \rightleftharpoons H_2S$. [Grinenko, Thode, 1970].

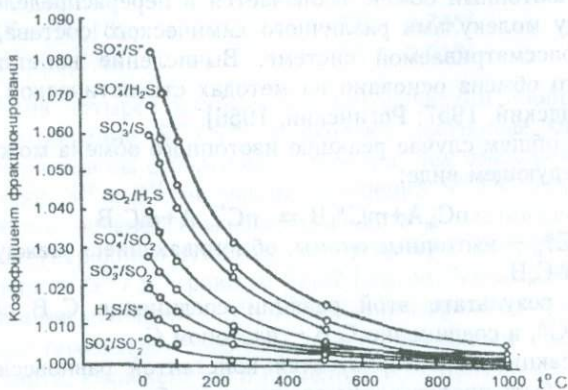


Рис. 17. Теоретические кривые температурной зависимости термодинамического изотопного эффекта для разных пар соединений серы [по Сакаи, 1957].

Поскольку энергия колебаний серных атомов в радикале SO_4^{2-} из кристаллического вещества изменяется незначительно по сравнению с водным раствором, то следует полагать, что изотопные свойства всех сульфатных минералов близки к сульфат-иону [Sakai, 1968¹]. По данным Тода и Монстера [Thode, Monster, 1965]:

$$\alpha = \frac{[Ca SO_4]}{[SO_4^{2-}]_{\text{раств}}} = 1.1017$$

В последнее время много внимания уделяется фракционированию изотопов серы в сульфидах разного минерального вида при

медленной кристаллизации их из сероводородного раствора [Gavelin et al., 1960; Friedlich et al., 1964; Tatsumi, 1965; Stanton Rafter, 1967; Sakai, 1968; Kajiwara, Krouse, 1971].

Теоретически и экспериментально установлено, что при близкоодновременной равновесной кристаллизации сульфидов из одного раствора обогащение изотопом S^{34} их происходит в следующем порядке: галенит, халькопирит, сфалерит, пирит. Разница между сульфидами находится в зависимости от температуры, уменьшаясь с её повышением (рис. 18). Таким образом, изотопы серы могут служить своеобразным геологическим термометром.

Разделение изотопов между сульфидами и серой суммарного сероводорода в значительной мере зависит от pH раствора — наибольшего разделения можно ожидать в щелочной среде [Sakai, 1968]. При равновесной кристаллизации сульфатов из одного раствора при комнатной температуре изотоп S^{34} должен незначительно накапливаться в следующей последовательности минералов: англезит, барит, целестин, гипс, ангидрит.

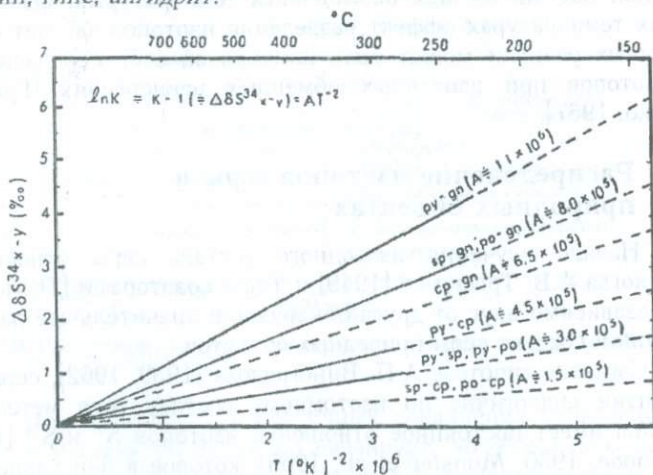


Рис. 18. Зависимость разницы в изотопном составе серы сосуществующих сульфидов от температуры (по Кадживаре и Кроузу).

Кинетический изотопный эффект

Разница в энергетических состояниях молекул, содержащих различные изотопы, приводит к тому, что в ходе химической реакции одни изотопы ведут активнее, чем другие, и продукты реакции по-разному обогащаются тем или иным изотопом.

При нормальной температуре молекулы с лёгким изотопом в большинстве случаев реагируют с большими скоростями, чем молекулы с тяжёлыми изотопами. Поэтому, если в реакции участвуют смеси молекул с разными изотопами, то первые порции образующихся продуктов обогащаются лёгким изотопом, а остаток — тяжёлым. Такое влияние изотопии на скорость реакций вызывает, так называемый, кинетический изотопный эффект.

Гаррисон и Тод [Harrison, Thode, 1957] экспериментально показали, что при химическом восстановлении сульфатов образующийся при 25-30°C сероводород был обогащён до 2,2% изотопом S^{32} по сравнению с остаточным сульфатом. Изотопный эффект при температурах 100-300°C был изучен В.А. Гриненко, Г.Д. Загряжской и Л.Н. Гриненко [1969], которые показали что с ростом температуры коэффициент разделения (α) уменьшается и при 300°C составляет 1,008.

Химическое восстановление сульфата наиболее вероятно в природной обстановке при повышенных температурах. Однако при высоких температурах эффект разделения изотопов за счёт односторонних реакций может быть изменён за счёт перераспределения изотопов при изотопных обменных равновесиях [Гриненко, Гриненко, 1967].

Распределение изотопов серы в природных объектах

Начало изучения изотопного состава серы относится к 1949г., когда А.В. Трофимов [1949] и Тод с соавторами [Thode et al., 1949] независимо друг от друга обнаружили значительные различия в изотопном составе серы природных объектов.

Согласно гипотезе А.П. Виноградова [1959, 1962], сера верхней мантии аналогична по изотопному составу сере метеоритов. Последняя имеет постоянное отношение изотопов S^{32} и S^{34} [Mason, Thode, 1950; Monster et al., 1965], которое в ней равно 22,22 [Jensen, 1962].

Гипотеза А.П. Виноградова подтверждается сходством изотопного состава серы ультраосновных пород и метеоритов [Виноградов и др., 1957; Thode et al., 1962]. От этого уровня и происходило разделение изотопов этого элемента в земной коре, где встречается сера, обогащённая как изотопом S^{32} , так и S^{34} .

Распределение изотопов серы в некоторых природных объектах приведено на *рис. 19*.

Представляют большой интерес данные по изотопному составу серы эвапоритов. Если сульфат современного океана однороден

по изотопному составу серы и обогащен до 20% изотопом S^{34} [Ault, Kulp, 1959; Виноградов и др., 1962], то древние эвапориты показывают существенный диапазон вариаций, будучи обогащенными тяжёлым изотопом S^{34} от 10 до 30% [Holser, Kaplan, 1966, Thode, Monster, 1965]. Данные по изотопному составу серы эвапоритов различного возраста приведены на *рис. 20*. Различный изотопный состав серы сульфата океана в разные геологические эпохи объясняется, видимо, изменением в интенсивности таких процессов, как бактериальная редукция сульфата океана, выветривание горных пород, вулканическая деятельность. Таким образом, изотопный состав серы сульфата океана данного геологического времени может характеризовать вышеуказанные изменения [Тод, Монстер, 1964].



Рис. 19. Распределение изотопов серы в некоторых природных объектах.

Изотопный состав различных соединений серы в вулканических эманациях существенно варьирует, но общая сера вулканов только несколько обогащена изотопом S^{34} , по сравнению с метеоритной [Sakai, 1957; Sakai, Nagasawa, 1958; Raifer et al., 1958; Amstutz, 1959; Виноградов, 1964; Grinenko, Thode, 1970].

Сульфиды осадочного происхождения имеют широкий спектр вариаций значений δS^{34} , но в большинстве случаев они обогащены лёгким изотопом S^{32} . Главным процессом, вызывающим разделение изотопов серы в экзогенных условиях, является сульфат-редуцирующая деятельность бактерий. Биогенные сульфиды образуются как продукт реакции между металлом и сероводородом, выделяющимся при восстановлении сульфатов анаэробными сульфат-редуци-

рующими бактериями. Фракционирование изотопов серы в ходе односторонней реакции восстановления SO_4^{2-} , — до H_2S вызывается действием кинетического изотопного эффекта. Сероводород, возникающий при восстановлении сульфата бактериями, обогащается лёгким изотопом S^{32} , а в остаточном сульфате накапливается S^{34} . Экспериментально Каплану [Kaplan, Rittenberg, 1964] удалось получить в одном из опытов $\alpha=1,046$.

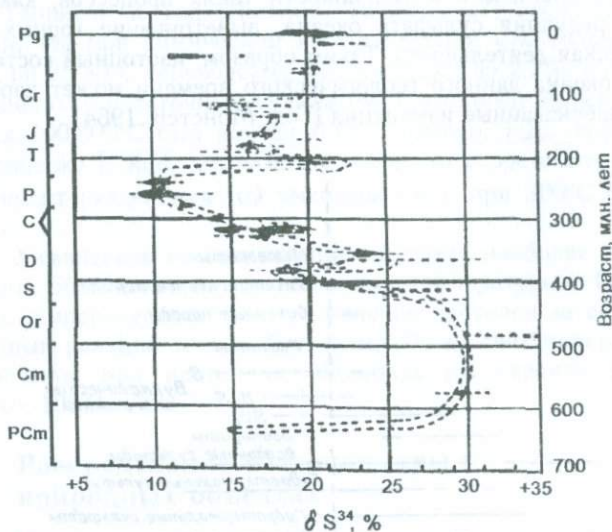


Рис. 20. Вариации изотопного состава серы в эвапоритах различного возраста (по Хользефу и Каплану)

В лабораторных условиях с природными культурами бактерий обогащение бактериального сероводорода лёгким изотопом S^{32} не превосходит 2,7% по отношению к изотопному составу серы SO_4^{2-} [Thode et al., 1951; Kemp, 1968]. Однако подобная величина изотопного фракционирования является результатом скорее односторонней, нежели равновесной реакции. В природе, видимо, возможно достаточно близкое приближение к условиям равновесия, но осуществляется оно столь редко, что практически бактериальный сероводород содержит весьма различные количества изотопа S^{32} , что ведёт к широкому разбросу значений δS^{34} . Кроме того, чем ближе система к закрытой, тем больше различия в изотопном составе серы сульфата и образовавшегося из него сульфида [Nakai, Jensen, 1964].

Таким образом, можно предсказать, что σS^{34} руд сульфидного месторождения, содержащего биогенную серу, покажут: 1) большую изменчивость значений и 2) обогащение изотопом S^{32} сульфидов относительно сульфатов.

Знание вышеуказанных закономерностей распределения изотопов серы и процессов их фракционирования позволили выяснить генезис крупнейших месторождений самородной серы в Сицилии, Техасе и Луизиане. Прикарпатье, Шор-Су и др. [Thode et al., 1954; Dessau et al., 1962; Виноградов и др., 1961, 1964].

Изотопный состав серы при эндогенном рудообразовании

Поскольку изотопные отношения серы метеоритов, как уже говорилось, идентичны со средними значениями изотопного состава серы изверженных горных пород основного и ультраосновного состава, Макнамара и Тод [Macnamara, Thode, 1950] предположили, что первичная земная сера по изотопному составу сходна с троилитовой серой метеоритов. Вариации же изотопных соотношений её в природе вызваны биологическими и геологическими процессами, протекающими в земной коре.

Олт [Ault, 1957] и Аме [Ames, 1962] рассчитали геохимический баланс и пришли к выводу, что значение σS^{34} для первичной земной серы близко к нулю. Очевидно, что сера, имеющая своим источником верхнюю мантию и аналогичная по составу метеоритной, прежде всего должна фиксироваться в сульфидах медно-никелевых месторождений [Гриненко, Гриненко, 1967], генетически связанных с базит-гипербазитовыми интрузивами, поскольку последние, по мнению большинства исследователей [Белоусов, 1965; Шейнманн, 1964], имеют глубинный подкоровый источник.

Близкие к нулю значения σS^{34} обнаруживают также многие магматогенные гидротермальные месторождения. В качестве примеров можно привести месторождения рудного района Тинтик в штате Юта, США [Ames, 1962], месторождение Парк Каунти, Монтата [Brookins, Brown, 1966], месторождение Бингем, штат Юта [Field, 1966], медные рудники Оокип в юго-западной Африке [Dechow, Jensen, 1965].

Боизкие к нулю значения σS^{34} получены также для сульфидов из колчеданных месторождений Урала: Левиха, Алексеевское, Сибай, Учалы [Петровская и др., 1958; Гриненко, 1963; Гриненко и др., 1969¹; Виноградов и др., 1969].

Вышеуказанные исследователи считают, что сера, входящая в состав сульфидов этих месторождений, имеет глубинный подкоровый источник.

Необходимо отметить, что сера рудоносных магматогенных образований, имеющая первоначально изотопный состав, идентичный с метеоритной, могла контаминироваться осадочными сульфатами. В этом случае и материнские породы и руды должны быть существенно обогащены изотопом S^{34} . Примером такой контаминации являются сульфидные месторождения Норильского [Виноградов, Гриненко, 1964²].

Эмпирически наблюдаемые значения σS^{34} для гипогенных сульфидов магматогенных гидротермальных месторождений и даже целых рудных районов редко показывает разброс более чем $\pm 5\%$, обычны же ещё меньшие рассеяния. Очевидно, в процессе прогрессивной кристаллизации магмы происходит тесное взаимодействие между магматическим материалом и ассоциирующим с ним гидротермальным раствором, что в итоге приводило к гомогенизации фаз [Иенсен, 1970].

Однородный изотопный состав серы сульфидов ряда месторождений свидетельствует о высокой температуре и сходном окислительно-восстановительном потенциале во время кристаллизации руд.

Представляют большой интерес исследования, посвященные фракционированию изотопов серы при эволюции источника рудного вещества.

Л.Н. Гриненко [1963] отмечает обогащение до 5% поздней генерации сульфидов по сравнению с ранними на южноуральском медноколчеданном месторождении Сибай.

Смитрингейл и Иенсен [Smitheringale, Iensen, 1963] при изучении основных силлов триасового возраста в восточной части Северной Африки также обнаружили, что переход от ранних стадий магматической кристаллизации к более поздним сопровождается некоторым фракционированием изотопов серы: "Сульфиды, образующиеся на поздних стадиях магматической кристаллизации, показывают прогрессивное от стадии к стадии последовательное обогащение изотопом S^{34} . Максимальные наблюдавшиеся значения составляют $+11\%$, достаточно обычна относительная обогащенность от $+3$ до $+8\%$.

Такая же закономерность была обнаружена и другими исследователями: Тодом и др. [Thode et al., 1962], Гриненко и др. [1971].

Чем же объясняется подобная закономерность?

Известно, что при магматических и гидротермальных процессах в рудных растворах всегда присутствует некоторое количество S_2^- , который образуется при взаимодействии сероводорода с парами воды по реакции:



Эллисом [Ellis, 1957] было показано, что при высоких давлениях и низких температурах равновесие сдвигается в сторону преимущественного образования H_2S , а при низком давлении и высокой температуре – в сторону SO_2 .

Смитрингейл и Иенсен [Smitheringale, Iensen, 1963] предполагают, что именно благодаря этому равновесию происходит обогащение сульфидов поздних генераций изотопом S^{34} . Действительно, при температуре выше $300^\circ C$ протекает реакция изотопного обмена [Grinenko, Thode, 1970]:



в результате которой SO_2 обогащается изотопом S^{34} по сравнению с H_2S , при которой SO_2 , при этом чем ниже температура, тем больше разница.

В процессе образования из рудных флюидов или растворов сульфидов, в последних связывается более “лёгкая” сера H_2S и за счёт сдвига равновесия (1) влево, часть “тяжёлой” серы SO_2 переходит в H_2S , в результате чего более поздние порции сероводорода, а следовательно и образующиеся из него сульфиды обогащаются изотопом S^{34} .

Однако следует отметить, что подобная закономерность отмечается лишь для месторождений, в которых на заключительных стадиях рудоотложения количество окисленных форм серы невелико. Если же оно резко возрастает и значительная часть восстановленной серы переходит в окисленное состояние, то между соединениями серы с различной валентностью происходит существенное перераспределение изотопов. Оставшаяся часть восстановленной серы обогащается изотопом S^{32} , по сравнению с первоначальным составом суммарной серы рудного раствора, а окисленные соединения – изотопом S^{34} , причём разделение изотопов зависит от соотношения форм серы и температуры. Поэтому сульфиды, отложенные после быстрого возрастания окислительного потенциала раствора, будут обогащены лёгким изотопом S^{32} по сравнению с сульфидами, ранее отложенными [Виноградов и др., 1969].

Возможность протекания такого процесса отмечена в работе Тода и др. [Thode et al., 1961], в которой есть ссылка на результаты неопубликованных экспериментов Крейга (Cragg), который опреде-

лил, что даже при температуре 1000°C в реакции $\text{S}^{32}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}^{34} \rightleftharpoons \text{S}^{34}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S}^{32}$ происходит изотопный обмен с коэффициентом разделения $\sim 1,005$. Это подтверждается также опытами Оана и Ишикава [Оана, Ishikawa, 1966] по фракционированию изотопов при взаимодействии серы с водой с образованием H_2S и H_2SO_4 . Оказалось, что образующаяся при 300°C серная кислота обогащается изотопом S^{32} по сравнению с первоначальным изотопным составом элементарной серы на 24‰.

Примерами месторождений, в которых завершающие стадии сульфидов обогащены изотопом S^{32} по сравнению с ранними стадиями, могут служить некоторые уральские месторождения, такие как Алексеевское [Виноградов и др., 1969] и Левиха [Гриненко и др., 1969¹], а также полиметаллическое месторождение Згид на Северном Кавказе [Загряжская, Учайеишвили, 1970].

Несколько подробнее остановимся на изотопном составе серы колчеданных месторождений. Наиболее полно и детально закономерности распределения изотопного состава серы в этой группе эндогенных месторождений изучены Л.Н. Гриненко [Петровская и др., 1958; Гриненко, 1963; Гриненко и др., 1969, 1971]. Были исследованы колчеданные месторождения Урала: Учалы, Сибай, Левиха, Алексеевское и др., а также кавказские: Филизчай, Катех и др. Рассмотрим некоторые из них.

Левиха. Колчеданные месторождения Левихи принадлежат к геологическим объектам спорного генезиса. Рудовмещающими породами являются альбитофиры, кварцевые альбитофиры, диабазовые порфиры и их туфы, пронизанные многочисленными телами жильных и субвулканических образований. Характерной особенностью Левихи является широкое распространение на глубоких горизонтах гипогенного ангидрита. Наиболее распространёнными минералами являются: пирит, халькопирит, борнит и сфалерит Сульфиды Левихи имеют небольшой диапазон вариаций (от +0,6 до -4,2%) и значения σS^{34} , соответствующих метеоритной сере. Ангидриты этого месторождения, как это свойственно гипогенным сульфатам, значительно обогащены тяжёлым изотопом S^{34} (от +14,7 до +17,7‰). Зависимости между глубиной залегания сульфатов и их изотопным составом не обнаружено.

Среди рудных тел Левихи резко выделяются по изотопному составу серы рудные тела Левихи – 14, вариации изотопного состава серы сульфидов, для которых достигает 20‰.

Для этого месторождения исследователями сделаны следующие выводы:

1. Относительная однородность изотопного состава серы сульфидов из месторождений Левихинского рудного поля свидетельствует о едином гомогенном источнике серы рудных растворов, а близость величин изотопных отношений к сере метеоритов – о преимущественном мантийном её происхождении.
2. Отмечая многостадийность рудоотложения, авторы указывают на обогащение сульфидов поздних стадий лёгким изотопом S^{32} , объясняя это возрастанием на позднем этапе рудного процесса доли окисленных соединений серы, впоследствии вошедших в состав ангидрита.
3. Аномально низкие величины δS^{34} сульфидов в двух рудных линзах месторождения Левиха-14 объясняются локальной ассимиляцией рудоносными растворами биогенной серы битуминозных или углистых пород.

Сибай. Это медноколчеданное месторождение локализовано среди вулканогенно-осадочных пород девона, представленных альбитофирами, их туфами и туфобрекчиями, диабазами и их туфовыми производными. Главные рудообразующие минералы: пирит, халькопирит, сфалерит, редко – галенит. Сульфаты отсутствуют.

Диапазон вариаций: от -2,1 до +7,0‰.

Выводы, сделанные Л.Н. Гриненко [1963] по этому месторождению, сводятся к следующему.

1. Диапазон вариаций изотопного состава серы сульфидов свидетельствуют о длительности и многостадийности процесса формирования руд.
2. Процесс рудоотложения сопровождался накоплением на поздних стадиях тяжёлого изотопа S^{34} .
3. На основании вариаций изотопного состава серы на месторождении выделены три крупные стадии рудоотложения.

Филизчай. Рудные залежи месторождения локализованы в терригенных осадках юрского возраста. Генезис весьма спорен [Бородаевская и др., 1966; Смирнов, 1967; Дзюценидзе, 1969; Курбанов и др., 1967].

Выделяются несколько текстурно-минеральных типов руд: полосчатые, пятнисто-вкрапленные, массивные и штокверково-прожилковые. Главные минералы: галенит, сфалерит, пирит, халькопирит. Гистограмма изотопного состава сульфидов рудных тел и пиритов, вмещающих пород приведена на *рис. 21* [Гриненко и др., 1971].

Основные выводы, вытекающие из изотопных данных серы, таковы:

1. Широкий диапазон и несистематический характер вариаций изотопных отношении серы пиритов из вмещающих песчано-сланце-

вых толщ предполагает образование их биогенным путём за счёт восстановления сульфидов.

2. Сравнительно гомогенный изотопный состав серы сульфидов рудных тел с ярко выраженным максимумом значений δS^{34} в области $+4\text{‰}$ свидетельствует об ином источнике серы рудного вещества и генетическом отличии его от серы пиритов вмещающих пород.
3. При отложении руд происходило локальное заимствование биогенной серы пиритов вмещающих толщ.
4. В ходе рудного процесса намечается тенденция повышения содержания изотопа S^{34} в поздних генерациях сульфидов.
5. Колчеданно-полиметаллические рудные тела имеют гидротермально-метасоматическое образование.

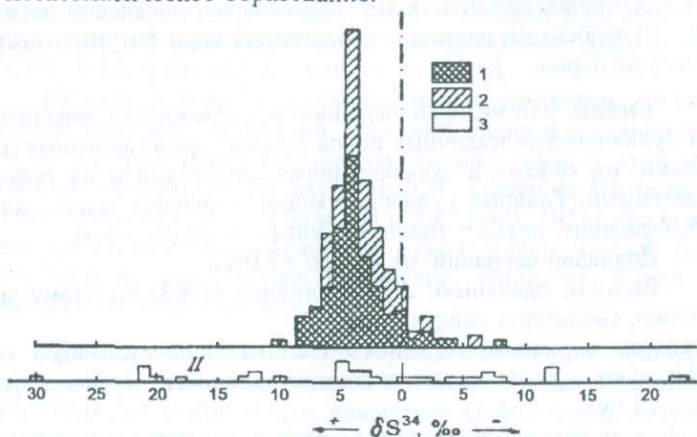


Рис. 21. Изотопный состав серы сульфидов рудных тел и пиритов вмещающих пород. М-ние Филизчай [Гриненко и др., 1971]:
1) пирит рудных тел, 2) сфалерит, галенит, халькопирит, пиротин, 3) пирит вмещающих пород.

I. Сульфиды рудных тел (222 опред.), II. пирит вмещающих пород (32 опред.).

Таким образом, из вышеприведенных примеров видно, что изотопный анализ серы сульфидов и сульфатов колчеданных месторождений позволяет вскрыть закономерности и явления, которые обычными геологическими методами трудно обнаруживаются.

Такие вопросы, как выявление источника серы сульфидов и сульфатов, выяснение генезиса месторождений, последовательности стадий минерализации, температуры рудоотложения, общности или различия источников серы месторождений одного рудного поля имеет первостепенное значение на современном этапе изучения геоло-

гии месторождений как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Методика определения изотопного состава серы

Измерение изотопного состава серы производилось на двухколлекторном масс-спектрометре марки МИ-1305 методом раскомпенсации. Была использована специальная напускная система, позволяющая подводить к ионному источнику прибора в виде газа стандарт и образец и исключаящая их одновременное поступление в ионный источник. Система обеспечивает быструю смену газов при напуске путём переключения магнитодействующих клапанов [Устинов, Гриненко, 1965]. При измерении с помощью специальной компенсационной схемы самописцем записывается разница между изотопным составом серы стандарта и образца — σS^{34} .

Величина σS^{34} определяется по формуле:

$$\sigma S_{0/100}^{34} = \frac{(S^{34} / S^{32})_{обр.} - (S^{34} / S^{32})_{см.}}{(S^{34} / S^{32})_{см.}} \cdot 1000.$$

За стандарт принята сера троилита из метеорита Каньон Дьябло с отношением S^{32}/S^{34} равным 22,22, $\sigma S^{34} = 0,00\%$. Средняя погрешность определения величины σS^{34} , рассчитанная их условия доверительной вероятности 0,95, составляет $\pm 0,3\%$.

Для изотопного анализа использовалась двуокись серы. Поэтому химическая подготовка проб заключалась в переводе серы изучаемых образцов в SO_2 .

Подготовленные для анализа пробы газа должны отвечать следующим условиям:

1. Сера в SO_2 должна иметь тот же самый изотопный состав, что и исходное соединение.
2. Кислород во всех пробах SO_2 образца и стандарта должен быть одним и тем же, т.е. иметь одинаковый изотопный состав.
3. Пробы газа не должны содержать примесей с массами, близкими к измеряемым массам.

Сульфидная сера образцов переводилась в SO_2 путём сжигания определённой навески образца с окисью меди в вакууме при температурах 760-810°C по методике, отвечающей условиям, указанным выше [Гриненко, 1962]. Образующийся при окислении сульфидов газ SO_2 вымораживался в ловушку жидким азотом, затем очищался от воды смесью сухого льда с ацетоном. и далее от CO_2 и пе-

ремораживался в ампулу, поступающую на изотопный анализ. При этом выход SO_2 из сульфидов составляет 98-100‰.

Сульфатные минералы сначала восстанавливались до сульфидов при прокаливании их с порошком металлического цинка при температуре до 900°C по реакции:



Образовавшийся сплав подвергался разложению разбавленной соляной кислотой. Выделяющийся при этом сероводород поглощался раствором ацетата цинка. После окончания реакции образовавшийся сульфид цинка отфильтровывался, промывался водой и спиртом и высушивался при комнатной температуре. Впоследствии он переводился в SO_2 сжиганием с окисью меди. Надвеска сульфата для одного анализа составляла 100-150 мг.

Мономинеральные пробы сульфидов для изотопного анализа серы были отобраны под бинокулярной лупой из раздробленных до определённых фракций (0,5-0,25 или 0,25-0,1 мм) штучных образцов. Для одного анализа требовалось 5-20 мг чистого сульфида. Чистота отбора и взаимоотношения различных минеральных видов в ассоциациях наблюдались при изучении полированных шлифов большинства рудных образцов, в которых определялся изотопный состав серы.

Выделение для изотопного анализа и определение форм серы в породах производилось по методике, предложенной И.И. Волковым [1959]. Определялась и выделялась для анализа сульфатная, пиритная и общая сера. Навеска образца (от 5 до 10 г) обрабатывалась соляной кислотой (1:1) при нагревании, затем жидкость отфильтровывалась. Из фильтрата определяли сульфаты, а осадок обрабатывали азотной кислотой для извлечения пиритной серы.

После разделения форм серы и перевода их в сульфаты из аликвотной части производилось определение сульфатов восстановлением их до сероводорода при помощи реактива "двухвалентное олово - крепкая фосфорная кислота". Определение заканчивалось иодометрически.

К оставшейся части раствора добавляли хлористый барий для осаждения сульфатов. Осадок отфильтровывали и помещали в прибор для восстановления сульфатов. Выделяющийся сероводород поглощали раствором ацетата кадмия. Осадок сульфида кадмия окислялся до серного ангидрита окисью меди.

Общая сера определялась из отдельной навески. Навеска обрабатывалась смесью, состоящей из брома, четыреххлористого углерода и азотной кислоты. После этого стакан помещался на водяную баню и содержимое его выпаривалось досуха. Дальнейшее определение велось так же, как для сульфатной и пиритной серы.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Шамлугское и Алавердское медные месторождения

Медноколчеданные Шамлугское и Алавердское месторождения характеризуются целым рядом общих черт геологического строения и минерализации. Они приурочены к крылу Дебедского брахиантиклинального поднятия. В геологическом строении месторождений принимают участие вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования дебедской, кошабердской, алаверди-шамлугской и шахтахтской свит. Оруденение контролируется крупными Алавердским и Шамлугским нарушениями и рядом более мелких нарушений широтного и близширотного направлений.

Рудные тела представлены штоками, линзами, гнездами и жилами. Руды по минеральному составу подразделяются на следующие типы: серноколчеданные, медноколчеданные и полиметаллические, небольшое развитие имеют борнитовые руды.

Главными, наиболее распространёнными минералами являются пирит и халькопирит, реже встречаются и галенит. Из нерудных минералов отмечаются кварц, барит и гипогенный гипс. Большинство исследователей на Шамлугском и Алавердском месторождениях выделяют следующие стадии минерализации: серноколчеданную, серномедноколчеданную и полиметаллическую.

Более детальная характеристика Шамлугского и Алавердского месторождений приведена в главе "Краткая характеристика месторождений".

Постановка задачи

Изотопный анализ серы сульфидов и сульфатов Шамлугского и Алавердского месторождений был применен для выяснения природы источника серы месторождений и сопоставления изотопных характеристик их с другими колчеданными месторождениями, в том числе и с таковыми в Алавердском районе.

Представляло определённый интерес установление связи с рудным процессом пирита, широко развитого во вмещающих породах. Изучение пространственного распределения изотопов серы по вертикальному и горизонтальному разрезам через пиритизированные породы к руде могло дать дополнительные изотопные поисковые критерии руды.

Выявление различий изотопного состава серы сульфидов разных стадий минерализации могло бы внести коррективы в существующие схемы последовательности формирования рудных тел. Исследование имело также целью получить некоторые данные относительно физико-химических условий рудоотложения: температуры кристаллизации сульфидов разного минерального вида, происхождения и времени образования продуктов баритовой и гипсовой стадий минерализации.

Проведение подобных исследований диктовалось и тем обстоятельством, что Алавердскон и Шамлугское месторождения относятся к геологическим объектам спорного генезиса. Одни исследователи связывают оруденение с кислыми субвулканическими образованиями, другие — с гранитоидными интрузиями, третьи — с глубинными источниками базальтовой магмы.

В связи с тем, что руды Шамлугского и Алавердского месторождений качественно сходны как в минеральном отношении, так и по изотопному составу серы и поскольку отбор образцов на Алавердском месторождении был связан с трудностями из-за полузаброшенного состояния рудников, то наиболее полно и детально было проведено исследование руд Шамлугского месторождения.

Для выявления возможных закономерностей распределения изотопного состава серы в пределах Шамлугского месторождения отбор образцов производился не только из всех крупных рудных тел месторождения, но также из вмещающих пород как вкрест простиранья рудных тел, так и из разных горизонтов разреза.

Результаты изотопного анализа и их обсуждение

Выполнено 136 определений изотопного состава серы мономинеральных проб сульфидов и сульфатов Шамлугского (пирит — 74, халькопирит — 47, сфалерит — 6, гипс — 6, барит — 3) и 37 определений Алавердского (пирит — 21, халькопирит — 12, галенит — 1, сфалерит — 1, барит — 2) месторождений.

Результаты изотопного анализа приведены в таблицах 1, 2 и на гистограммах (рис. 22, 23).

Как видно на рис 22, сера сульфидов Шамлугского месторождения имеет довольно однородный изотопный состав. Значения σS^{34} варьируют в диапазоне от +5,7 до +0,3‰, давая на гистограмме нечеткий пик в области +2,5–4‰. В целом сера сульфидов месторождения несколько обогащена изотопом S^{34} по сравнению с метеоритной. Аналогично распределение значений σS^{34} и для сульфидов Алавердского месторождения, диапазон вариаций которых составляет от -01,1 до +4,1‰.

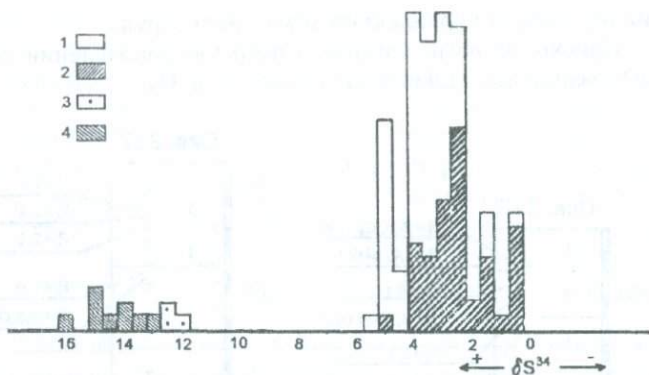


Рис. 22. Гистограмма распределения изотопного состава серы сульфидов и сульфатов Шамлуговского м-ния:

1) пирит, 2) халькопирит, сфалерит, галенит, борнит, 3) барит, 4. гипс.

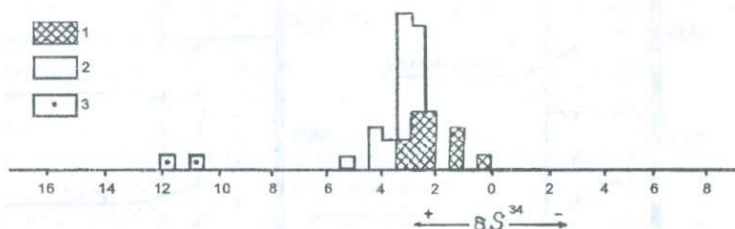


Рис. 23. Гистограмма распределения изотопного состава серы сульфидов и сульфатов Алавердского м-ния:

1) халькопирит, сфалерит, галенит, 2) пирит, 3) барит.

Небольшая дисперсия значений σS^{34} в сульфидах изученных месторождений указывает на гомогенный, по-видимому, магматический источник серы.

Как было отмечено выше, на Шамлуговском месторождении было изучено поведение изотопов серы по вертикальному и горизонтальному разрезам от вмещающих пород к руде.

Сульфиды массивной руды и пирит из околорудных ореолов в целом здесь близки по изотопному составу серы, хотя для последних обнаруживается тенденция к более высокому содержанию изотопа S^{34} .

В горизонтальной плоскости не установлено определенных различий в соотношениях изотопов серы для пиритов из пород и сульфидов руды. Вариации значений σS^{34} незначительны и незако-

номерны, что указывает, по-видимому, на сходные геохимические условия отложения вкрапленных и массивных руд.

Однако, по разрезам в вертикальном направлении выявляется своеобразная изотопная зональность серы (рис. 24).

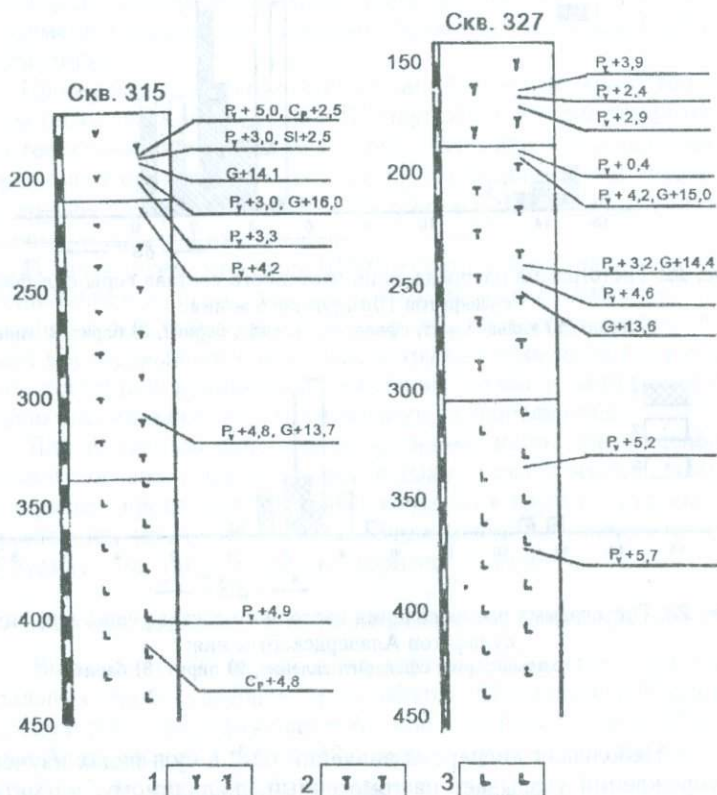


Рис. 24. Изотопный состав серы в сульфидах и сульфатах рудовмещающих толщ Шамлугского м-ния:

- 1) андезитовые порфириды дебедской свиты, 2) туфовые и вулканические брекчии андезитовых и дацитовых порфиридов кошабердской свиты, 3) липарито-дациты (кератофиры) алавердски-шамлугской свиты.

P_r — пирит, C_p — халькопирит, Si — сфалерит, G — гипс.

Вкрапленные сульфиды в андезитовых порфиритах из наиболее низкой, в стратиграфическом отношении, дебедской свиты показывают наибольшее обогащение изотопом S^{34} . Несколько легче изотопный состав сульфидов из туфовых брекчий андезитовых и даци-

товых порфириров вышележащей кошабердской свиты. И, наконец, в пиратио-дацитах (кератофирах) рудоносной алаверди-шамлугской свиты значения σS^{34} для вкрапленных сульфидов наиболее близки к изотопному составу серы основной массы руд месторождения.

Такая закономерность в распределении изотопов серы по всей вероятности обусловлена изменением режима кислорода. Как известно, парциальное давление кислорода по мере приближения к земной поверхности должно более или менее возрастать [Коржинский, 1940], что оказывает большое влияние на интенсивность химических реакций, протекающих с изменением валентности реагирующих веществ.

Таким образом, по мере приближения восходящих гидротермальных растворов к земной поверхности в связи с повышением окислительного потенциала часть восстановленных форм серы может перейти в окисленное состояние, и между соединениями её с различной валентностью произойдет перераспределение изотопов — сульфид обогащается лёгким изотопом, а сульфат — изотопом S^{34} . Разделение изотопов зависит от температуры процесса и парциального давления кислорода — чем ниже температура и чем больше серы находится в окисленной форме, тем значительнее обогатится сульфид лёгким изотопом S^{32} . Возможность протекания такого процесса подтверждается опытами Оана и Ишикава [Oana, Ishikawa, 1966].

Как указывалось, формирование рудных тел Шамлугского месторождения носило многостадийный характер. Ранее было установлено, что при эволюции гидротермальных растворов происходит закономерное изменение изотопного состава серы. Если рудообразование не завершается частичным окислением восстановленных форм серы рудных растворов, то сульфиды более поздних стадий обогащены тяжёлым изотопом S^{34} по сравнению с ранними. В обратном случае сульфиды завершающих оруденение стадий, наоборот, обеднены этим изотопом [Smitheringale, Iensen, 1963; Гриненко и др., 1969].

На Шамлугском месторождении наблюдается повышение содержания изотопа S^{32} в поздних генерациях сульфидов.

Сульфиды ранней, серноколчеданной стадии, представленные в основном пиритом с небольшой примесью халькопирита, показали наибольшее обогащение изотопом S^{34} . Максимумы значений σS^{34} для минералов этой стадии находится в области +5‰.

Формирование руд этой стадии происходило, по видимому, в условиях незначительного содержания в растворе окисленных форм серы.

Следующая, серно-медноколчеданная стадия, наиболее распространённая на месторождении, сложена пиритом, халькопиритом и, в меньшей степени, сфалеритом. На гистограмме выделяется её

пик в области значений σS^{34} от -4,25 до +2,25‰ (рис. 22). Широкий по сравнению с предыдущей стадией диапазон вариаций указывает на более длительный процесс формирования серномедноколчеданных руд этой стадии.

И, наконец, сера минералов завершающей сульфидное оруденение полиметаллической стадии обеднена изотопом S^{34} (σS^{34} от +1,5 до +0,5‰). Эта стадия слабо выражена на месторождении и представлена в основном сфалеритом с небольшими примесями пирита, халькопирита и галенита.

Проявленная на Шамлугском месторождении тенденция обеднения тяжёлым изотопом S^{34} сульфидов поздних стадий минерализации обусловлена возрастанием в рудном растворе окисленных форм серы к концу рудоотложения.

Уменьшение содержания изотопа S^{34} в сульфидах серномедноколчеданной и полиметаллической стадий связано с возрастанием окислительного потенциала, что подтверждается наличием на месторождении поздних гипогенных барита и гипса.

Гипс из верхних горизонтов разреза месторождения существенно обогащен изотопом S^{34} от +13,5 до +16,0‰.

Несколько слов о температуре образования пирит-халькопиритовых руд по изотопным данным серы. Из теоретических расчётов и экспериментальных работ известно, что при близко одновременной кристаллизации сульфидов разного минерального вида из одного и того же раствора содержание изотопа S^{34} в них уменьшается в следующем порядке: $FeS_2 > ZnS > CuFeS_2 > PbS$ [Sakai, 1968]. Чем выше температура процесса, тем меньше изотопная разница между ассоциируемыми сульфидами.

Наиболее тесно ассоциируют на месторождении пирит и халькопирит, поэтому рассмотрим их изотопный состав серы. Как видно из рис. 25, в ассоциациях пирит-халькопирит первый минерал в подавляющем большинстве случаев изотопно тяжелее. Средняя разница в значениях σS^{34} для них составляет 1,2‰. Такой разнице соответствует температура образования пирит-халькопиритовых пар порядка 350°C (рис. 18), что в общем согласуется с данными полученными другими методами [Налбандян, 1970].

Таким образом, проведённые исследования позволяют прийти к следующим выводам:

1. Узкий диапазон вариаций изотопных соотношений серы сульфидов позволяет предполагать глубинный высокотемпературный магматический источник серы рудного вещества Шамлугского и Алавердского месторождений.

1. Вариации значений δS^{34} на Шамлугском месторождении позволяют выделить три стадии минерализации сульфидов, что согласуется с ранее проведенными минералогическими исследованиями.
2. Отмечается отсутствие закономерностей в распределении изотопного состава серы вкрапленных сульфидов в горизонтальное плоскости вкострости простираанию рудных тел. В вертикальном направлении происходит закономерное изменение изотопного состава серы вкрапленных сульфидов из более высоких горизонтов, что связано с изменением режима кислорода в земной коре.

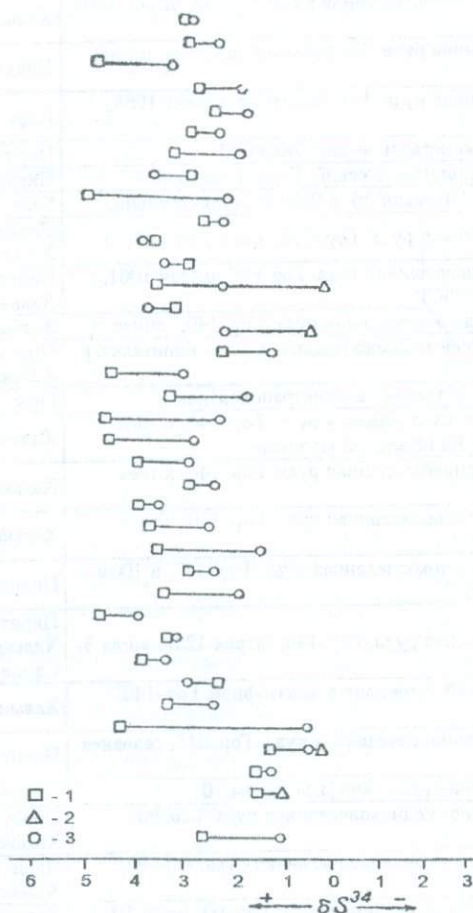


Рис. 25. Изотопный состав серы ассоциирующих сульфидов Шамлугского м-ния: 1) пирит, 2) халькопирит, 3) сфалерит.

Таблица 1. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов
Шамлугского месторождения

NN п/п	Характеристика и место взятия	Минерал	δS^{34} , ‰
1	2	3	4
1.	Массивная медно-серноколчеданная руда. Штрек 1741, жила 11.	Пирит Халькопирит	+3,0 +3,7
2.	Массивная серно-медноколчеданная руда. Гор.-60, забой штрека 1258, жила 5.	Пирит Халькопирит	+4,8 +3,9
3.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16.	Пирит Сфалерит	+1,6 +1,1
4.	Массивная медноколчеданная руда. Гор.-32, штрек 1193, жила 11.	Халькопирит	+2,7
5.	Серноколчеданная руда. Капитальная штольня, штрек 1948, жила 9.	Пирит	+2,9
6.	Серноколчеданная руда. Гор.-60, забой штрека 1258, жила 5.	Пирит	+4,9
7.	Пирит крупнокристаллический. Жила 13.	Пирит	+2,0
8.	Пирит крупнокристаллический. Гор.-11, жила 5.	Пирит	+3,0
9.	Гипс розовый. Штольня 36, в 20м от устья штольни.	Гипс	+14,9
10.	Полиметаллическая руда. Гор.-115, жила 12.	Пирит Халькопирит	+1,6 +1,3
11.	Серно-медноколчеданная руда. Гор.+17, штрек 1061, апофиза штока "КЛ".	Пирит Халькопирит	+5,1 +2,3
12.	Массивная медноколчеданная руда. Гор.-140, линза 9.	Халькопирит	+2,8
13.	Массивная серно-медноколчеданная руда. Капитальная штольня.	Пирит Халькопирит	+3,3 +2,1
14.	Гипс розовый. Штольня "верхнетранспортная".	Гипс	+14,9
15.	Массивная медноколчеданная руда. Гор.-140, штрек 1809, в 60м от Капитальной штольни	Халькопирит	+3,3
16.	Массивная медноколчеданная руда. Гор.-140, штрек 1861, жила 14.	Халькопирит	+3,2
17.	Массивная медноколчеданная руда. Гор.-140, штрек 1237, жила 5.	Халькопирит	+3,9
18.	Вкрапленная серноколчеданная руда. Гор.-140, в 100м к северу от жилы 7.	Пирит	+5,0
19.	Полиметаллическая руда. Гор.-140, штрек 1237, жила 5.	Пирит Халькопирит Сфалерит	+1,3 +0,6 +0,3
20.	Халькопиритовый прожилок в кератофире. Гор.-140, штрек 1898.	Халькопирит	+0,3
21.	Вкрапленная серноколчеданная руда. Гор.-215, севернее жилы 5.	Пирит	+2,4
22.	Серноколчеданная руда. Апофиза линзы 10.	Пирит	+4,3
23.	Массивная серно-медноколчеданная руда. Гор.-60, жила 10.	Пирит Халькопирит	+4,2 +0,6
24.	Вкрапленная серно-медноколчеданная руда. Гор.-90, жила 10.	Пирит Халькопирит	+3,4 +2,4
25.	Массивная медноколчеданная руда. Гор.-60, жила 10.	Халькопирит	+1,4
26.	Прожилково-вкрапленная серно-медноколчеданная руда в липарито-дацитах. Скв. 307, гл. 95,2м.	Пирит Халькопирит	+2,4 +3,0

1	2	3	4	
27.	Вкрапленность пирита в липарито-дацитах. Скви. 307, гл. 95,5м.	Пирит	+2,7	
28.	Вкрапленность пирита и халькопирита в липарито-дацитах. Скви. 307, гл. 106,5м.	Пирит Халькопирит	+3,9 +3,5	
29.	Прожилок халькопирита в липарито-дацитах. Скви. 307.	Халькопирит	гл. 115,6м	+2,7
30.			гл. 119,5м	+2,6
31.	Вкрапленность пирита в липарито-дацитах. Скви. 307, гл. 122,5м.	Пирит	+3,4	
32.	Серноколчеданный прожилок в туфобрекчиях. Скви. 307, гл. 258м.		+4,7	
33.	Вкрапленность халькопирита в туфобрекчиях. Скви. 307.	Халькопирит	гл. 291,5м	+1,9
34.			гл. 332,5м	+0,6
35.			гл. 381м	Сфалерит
36.	Вкрапленность серно-медноколчеданной руды в андезитовых порфиридах. Скви. 307, гл. 425м.	Пирит	+3,4	
37.		Халькопирит	+3,4	
38.		Пирит	+4,8	
39.			+3,9	
40.	Вкрапленность пирита в липарито-дацитах. Скви. 327.		+2,4	
41.	Вкрапленность пирита в туфобрекчиях. Скви. 327, гл. 191,5м.	Пирит	гл. 164м	+2,9
42.			гл. 170м	+0,4
43.	Вкрапленность пирита с гипсом в туфобрекчиях. Скви. 327.	Пирит Гипс	гл. 195м	+4,2 +15,0
44.			гл. 245,5м	Пирит Гипс
45.	Вкрапленность пирита в туфобрекчиях. Скви. 327, гл. 248м.	Пирит	+4,8	
46.	Гипс белый. Скви. 327, кл. 258,5м.	Гипс	+13,8	
47.	Вкрапленность пирита в туфобрекчиях. Скви. 327, гл. 252,5м.	Пирит	+4,3	
48.	Вкрапленность пирита в андезитовых порфиридах. Скви. 327.	Пирит	гл. 335,5м	+5,2
49.			гл. 371м	+5,7
50.	Вкрапленность пирита и халькопирита в липарито-дацитах. Скви. 315, гл. 189,5м.	Пирит	+3,0	
51.	Вкрапленность пирита и халькопирита. Гипс розовый. Скви. 315, гл. 196,5м.	Гипс	+14,1	
52.	Вкрапленность пирита в липарито-дацитах с коркой гилса. Скви. 315, гл. 199,8м.	Пирит Гипс	+3,0 +16,0	
53.	Вкрапленность пирита в липарито-дацитах. Скви. 315, гл. 202,5м.	Пирит	+3,3	
54.	Вкрапленность пирита в туфобрекчиях. Скви. 315, гл. 213,5м.	Пирит	+4,2	
55.	Вкрапленность пирита в туфобрекчиях с гипсом. Скви. 315, гл. 308,5м.	Пирит Гипс	+4,8 +13,7	
56.	Вкрапленность пирита в андезитовых порфиридах. Скви. 315, гл. 399,5м.	Пирит	+4,9	
57.	Прожилок халькопирита в андезитовых порфиридах. Скви. 315, гл. 416м.	Халькопирит	+4,8	
58.	Вкрапленность пирита и халькопирита. Гор. - 140, в 42м от лежащего бока жилы 5.	Пирит Халькопирит	+3,7	
59.			+1,6	

1	2	3	4
58.	Вкрапленность халькопирита. Гор.-140, в 35м от лежащего бока жилы 5.	Халькопирит	+2,5
59.	Прожилок халькопирита Гор.-140, в 28м от лежащего бока жилы 5.	Халькопирит	+2,4
60.	Вкрапленность пирита. Гор.-140, в 26м от лежащего бока жилы 5.	Пирит	+4,1
61.	Вкрапленность пирита и халькопирита. Гор. - 140, контакт с туфобрекчиями порфиров.	Пирит Халькопирит	+3,8 +2,7
62.	Серно- медноколчеданная руда. Гор.-140, жила 5.	Пирит Халькопирит	+4,0 +3,7
63.	Вкрапленность пирита. Гор.-140, в 2м от висячего бока жилы 5.	Пирит	+3,6
64.	Вкрапленность пирита. Гор.-140, в 18м от висячего бока жилы 5.	Пирит	+3,6
65.	Вкрапленность пирита. Гор.-140, в 23м от висячего бока жилы 5.	Пирит	+4,2
66.	Вкрапленность пирита. Гор.-140, в 83м от висячего бока жилы 5.	Пирит	+3,3
67.	Вкрапленность пирита. Гор.-140, в 55м от лежащего бока жилы 5.	Пирит	+3,4
68.	Прожилок халькопирита. Гор.-140, в 45м от лежащего бока линзы 9.	Халькопирит	+3,6
69.	Вкрапленность пирита. Гор.-140, в 2м от лежащего бока линзы 9.	Пирит	+4,0
70.	Вкрапленность пирита и халькопирита. Гор. - 140, в 2м от висячего бока линзы 9.	Пирит Халькопирит	+3,0 +2,5
71.	Вкрапленность пирита. Гор. - 140, в 10м от висячего бока линзы 9.	Пирит	+3,3
72.	Вкрапленность пирита. Гор.-90, в 5м от лежащего бока жилы 5.	Пирит	+2,9
73.	Вкрапленность пирита. Гор.-90, в 12м от лежащего бока жилы 5.	Пирит	+4,0
74.	Вкрапленность пирита. Гор. - 90, в 31м от лежащего бока жилы 5.	Пирит	+4,0
75.	Серно- медноколчеданная руда. Лежащий бок жилы 5, гор.- 90.	Пирит Халькопирит	+4,1 +3,0
76.	Серно- медноколчеданная руда. Гор.-90, жила 5.	Пирит Халькопирит	+4,8 +2,9
77.	Серноколчеданная руда. Гор.-90. Висячий бок жилы 5	Пирит	+4,8
78.	Вкрапленность пирита и халькопирита. Гор.-90, в 2м от висячего бока жилы 5.	Пирит Халькопирит Халькопирит	+2 +3,2 +4,0
79.	Медноколчеданная руда. Гор.-90, жила 12.	Пирит	+4,8
80.	Серно- медноколчеданная руда. Гор.-90, жила 10.	Халькопирит	+2,4
81.	Пирит крупнокристаллический. Жила 13.	Пирит	+3,0
82.	Массивная серно- медноколчеданная руда. Гор.-115, жила 12	Пирит Халькопирит	+3,4 +1,7
83.	Массивная медноколчеданная руда. Гор.-140, лежащий бок линзы 9.	Халькопирит	+3,0
84.	Массивная серно- медноколчеданная руда. Гор.-140, висячий бок линзы 9.	Пирит Халькопирит	+4,8 +3,2

1	2	3	4
85.	Массивная медноколчеданная руда. Гор.-140, кваршлаг 140Б.	Халькопирит	+2,4
86.	Барит белый с вкрапленностью пирита и халькопирита. Гор.-90.	Пирит Халькопирит	+2,4 +1,4
87.	Полиметаллическая руда. Гор.-140, штрек 1135.	Халькопирит	+2,4
88.	Серно-медноколчеданная руда. Гор.-+17, штюк "КЛ".	Пирит Халькопирит	+3,8 +4,2
89.	Липарито-дациты пропитанные пиритом, халькопиритом и сфалеритом. Левый берег р. Учкиса, юг с. Шамлуг.	Пирит Халькопирит Сфалерит	+3,7 +2,4 +0,3
90.	Серно-медноколчеданная руда. Гор.-146 м, штрек 1213.	Пирит Халькопирит	+3,2 +3,6
91.	Серноколчеданная руда с баритом. Гор.-90, жила 5.	Пирит Барит белый	+4,4 +12,4
92.	Прожилково-вкрапленная серноколчеданная руда. Капитальная штольня №1.	Пирит	+3,0
93.	Массивная медноколчеданная руда. Штрек 1308, линза 9.	Халькопирит	+2,8
94.	Серно-медноколчеданная руда. Гор.-146, штрек 1213.	Пирит	+3,8
95.	Барит белый. Жила 5.	Барит	+13,2
96.	Массивная серно-медноколчеданная руда. Гор.-90, жила 5.	Пирит Халькопирит	+2,8 +2,3
97.	Вкрапленность пирита в яшме. Гор.-146, штрек 1213.	Пирит	+3,9

Таблица 2. Изотопный состав серы серосодержащих минералов Алавердского месторождения.

NN п/п	Характеристика и место взятия	Минерал	σ^{34} , ‰
1	2	3	4
1.	Массивная медноколчеданная руда. Северное расширение.	Халькопирит	+2,4
2.	Медно-серноколчеданная руда. Капитальная штольня, кваршлаг 6, штрек 9, жила 13.	Пирит Халькопирит	+3,0 +2,4
3.	Массивная медноколчеданная руда. Капитальная штольня, кваршлаг 6, штрек 9.	Халькопирит	+2,0
4.	Массивная серноколчеданная руда. Отвалы вблизи французского медеплавильного завода.	Пирит	+3,0
5.	Медно-серноколчеданная руда. Скв. 47, гл. 325,5м.	Пирит Халькопирит	+2,5 +1,8
6.	Серноколчеданная руда. Северное расширение.	Пирит	+3,3
7.	Серноколчеданная руда. Стык кваршлага 6 со штреками 9 и 10.	Пирит	+2,4
8.	Медноколчеданная руда. Скв. 6, гл. 109м.	Халькопирит	+2,1
9.	Массивная медноколчеданная руда. Гор. - 119м.	Халькопирит	+1,0
10.	Медно-серноколчеданная руда. Гор. - 119м.	Пирит Халькопирит	+2,7 +1,1
11.	Массивная медноколчеданная руда. Гор. - 119.	Халькопирит	+2,1
12.	Массивная медно-серноколчеданная руда. Штрек 9, жила 13.	Пирит Халькопирит	+3,1 +2,9

1	2	3	4	
13.	Массивная цинковая руда. Северное расширение.	Сфалерит	+2,1	
14.	Массивная свинцовая руда. Гор. — 119м.	Галенит	+0,1	
15.	Вкрапленность пирита в порфирите. Скв. 60, гл. 137,7м.	Пирит	+4,2	
16.	Вкрапленность пирита в порфирите. Отвалы рудника.	Пирит	+3,1	
17.	Вкрапленность пирита в порфирите. Ствол рудника.	Пирит	+3,8	
18.	Прожилково-вкрапленная серно-медноколчеданная руда. В 300м от устья Капитальной штольни.	Пирит	+4,9	
		Халькопирит	+3,2	
19.	Вкрапленность пирита в андезитовых порфиридах. В 300м от устья Капитальной штольни.	Пирит	+3,4	
20.	Вкрапленность пирита в порфиридах. Лежачий бок жилы 8.	Пирит	+2,7	
21.	Серноколчеданный прожилок. В 1м от лежачего бока жилы 9.	Пирит	+3,1	
		Халькопирит	+2,7	
22.	Вкрапленность пирита в порфиридах. Висячий бок жилы 8.	Пирит	+3,0	
23.	Редкая вкрапленность пирита и халькопирита в порфиридах. Скв. 82, гл. 186,9м.	Пирит	+2,9	
		Халькопирит	+2,0	
24.	Редкая вкрапленность пирита в порфирите. Скв. 82, гл. 218м.	Пирит	+2,9	
25.	Вкрапленность пирита в порфирите. Скв. 82.	гл. 377м	Пирит	+2,9
26.		гл. 440м	Пирит	+2,4
27.	Вкрапленность пирита в диабазовых порфиридах. Скв. 87, гл. 276м.	Пирит	+2,4	
28.	Прожилково-вкрапленная серно-медноколчеданная руда в диабазовых порфиридах. Скв. 87, гл. 282,0-283,6м.	Пирит	+4,1	
29.	Барит белый. Северное расширение.	Барит	+9,8	
30.	Барит белый. Южная часть с. Алаверди, в 200м от колонии.	Барит	+12,2	

Ахтальское барит-полиметаллическое месторождение

Детальная характеристика Ахтальского месторождения была приведена выше, поэтому здесь отметим лишь некоторые его особенности.

Месторождение приурочено в северо-восточному крылу Алавердской брахиантиклинали, сложенному зелёнокаменно-изменёнными среднеюрскими вулканитами дебедской свиты.

Рудные тела имеют лентообразную, штокообразную форму, либо представлены линзами чечевицеобразной формы. Руды относятся к полиметаллическому типу семейства колчеданных руд. По минеральному составу выделяются серноколчеданные, медные, медно-цинковые, полиметаллические и баритовые разности. Наиболее распространёнными минералами, являются пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, барит. Согласно различным исследователям, формирование месторождения происходило в течение нескольких после-

довательно развивающихся стадий минерализации. При этом, как было отмечено выше, имеется несколько схем стадийности минерализации.

Постановка задачи

Ахталское месторождение представляло довольно интересный объект для изучения изотопного состава серы сульфидов и сульфатов, слагающих его рудные тела. Находясь в непосредственной близости от Шамлугского и, в меньшей степени, Алавердского медноколчеданных месторождений, оно отличается от них преобладанием в рудах сульфидов цинка и свинца, а также локализацией значительных, имеющих промышленное значение, скоплений барита. Изучение изотопного состава серы в рудах Ахталского месторождения и сравнение его с таковыми для Шамлугского и Алавердского месторождений могли дать сведения относительно общности, либо индивидуализированности источников оруденения отмеченных месторождений, окислительно-восстановительной обстановки рудоотложений, а также внести коррективы в существующие схемы стадийности минерализации.

Наконец, представляло несомненный интерес при помощи изотопов серы выяснить природу баритовой минерализации и её место в рудном процессе.

Исследованные образцы были отобраны из подземных выработок, кернов скважин с разных глубин, участков и горизонтов рудных тел с намерением охватить всё многообразие ассоциаций и минералогических форм выделения сульфидов и сульфатов.

Результаты изотопного анализа и их обсуждение

Изотопный состав серы определен в 103 мономинеральных пробах сульфидов (пирит – 36, халькопирит – 21, сфалерит – 27, галенит – 17, борнит – 2) и в 27 пробах сульфидов (барит).

Результаты изотопного анализа приведены на *рис. 26* и в *табл. 3*.

Большинство значений δS^{34} для сульфидов Ахталского месторождения, за исключением двух образцов пирита, обогащенных изотопом S^{32} до 6,9 и 9,3‰, группируются в относительно узком диапазоне, не превышающем 6‰, давая отчетливый пик в области значений δS^{34} , характерных для метеоритной серы. Так, для пирита они изменяются от +2,0 до -2,0‰, халькопирита – от +1,4 до -3,4‰, сфалерита – от +0,9 до -2,6‰ и галенита – от +2,0 до -4,2‰. Две пробы борнита дали δS^{34} : -2,6 и 5,1‰.

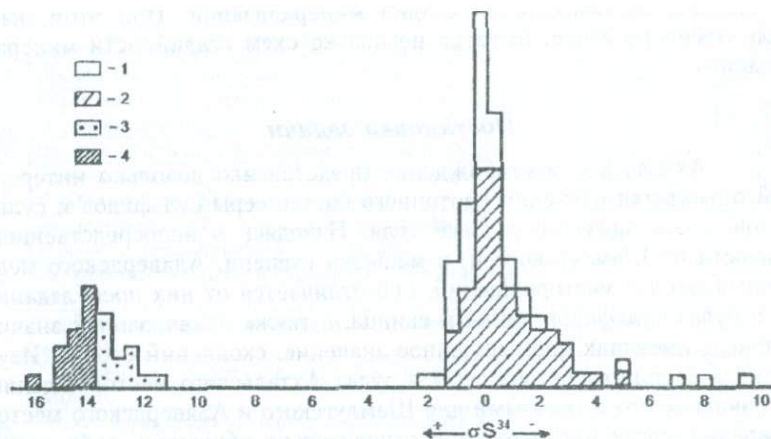


Рис. 26. Гистограмма распределения изотопного состава серы сульфидов и сульфатов Ахталского м-ния:

- 1) пирит, 2) сфалерит, галенит, халькопирит, 3) барит поздний, 4) барит ранний.

Узкий диапазон вариаций изотопных отношений позволяют предполагать гомогенный, по-видимому, магматический источник серы сульфидов Ахталского месторождения.

Высокое содержание лёгкого изотопа S^{32} в двух пробах пирита по всей вероятности обусловлено присутствием в их составе серы биогенного происхождения. Ввиду того, что эти результаты оказались аномальными по сравнению с основной массой сульфидов месторождения, были произведены повторные определения изотопного состава серы из же проб. Для разных точек одного и того же образца были получены ощутимо различные значения величин σS^{34} (-6,9 и -5,1‰) в одной пробе и (-7,9 и -9,3‰) – в другой, что на порядок превышает точность измерений. Заметные колебания изотопного состава серы в пределах одной и той же штучной пробы характерны для сульфидов биогенного происхождения. Источником изотопно лёгкой серы могли быть прослойки осадочных пород в рудовмещающей толще, содержащие биогенный пирит. Такой вывод подтверждается данными изотопного состава серы из осадочных пород юрского возраста, которые будут приведены ниже. Отметим лишь, что пиритная сера в этих осадках обнаружила значительное обогащение лёгким изотопом S^{32} (даже до -25,5‰).

Прежде чем рассматривать закономерности распределения изотопов серы в рудах месторождения, остановимся на вопросе о глубине образования рудных тел Ахталского месторождения. Этот

фактор, как будет показано ниже, играет немаловажную роль в процессе рудоотложения на рассматриваемом объекте.

Известно, что образование колчеданных месторождений может быть связано с весьма глубокими очагами, даже при локализации руд на приповерхностных уровнях [Котляр, 1970]. Нам представляется, что Ахталское месторождение является представителем подобного типа колчеданных залежей.

На боизвоерхностное образование руд Ахталского месторождения указывают значительные скопления гипогенных сульфатов барита, возникшего, как будто показано ниже, за счёт частичного окисления серы гидротермальных сульфидных растворов. Для окисления значительного количества сульфидной серы необходима высокая концентрация кислорода, невозможная в глубинных условиях. О близповерхностной обстановке отложения руд Ахталского месторождения свидетельствует также широко развитое явление телескопирования руд. "Вблизи дневной поверхности магматические растворы испытывали резкое падение температуры и давления, что вызывало быстрое осаждение рудных минералов, и сокращение протяжённости рудоносной зоны, т.е. телескопирование руд. На глубине температура и давление изменяются постепенно, что приводит к четко выраженному пространственному разделению последовательно образующихся групп месторождений. Таким образом, телескопирование руд характерно для близповерхностных месторождений, которые формировались при резком изменении физико-химических условий рудоотложений" [Парк, Мак-Дормид, 1966].

Формирование рудных тел Ахталского месторождения происходило многостадийно, однако выделение стадий минерализации весьма затруднительно вследствие глубоко проявленных процессов метасоматического замещения продуктов различных стадий.

По общему признанию, наиболее ранними на Ахталском месторождении считаются продукты серноколчеданной стадии, представленные почковидными агрегатами пирита. Пирит этой стадии, по сравнению с поздними сульфидами, наиболее обогащен изотопом (от +1,8 до -0,1‰).

Сульфиды, выделяемой по геологическим данным, полиметаллической стадии, представленные сфалеритом, галенитом, халькопиритом и пиритом, показали относительно широкий диапазон вариаций значений σS^{34} (от +1,4 до -5,1‰).

Для сосуществующих сульфидов полиметаллической стадии Ахталского месторождения не наблюдается закономерностей в распределении изотопов серы, которые свойственны одновременно кристаллизующимися сульфидам разного состава (рис. 27). Например, в одних случаях пирит изотопно тяжелее халькопирита или сфале-

рита, в других – легче. Подобные изотопные аномалии встречаются в комбинациях из двух желаемых (FeS_2 , ZnS , CuFeS_2 , PbS) сульфидов полиметаллической стадии. Такие вариации изотопных отношений можно объяснить неоднократным поступлением порций гидротермальных растворов, несущих цинк, свинец, медь, железо и серу, при весьма неравномерном изменении температуры и концентрации кислорода в разных участках месторождения. Частое изменение этих параметров обычно для близповерхностного оруденения.

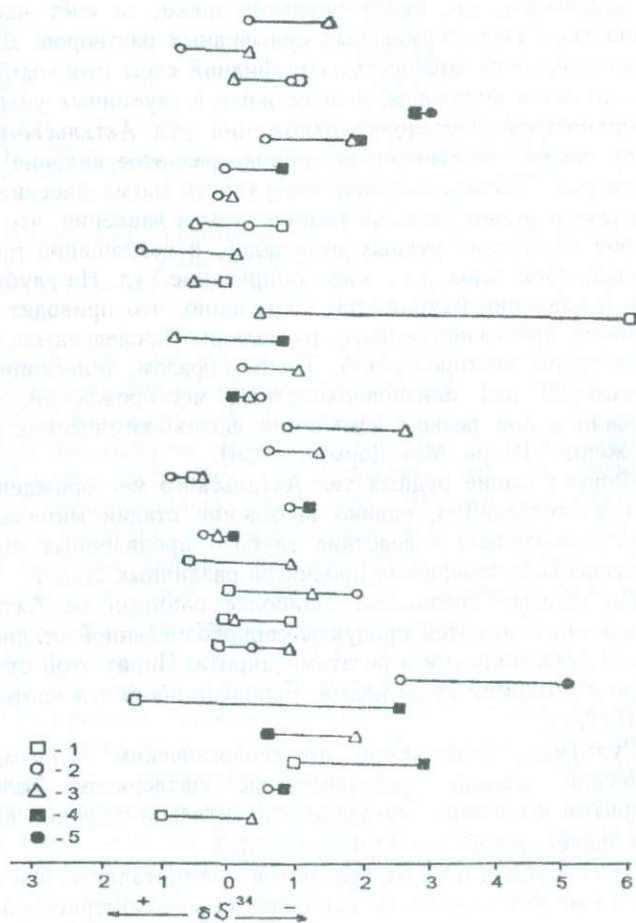


Рис. 27. Изотопный состав серы ассоциирующих сульфидов Ахталского м-ния:

1) пирит, 2) халькопирит, 3) сфалерит, 4) галенит, 5) борнит.

С увеличением концентрации кислорода и появлением в растворе окисленных соединений серы, возрастала роль обменных изотопных реакций, вызывающих заметное фракционирование изотопов серы. Этим можно объяснить тот факт, что сульфиды полиметаллической стадии показывают относительно широкий диапазон вариаций значений δS^{34} .

Таким образом, особенности изотопного состава серы сульфидов Ахтальского месторождения позволяют прийти к следующим основным выводам:

1. Узкий диапазон значений δS^{34} в сульфидах свидетельствует о гомогенном высокотемпературном источнике серы.
2. Отсутствие закономерной разницы в изотопном составе серы ассоциирующих сульфидов разного минерального вида в рудах полиметаллического состава указывает на отложение их из разных порций гидротермальных растворов.

О сульфатной минерализации в месторождениях Алавердского рудного района

Сульфатная минерализация в пределах Шамлугского, Алавердского и Ахтальского месторождений проявлена с различной интенсивностью.

Так, на Ахтальском и Учкилинском месторождениях баритовая минерализация образует промышленные скопления, в то время, как на Шамлугском и Алавердском месторождениях барит встречается в резко подчиненном количестве и объектом добычи не является.

Значительно меньшим распространением на изученных месторождениях пользуется гипс, сравнительно широко развитый в пределах Шамлугского месторождения.

Постановка задачи

Изучение изотопного состава серы сульфатов представляло большой интерес с точки зрения выяснения их генезиса, поскольку, как известно, существуют две возможности образования гипогенных сульфатов:

1. Сульфаты в гидротермальных месторождениях наследуют серу эвапоритов или сульфата пластовых вод.
2. Сульфаты отлагаются в заключительную стадию минерализации в связи с повышением концентрации сульфат-иона в гидротермальном растворе за счёт окислительных процессов.

Кроме того, для Ахталского месторождения до настоящего времени остается дискуссионным вопрос о стадийности выделения барита.

Большинство исследователей считают, что барит формировался в единую стадию минерализации, завершающую рудный процесс, в то время как М.Л. Лачинян и С.А Зограбян [1965] выделяют две генерации барита, одна из которых предшествует образованию полиметаллических руд (рис. 28).

Для выяснения вышеуказанных вопросов было предпринято изучение изотопного состава серы сульфатов.



Рис. 28. Полиметаллический прожилок (серое) пересекает красный барит (черное) и сечется сам прожилком белого барита. М-ние Ахтала, линза 11, гор. +27 м, щель 2. Полир. штуф. Ув 1,5 раза.

Результаты анализов и их обсуждение

Изотопный анализ серы определен: в 34 образцах баритов — 27 — месторождение Ахтала, 3 — Шамлуг, 2 — Алаверди, 2 — Учкилиса; в 8 образцах гипса Шамлугского месторождения.

Для баритов получен диапазон значений σS^{34} изменяются от +14,0 до +16,0‰ (среднее σS^{34} — +14,6‰). Для тринадцати же образцов поздних — от +11,7 до +14,0‰ (среднее S^{34} — +12,9‰). Бариты других месторождений, качественно сходные с поздней генерацией ахталских баритов, дали значение σS^{34} от +10,0 до +13,5‰.

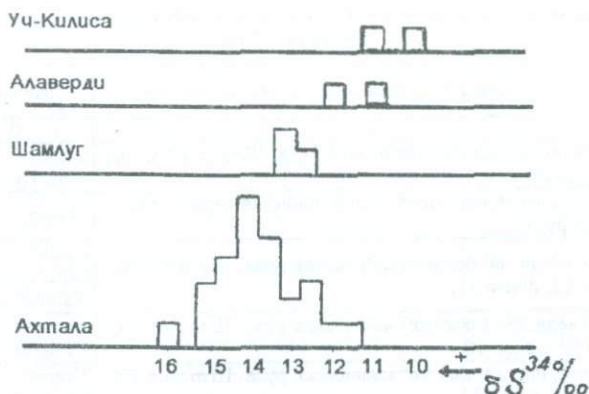


Рис. 29. Изотопный состав серы сульфатов из месторождений Алавердского рудного района.

По мнению большинства исследователей, на Алавердском, Шамлугском и Ахталском месторождениях проявились в разных количественных соотношениях различные стадии единого рудного процесса. Ахталское месторождение представлено полиметаллическими рудами и баритом — минералами, завершающими рудный процесс. Эти месторождения оказались отличны и по изотопному составу серы — сульфиды Ахталского месторождения на 3-4% обеднены изотопом S^{34} по сравнению с сульфидами Алаверди и Шамлуга.

Полученные данные хорошо согласуются с представлением об образовании сульфатов на Ахталском месторождении за счёт частичного окисления сульфидов. Как показывают экспериментальные исследования, при высокотемпературном образовании сульфатов происходит перераспределение изотопов между соединениями серы, находящимися в разном валентном состоянии, причём изотоп S^{34} накапливается в сульфатах, а сульфиды обедняются этим изотопом [Гриненко, Загряжская, Гриненко, 1970]. Повышение содержания изотопа S^{32} в поздних генерациях сульфидов Ахталского месторождения подтверждает это положение.

На окислительную обстановку на заключительных стадиях рудообразования указывает также наличие на Ахталском месторождении гематита. Окисление растворов могло произойти за счёт кислорода воздуха или за счёт кислорода, растворенного в вадозных водах при смещении их с гидротермальными растворами [Зограбян, 1965].

Таблица 3. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Ахтальского месторождения

NN п/п	Характеристика и место взятия	Минерал	σS^{34} , ‰
1	2	3	4
1.	Вкрапленная полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +52,5, линза 10.	Пирит Сфалерит	+1,0 - 0,4
2.	Прожилково-вкрапленная мелкозернистая серноколчеданная руда.	Пирит	- 0,3
3.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Пирит Сфалерит Халькопирит	-0,3 +0,1 -0,7
4.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +60, линза 10.	Халькопирит Галенит	-0,6 -0,8
5.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +8,5, линза 11.	Пирит Галенит	-1,4 -3,0
6.	Прожилково-вкрапленная серноколчеданная руда. Штольня 7, штрек 16, линза 10.	Пирит	-1,7
7.	Массивная полиметаллическая руда с белым баритом. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Сфалерит Халькопирит Барит	-0,2 +0,9 +13,1
8.	Массивная полиметаллическая руда. Линза 10.	Сфалерит Галенит	-1,8 -0,6
9.	Массивная медноколчеданная руда. Линза 11	Халькопирит	-3,4
10.	Барит белый. Линза 11	Барит	+11,7
11.	Почковидный пирит с красным баритом. Штольня 16, гор. +29, линза 11.	Пирит Барит	0,0 +14,8
12.	Почковидный пирит с серым баритом. Штольня 16, гор. +29, линза 11.	Пирит Барит	+1,1 +14,1
13.	Барит серый. Штольня 16, гор. +52,5, линза 10.	Барит	+15,0
14.	Мелкозернистая свинцовая руда. Штольня 16, гор. +56, линза 10.	Пирит Галенит	+1,4 +2,6
15.	Борнитовая руда. Штольня, гор. +56, линза 10.	Халькопирит Борнит	+2,6 -5,1
16.	Мелкозернистая свинцовая руда. Штольня 16, гор. +56, линза 10.	Галенит	c -1,9
17.	Барит красный. Штольня 16, гор. +8,5, линза 11.	Барит	+14,0
18.	Прожилково-вкрапленная полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. 52,5, линза 10.	Пирит Сфалерит Халькопирит	+0,1 -0,8 -0,8
19.	Массивная полиметаллическая руда с вкрапленностью пирита. Штольня 16, гор. +27, щель 2, линза 11.	Пирит м/з Пирит крист. Сфалерит	0,0 -1,0 -0,1
20.	Барит серый и красный. Штольня 16, гор. +24, линза 11	Барит красный Барит серый	+16,0 +15,1
21.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +8,5, лента 6, линза 11.	Пирит Сфалерит Халькопирит	0,0 -1,3 -1,9
22.	Барит красный. Отвалы штольни 30, линза 14.	Барит	+14,2
23.	Барит белый. Штольня 16, гор. +27, щель 2, линза 11.	Барит	+12,5
24.	Барит белый. Горизонт штольни 7, линза 10.	Барит	+13,4

1	2	3	4
25.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +8,5, линза 11.	Сфалерит Халькопирит	-1,3 -0,2
26.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +24, линза 11.	Пирит Сфалерит	+0,6 -0,9
27.	Вкрапленность пирита в яшме. Штольня 3.	Пирит	+1,0
28.	Прожилок белого барита в красном с обломками почковидного пирита. Штольня 16, гор. +29, линза 11.	Пирит Барит красный Барит белый	+0,1 +14,3 +12,4
29.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +24, линза 11.	Сфалерит Халькопирит Галенит	+0,2 +0,4 -0,2
30.	Мелкозернистая полиметаллическая руда с белым баритом. Штольня 16, гор. +29, линза 11.	Халькопирит Галенит Барит белый	-0,9 -1,2 +14,0
31.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +29, линза 11.	Пирит Сфалерит Халькопирит	0,0 +0,6 +0,8
32.	Серноколчеданная руда. Гор. +18, восстающая 19.	Пирит	+0,1
33.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +8,5, линза 11.	Сфалерит Халькопирит	-1,4 -0,6
34.	Прожилок белого барита в красном. Штольня 16, гор. +18, линза 11.	Барит красный Барит белый	+14,0 +13,6
35.	Массивная полиметаллическая руда. Гор. +18, восстающая 19.	Сфалерит Халькопирит	-2,6 -0,8
36.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +8,5, линза 11.	Сфалерит Халькопирит Галенит	-0,2 -0,3 0,0
37.	Редкая вкрапленность пирита в кварцевых дацитовых плагипорфирах. Сkv. 223, гл. 69,2м.	Пирит	+0,1
38.	Прожилок сфалерита и халькопирита в кварцевых дацитовых плагипорфирах. Сkv. 223, гл. 74,8м.	Сфалерит Халькопирит	-0,9 -0,2
39.	Редкая вкрапленность пирита в кварцевых дацитовых плагипорфирах. Сkv. 223, гл. 75,1м.	Пирит	+1,0
40.	Вкрапленность пирита в кварцевых дацитовых плагипорфирах. Сkv. 223, гл. 81,5м.	Пирит	+0,3
41.	Вкрапленность сфалерита в кварцевых дацитовых плагипорфирах. Сkv. 116, гл. 146м.	Сфалерит	+0,4
42.	Вкрапленность пирита и сфалерита в кварцевых дацитовых плагипорфирах. Сkv. 116, гл. 172м.	Пирит Пирит Сфалерит	-6,9 -5,1 -0,4
43.	Прожилок полиметаллической руды в кварцевых дацитовых плагипорфирах. Сkv. 116, гл. 177,0м.	Сфалерит Галенит	+0,9 -0,7
44.	Мелкозернистая серноколчеданная руда. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Пирит	+0,4
45.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Пирит Сфалерит	+0,2 +0,6
46.	Серноколчеданная руда с белым баритом. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Пирит Барит белый	+0,8 +12,5
47.	Массивная полиметаллическая руда с белым баритом. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Сфалерит Халькопирит Барит белый	0,0 +1,4 +13,5

1	2	3	4
48.	Прожилок сфалерита в кварц-серицитовых породах. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Сфалерит	+0,3
49.	Серноколчеданная руда с серым баритом. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Пирит Барит серый	+0,4 +14,2
50.	Прожилково-вкрапленная цинковая руда. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Сфалерит	-0,6
51.	Вкрапленность пирита в кварц-серицитовых породах. Штольня 16, штрек 12, линза 11.	Пирит Пирит	-7,9 -9,3
52.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня 16, наклонка от гор. +57 к гор. +52м.	Пирит Сфалерит Халькопирит	-0,7 +0,6 -0,6
53.	Вкрапленная полиметаллическая руда. Штольня 16, наклонка от гор. +57 к гор. +52м.	Сфалерит Халькопирит	+0,1 +0,3
54.	Прожилково-вкрапленная серноколчеданная руда. Штольня 16, гор. 24 м, линза 11.	Пирит	-2,2
55.	Прожилок сфалерита в кварц-серицитовых породах. Штольня 16, гор. +60 м, наклонка 1, линза 10.	Сфалерит	0,0
56.	Массивная медноколчеданная руда. Штольня 16, гор. +60 м, линза 11.	Халькопирит	-2,2
57.	Массивная цинковая руда. Штольня 16, гор. +60, линза 10.	Сфалерит	-1,3
58.	Массивная цинковая руда. Штольня 16, гор. +52, линза 10.	Сфалерит	-0,1
59.	Массивная свинцовая руда. Штольня 16, гор. +52, линза 10.	Галенит	+0,2
60.	Серноколчеданная руда. Горизонт штольни 7, штрек 16, район орта 1.	Пирит	+0,2
61.	Серноколчеданная руда. Штольня 16, гор. 8,5, линза 11.	Пирит	-0,2
62.	Пирит крупнокристаллический. Горизонт штольни 7, штрек 16, район орта 1.	Пирит	-0,3
63.	Прожилок галенита в массивном халькопирите. Штольня 16, гор. 8,5, линза 11.	Халькопирит Галенит	+0,2 -0,7
64.	Массивная медноколчеданная руда. Штольня 16, гор. 52, линза 10.	Халькопирит	0,0
65.	Мелкозернистая полиметаллическая руда. Штольня 16, гор. +52, линза 10.	Сфалерит Галенит	-0,3
66.	Мелкозернистая свинцовая руда. Штольня 16, гор. +60, линза 10.	Галенит	-0,6
67.	Барит серый с вкрапленностью галенита. Восстающий 37, на контакте с порфиритом.	Галенит Барит серый	-4,2 +15,2
68.	Свинцовая руда. Восстающая 37.	Галенит	-2,8
69.	Пирит почковидный. Отвалы штольни 7, линза 10.	Пирит	+1,8
70.	Пирит почковидный. Штольня 16, гор. +29, линза 11.	Пирит	-0,1
71.	Пирит почковидный с серым баритом. Линза 10.	Пирит Барит	+0,7 +14,0
72.	Прожилок белого барита, секущий красный, с полиметаллической рудой. Штольня 16, гор. +27, шель 2, линза 11.	Халькопирит Сфал.+галенит Барит красный Барит белый	-0,4 -1,7 +14,4 +13,4
73.	Гнездо белого барита. Штольня 16, гор. +27, шель 2, линза 11.	Барит	+12,8

1	2	3	4
74.	Полиметаллическая руда с белым баритом. Штольня 16, гор. +56, линза 10.	Галенит Борнит Барит белый	-2,7 -2,8 +12,2
75.	Барит белый. Штольня 16, гор. +24.	Барит	+13,6

В пользу вышеуказанного способа образования барита свидетельствуют также результаты, полученные для осадочных пород юрского возраста в Алавердском рудном районе. Как известно, сульфаты морского происхождения закономерно обогащены тяжёлым изотопом (+10,0 до +30,0‰). Сульфатная же сера из осадочных пород этого района дала значения S^{34} от +8,0 до -4,2‰, что характерно для сульфатов вторичного происхождения. Эти данные указывают на то, что сера баритов, присутствующих на Ахталском месторождении, не могла быть заимствована из осадочных пород.

Нельзя обосновать и предположение об участии в образовании сульфатов месторождений сульфатной серы пластовых вод. Как показали исследования Р.Г. Панкиной и др. [1966], изотопный состав серы сульфатов пластовых вод в значительной мере зависит от состава окружающих пород. Для пластовых вод, залегающих в породах юрского возраста, значения σS^{34} сульфатов достигают +11-13‰, только в тех случаях, когда в составе пород присутствуют эвапориты. Если же их нет, то сульфаты вод по изотопному составу серы аналогичны вторичным сульфатам осадочных пород. В Алавердском же районе в составе вулканогенно-осадочной толщи юрского возраста эвапоритовых отложений не наблюдается.

Различие изотопного состава серы "красных" и "белых" баритов на Ахтале подтверждает наличие двух генераций этого минерала. Если предположить, что поздняя генерация барита образовалась за счёт переотложения ранней, то перекристаллизованный барит, при условии равновесного растворения раннего, должен показывать меньше значения σS^{34} . Так, из экспериментальных данных известно, что при равновесии сульфат-иона раствора с гипсом или баритом, сера первого при нормальной температуре обогащается до +1,5‰ изотопом S^{32} [Thode, Monster, 1965]. Однако против образования позднего барита за счёт переотложения раннего свидетельствует тот факт, что две генерации барита встречаются совместно только на Ахталском месторождении, на других же объектах наблюдается только барит, по изотопному составу сходный с поздним ахталским баритом. В случае, если здесь произошло полное переотложение, переотложенный барит должен был бы иметь изотопный состав, идентичный с первичным баритом.

Наконец, отметим, что С.А Зограбяном были выявлены различия между ранним и поздним баритом, позволяющие четко разграничить их друг от друга (табл. 4).

Таблица 4. Характерные признаки раннего и позднего барита.

	Распространённость	Окраска	Агрегаты	Условия залегания, морфология	Характерные элементы-примеси
Ранний барит	Широко распространён, имеет промышленное значение	Красно-бурая, красная, розовая, серая, белая	Мелкозернистые, плотные	Пластообразные залежи, шляпы	Ze, Si, Ca, Sr
Поздний барит	Имеет незначительное распространение	Только белая	Крупнозернистые, тонкоплитчатые	Прожилки, гнезда, редко жилы	Sr

Диапазон значений σS^{34} для сульфатов Шамлугского и Алавердского месторождений (гипс от +13,7 до +16,0‰, барит от +9,8 до +13,2‰) также указывает на их отчетливое обогащение “тяжёлым” изотопом серы. С этих позиций, учитывая значение σS^{34} для сульфата из осадочных пород юрского возраста рассматриваемого района, предположение о заимствовании сульфатами месторождений серы осадочных пород не может быть принято. Более обоснованным, в нашем случае, представляется предположение о вторичном происхождении сульфатов.

На Шамлугском месторождении определённый интерес представляет выяснение вопроса об очередности гипсовой и баритовой минерализаций. Ввиду пространственной разобщенности и отсутствия непосредственных взаимоотношений между этими минералами вопрос этот остается открытым.

Исходя из того положения, что сульфаты месторождения образовались при частичном окислении сульфидной серы и учитывая зависимость степени разделения изотопов от температуры и количества окисленной серы, нетрудно придти к выводу, что по мере увеличения количества окисленных форм серы изотопный состав последних должен приближаться к таковому для первоначального раствора, т.е. в сульфатах поздних генераций должно наблюдаться уменьшение значений σS^{34} . Как следует из приведенных данных (рис. 22), гипс Шамлугского месторождения изотопно тяжелее барита. На этом основании можно предполагать, что изотопная разница между сульфатами кальция и бария обусловлена более ранним образованием гипса.

Суммируя данные по изотопному составу сульфатов, можно прийти к следующим выводам:

1. В месторождениях Алавердского рудного района бариты образовались в результате частичного окисления сульфидной серы гидротермальных растворов, что привело к обогащению их тяжёлым изотопом серы S^{34} .
2. Различие изотопных отношений серы между двумя группами баритов на Ахталском месторождении подтверждает их образование на разных стадиях минерализации.
3. Различие изотопных значений серы, барита и гипса (обогащение гипса тяжёлым изотопом) предполагает более раннее образование последнего по сравнению с баритом.

Изотопный состав серы некоторых других рудных месторождений Армении

Помимо месторождений Алавердского рудного района (Алаверди, Шамлуг, Ахтала) для сравнительной характеристики были проанализированы на изотопный состав серы единичные образцы руд некоторых других рудных месторождений Армении.

Наиболее детально было изучено Кафанское медноколчеданное месторождение. На наш взгляд, такое сопоставление важно, поскольку, во-первых, все месторождения относятся к единой рудной формации, во-вторых, Алавердский и Кафанский рудные районы входят в состав одной и той же юрско-меловой структурно-металлогенической зоны.

С другой стороны, интересно было также сравнить изотопный состав серы сульфидов не только из разновозрастных и однотипных месторождений, но и из разновозрастных однотипных (Тандзут, Агви, Привольное) и разнотипных (Агарак) месторождений. Первые из них относятся к третичным месторождениям соседней Севано-Амасийской металлогенической зоны, а Агаракское – к Памбак-Зангезурской медно-молибденовой металлогенической зоне. Рассмотренные месторождения отличаются не только возрастом, тектоническим положением, типом минерализации, но и генезисом.

Кафанское медно-полиметаллическое месторождение расположено в восточной части Зангезурской рудной области Армении на левом берегу р.Вохчи в 0,5-5км от гор. Кафана и входит в Алаверди-Кафанскую структурно-металлогеническую зону.

В пределах Кафанского рудного поля развиты вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования средней и верхней юры, смятые в антиклинальную структуру северо-западного направления с пологим северо-восточным и более крутым юго-западным крыльями.

Наиболее древними отложениями Кафанского рудного поля являются эпидотизированные андезитовые и рудно диабазовые порфиры и их лавобрекчии нижнего байоса, слагающие нижнюю вулканогенную свиту, которая согласно перекрывается мощной (до 500 м) верхнебайосской вулканогенной свитой, сложенной андезитовыми, андезито-дацитовыми и андезито-дацитовыми кварцевыми порфиритами, их лавобрекчиями и литокластами. На них согласно залегают пачка туфопесчаников, песчаников, туффитов, туфов, известняков и туфоконгломератов верхнего байоса-бата (?), которые трансгрессивно и несогласно перекрываются конгломератами основания свиты верхнего оксфорда-кимериджа.

В рудном поле верхнеюрские-нижнемеловые отложения образуют две мощные вулканогенные свиты. Нижняя свита, относящаяся к верхнему оксфорду-кимериджу, имеет в основном вулканогенно-обломочный характер и сложена туфоконгломератами, туфоконгломерато-брекчиями, туфобрекчиями с потоками андезитовых и диабазовых порфиритов, их лавобрекчиями и пачками песчаников, туфопесчаников и известняков.

В верхней Тапасар-Кармракарской свите (титон – средний валанжин) преобладают эффузивные породы.

Четвертичные образования в рудном поле имеют небольшое распространение и представлены отложениями древних террас р.Вохчи, аллювиально-делювиальными отложениями, травертинами и потоками андезито-базальтовых лав.

Интрузивные породы представлены габбро-диоритами и диоритами. Из жильных образований наиболее распространены габбро-диабазовые и диабазовые порфиры, диоритовые порфиры, дацитовые порфиры. Отмечаются дайкообразные и субвулканические тела дацитовых кварцевых порфиров и липарито-дацитовых порфиров.

В геолого-структурном отношении месторождение приурочено к северо-восточному крылу Кафанской антиклинали. В структуре его большую роль играют разрывные нарушения близмеридионального (северо-западного или северо-восточного) направления, местами придающие месторождению блоковый характер. Наиболее крупными из разрывных нарушений являются: Мец-Магаринский, Барабатум-Халаджский, Башкендский, Восточно-Саядкарский, Западно-Саядкарский, Хотананский, Западно-Тежадинский, Кавартджурский и другие, которые по отношению к оруденению являются в основном дорудными. Послерудные нарушения играют незначительную роль.

Выделяются два морфологических типа оруденения – жильный и штокверковый. Жильный тип представлен серией сближен-

ных крутопадающих жил широтного и близширотного простирания мощностью от 10 до 30 м, достигающих в раздувах до 1, а иногда до 3-4 м. По простиранию они прослеживаются на 100-120 м, реже до 250 м, а на глубину – 120-160 м, реже до 200-250 м.

Прожилково-вкрапленный тип оруденения – это штокообразные и линзообразные залежи, сложенные сетью кварцевых прожилков с халькопиритом и пиритом и вкрапленностью их во вмещающих породах.

Местами отмечаются взаимные переходы жильного типа оруденения в прожилково-вкрапленный.

Из рудных минералов наибольшим распространением пользуются халькопирит, пирит, сфалерит, редко -борнит, галенит, блеклая руда, энаргит и др.

Медные и полиметаллические руды на месторождений пространственно обособлены. В северной и северо-восточной части рудного поля находятся месторождения медноколчеданных руд с незначительной ролью свинца и цинка. В юго-восточной же части располагаются преимущественно месторождения полиметаллических руд с относительно небольшим содержанием меди (участок Шаумян, Халадж и др.).

Месторождение сформировалось в результате следующих стадий минерализации:

- 1) серноколчеданная (кварц-пиритовая),
- 2) медноколчеданная (кварц-пирит-халькопиритовая),
- 3) полиметаллическая (кварц-карбонат-галенит-халькозин-борнитовая),
- 4) полиметаллическая (кварц-карбонат-галенит-халькопирит-сфалеритовая),
- 5) сульфатная (ангидрит-гипсовая),
- 6) карбонатная (кальцит-анкеритовая).

Результаты изотопного состава серы сульфидов Кафанского месторождения представлены на *рис. 30*. Как видно, соотношения изотопов серы в сульфидах этого месторождения изменяются в диапазоне от +8 до +0,3‰, а для основной массы минералов – в более узком интервале – от +6 до +2,5‰, с отчетливо выраженным максимумом в области +4‰. Одна проба колломорфного пирита является исключением и показала обогащение лёгким изотопом S^{32} до -14,7‰. Подобный изотопный состав серы типичен для серы биогенного происхождения. Возможно, этот пирит представляет собой реликтовый минерал, присутствующий первоначально во вмещающей породе, впоследствии замещённой рудой. Не исключено также, что он является вторичным образованием и возник за счёт бактериальной редокс-реакции сульфатов в зоне вторичного сульфидного обогащения.

В целом сульфиды Кафанского месторождения не показали различий изотопного состава серы в зависимости от минерального состава и текстурного типа руды.

Сравнение соотношений изотопов серы в сульфидов разного минерального вида (рис. 30) не показывает различий между ними, которые должны были бы существовать, в случае равновесной кристаллизации из одного и того же раствора, и они близки для пирита, халькопирита и сфалерита. Этот факт свидетельствует об отложении этих минералов из разных порций растворов, что подтверждает геологические данные о многостадийном формировании месторождения.

Пирит и халькопирит показал более широкие вариации значений δS^{34} по сравнению с основной массой сфалерита, для которого эти величины образуют отчетливо выраженный максимум на $+4\%$. Этот факт указывает на преимущественное отложение сфалерита в одну узкую стадию минерализации, тогда как пирит и халькопирит кристаллизовались, по-видимому, на разных стадиях рудного процесса из разных порций раствора.

Довольно однородный изотопный состав серы сульфидов Кафанского месторождения предполагает гомогенный высокотемпературный источник серы рудного вещества. В этом отношении данное месторождение сходно с медноколчеданными месторождениями Алавердского района. Близки они и по средней величине изотопного состава серы сульфидов.

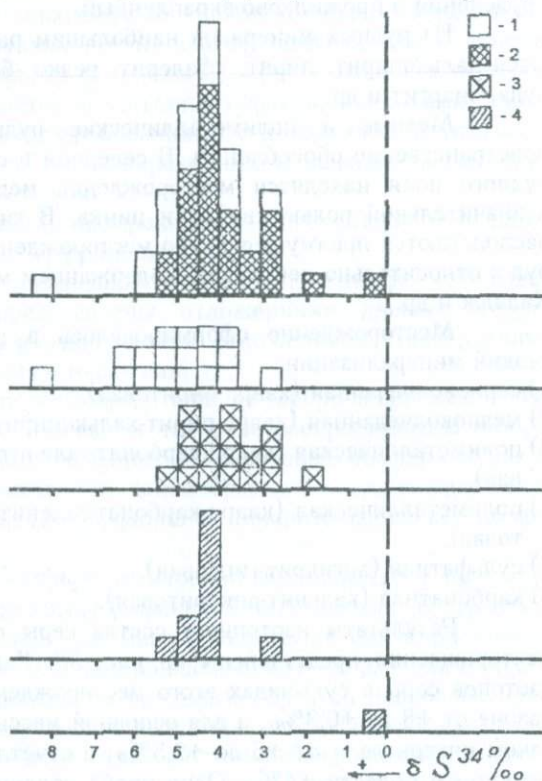


Рис. 30. Изотопный состав серы сульфидов Кафанского месторождения:
1) пирит, 2) сульфиды меди и цинка.

Таблица 5. Изотопный состав серы сульфидов Кафанского медно-полиметаллического месторождения

NN п/п	Характеристика и место взятия	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
1	2	3	4
1.	Массивная медно-цинковая руда. Участок им. Шаумяна (Тежадин). Гор. +780м, штольня 1, штрек по жиле 11 на запад.	Сфалерит Халькопирит	+2,9 +4,7
2.	Прожилок халькопирита в сильно изменённых кварцевых андезито-дацитах. Участок им. Шаумяна, штольня №3, "жильный" штрек.	Халькопирит	+4,1
3.	Прожилково-вкрапленная цинковая руда с мелкозернистым пиритом. Участок им. Шаумяна, штольня №3, "жильный" штрек.	Пирит	+4,4
4.	Прожилково-вкрапленная серно-колчеданная руда из штокверка. 6-ой рудник, гор. +960м, штольня 17, район восстающего 17.	Пирит	+6,1
5.	Прожилково-вкрапленная серно-колчеданная руда из штокверка. 6-ой рудник, гор. +960м, обходной штрек от шахты 6.	Пирит	+6,5
6.	Массивная медно-цинковая руда. Рудник 6, гор. 924, штрек по жиле из 13 северного квершлага.	Халькопирит Сфалерит	+3,3 +4,4
7.	Вкрапленность пирита во вмещающих породах. Рудник 6, гор. 924, западный полевой штрек №2.	Пирит	+5,2
8.	Вкрапленная серноколчеданная руда в штокверке. Рудник 6, гор. 924,4, южный квершлаг, блок 2.	Пирит	+3,7
9.	Массивная медно-серноколчеданная руда. Рудник 6, гор. 862, западный полевой штрек №2.	Пирит	+5,2
10.	Массивная медно-цинковая руда. Рудник 6, гор. 862. Западный полевой штрек №2.	Сфалерит	+0,3
11.	Массивная медно-серноколчеданная руда. Рудник 6, гор. 862. Квершлаг шахты "Центральная".	Халькопирит	+4,4
12.	Массивная серно-медноколчеданная руда. Штольня 3, гор. 969, 5-ая жила (северная).	Пирит Халькопирит	+4,7 +3,8
13.	Кварц-пирит-халькопиритовая руда. Рудник 7-10, гор. 1009м, штольня 2, жила 1. Саралых.	Пирит Халькопирит	+8,0 +3,5
14.	Массивная медно-серноколчеданная руда. Рудник 7-10, гор. 1009м, штольня 2, 1-ый сев. квершлаг, жила 4 - Саралых.	Пирит	+3,6
15.	Массивная медно-серноколчеданная руда. Гор. 1009 м, штольня 2, 4-ый южный квершлаг, участок "Катар", жила 1 (апофиза).	Халькопирит Пирит	+1,9 +3,8
16.	Медноколчеданная массивная руда гор. 1009м, штольня 2, 4-ый южный квершлаг. Участок "Катар", жила 3 (апофиза).	Халькопирит	+2,5
17.	Серноколчеданная руда. Штольня 2, гор. 1009м, 4-ый северный квершлаг, район 5-ой северной жилы.	Пирит	+4,1
18.	Массивная медноколчеданная руда. Штольня "Башкенд", рассечка на юг.	Халькопирит	+4,5
19.	Пирит-халькопиритовый прожилок. Штольня "Башкенд", 1-ый северный квершлаг, 36м.	Пирит Халькопирит	+5,0 +3,5

1	2	3	4
20.	Медно-серноколчеданная руда. Штольня "Башкенд", 1-ый южный квершлаг, 25-ый метр.	Халькопирит Пирит	+2,6 +4,1
21.	Вкрапленность пирита в сильно хлоритизированных породах. Башкендская штольня, 192м.	Пирит	+5,9
22.	Массивная руда в энаргитом и колломорфным пиритом. Карьер.	Пирит	-14,7
23.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня №1, штрек по жиле 11 на восток, 23-ий метр из центра жилы.	Халькопирит Сфалерит	+2,5 +4,1
24.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня №1, штрек по жиле 11 на восток, 23-ий метр.	Сфалерит	+5,1
25.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня №1, штрек по жиле 11 на восток, 23-ий метр.	Сфалерит	+4,9
26.		Халькопирит	+4,3
27.	Медно-серноколчеданная массивная руда. Рудник 7-10, гор. 1009м, участок "Катар", жила 6 (апофиза).	Халькопирит	+3,2
28.	Серноколчеданная руда. Штольня №4, 555-ый метр. Прожилок в кварцевых андезито-дацитах.	Пирит	+5,6
29.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня №4, 620-ый метр. Прожилок в кварцевых андезито-дацитах.	Сфалерит Халькопирит	+5,4 +3,9
30.	Пиритовый прожилок в кварцевых андезито-дацитах. Штольня №4, 700-ый метр.	Пирит	+4,8
31.	Пирит-карбонатный прожилок в кварцевых андезито-дацитах. Штольня №4, 715-ый метр.	Пирит	+2,7
32.	Кварц-пиритовый прожилок. Штольня №4, 1155м.	Пирит	+4,8
33.	Цинковая руда. Штольня №4, 2-ой южный квершлаг, штрек 1, 40м.	Сфалерит	+4,3
34.	Полиметаллическая руда. Штольня №4, 1 сев. квершлаг, 50-ый метр.	Сфалерит	+4,4
35.	Полиметаллическая руда. Штольня №4, 1-ый северный квершлаг, 50-ый метр.	Халькопирит	+4,8
36.	Массивная медно-цинковая руда. Штольня №4, 1 сев. квершлаг, орт №1.	Халькопирит Сфалерит	+4,6 +4,2
37.	Массивная полиметаллическая руда. Штольня №4, штрек по жиле 4.	Сфалерит	+4,1

Агаракское медно-молибденовое месторождение расположено в юго-западной части Зангезурской рудной области Армении, в Мегринском районе, в 20км от ж.д. станции Мегри и входит вместе с другими медно-молибденовыми месторождениями (Каджаран, Дастакерт и др.) в Памбак-Зангезурскую зону.

В геологическом строении принимают участие интрузивные породы третьей (граносиенитовой) фазы крупного Мегринского плутона. В тектоническом отношении месторождение заключено в блоке, ограниченном параллельными нарушениями, имеющими противо-

положные азимуты падения (Агаракский и Спетринский). Месторождение относится к прожилково-вкрапленному типу. Оруденение многостадийное, выделяются кварц-пиритовая, кварц-халькопиритовая, кварц-молибденитовая, полиметаллическая, ангидритовая стадии. Месторождение относится к среднетемпературному типу средних глубин.

Изотопный состав серы сульфидов Агаракского месторождения варьирует в пределах +1,6–3,6‰ и, так же как и для колчеданных месторождений Алаверди-Кафанской металлогенической зоны, для них характерно некоторое обогащение тяжёлым изотопом серы по сравнению с серой метеоритов. Однородность значений изотопных отношений серы свидетельствует о гомогенном её источнике. Имеющиеся данные не показывают значимых различий в изотопном составе серы в зависимости от стадий минерализации.

Таблица 6. Изотопный состав серы некоторых других рудных месторождений Армении

№ п/п	№ обр.	Характеристика и место взятия	Минерал	δS^{34} , ‰
<i>Агаракское медно-молибденовое месторождение</i>				
1.	A-1530	Кварц-халькопиритовая стадия, халькопиритовый прожилок. Карьер.	Халькопирит	+1,6
2.	A-5	Кварц-молибденитовая стадия. Прожилок молибденита.	Молибденит	+3,6
3.	493 А	Кварц-халькопиритовая стадия	Халькопирит	+2,4
4.	A-574	Кварц-халькопиритовая стадия	"	+3,4
5.	A-853	Кварц-пиритовая стадия	Пирит	+3,4
6.	A-599	Кварц-молибденитовый прожилок	Молибденит	+3,0
7.	A-599	Кварц-халькопиритовая стадия	Халькопирит	+3,3
8.	A-486	Кварц-халькопиритовая стадия	"	+3,1
9.	A-36	Кварц-халькопиритовая стадия	"	+3,5
10.	A-549	Кварц-халькопиритовая стадия	"	+2,4
11.	A-619	Кварц-пиритовая стадия	Пирит	+3,6
12.	A-244	Кварц-пиритовая стадия	"	+3,3
13.	A-475	Кварц-пиритовая стадия	"	+3,1
<i>Тандзутское серноколчеданное месторождение</i>				
14.	5001	Медноколчеданная руда, карьер	Халькопирит	-1,0
15.	5002	Серноколчеданная руда	Пирит	-0,2
<i>Авинское медноколчеданное месторождение</i>				
16.	4002	Медноколчеданная руда	Халькопирит	-0,2
<i>Привольенское полиметаллическое месторождение</i>				
17.	4003	Вкрапленная галенитовая руда, участок Черемша	Галенит	-0,6

Тандзутское серноколчеданное месторождение расположено в 12 км к ЮВ от гор. Кировакана. В геологическом строении его принимают участие третичные вулканогенные образования, прорванные субвулканическими образованиями кварцевых липарит-порфиров, а также интрузиями гранодиоритового состава. Рудовмещающие липаритовые порфиры среднеэоценового возраста с юга и севера ограничены двумя крупными разрывными нарушениями, с которыми связаны зоны раздробленных и изменённых пропилитизированных пород, а также породы типа "вторичных кварцитов". Рудные тела представлены параллельно залегающими довольно крупными линзами. Основными минералами их являются массивный и колломорфный пирит, а также в виде примеси наблюдаются халькопирит, сфалерит, галенит, энаргит, теннантит, ковеллин и др. Изотопный состав серы сульфидов этого месторождения близок к метеоритному уровню.

Агвинское медноколчеданное месторождение расположено в 4 км от ж.д. станции Санаин. В геологическом строении его принимают участие юрские и среднеэоценовые вулканогенные породы. Оруденение, представленное зонами и жилами с халькопиритом и пиритом, контролируется близмеридиональными разрывными нарушениями. Пирит из медноколчеданной руды имеет значение δS^{34} , близкое к метеоритному (-0,2‰).

Привольненское полиметаллическое месторождение расположено в Северной Армении в Калининском районе. Оруденение представлено пластообразными пологопадающими телами, которые сложены вкрапленностью галенита, сфалерита, пирита, халькопирита в пластах тонкозернистых туфопесчаников, туфобрекчий. В минерализованных породах часто обнаруживаются гидротермальные изменения (окварцевание, каолинизация). Месторождение гидротермальное, низкотемпературное, хотя есть мнение об осадочном генезисе руд.

Имеющийся единичный результат изотопного состава серы сульфида оказался близок к метеоритному соотношению ($\delta S^{34} \approx -0,06‰$).

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ГОРНЫХ ПОРОД

В пределах Сомхето-Кафанской зоны и, в частности, Алавердского рудного района, выделяется четыре этапа геолого-тектонического развития (J_1 – J_2 , J_3 –Сг, Cr_2^2 , Pg_2^2), в течение которых формировались соответствующие магматические комплексы. Наибольшим развитием в исследованной области пользуются юрские вулканогенные образования, претерпевшие зеленокаменное перерождение. Разрез юрских вулканитов пересекается многочисленными субвулканическими телами альбитизированных липаритовых порфиров (“альбитофиры”), которые одними исследователями считаются кислыми дифференциатами эффузивов, а другими – либо проявлениями гранитной магмы в субвулканической фации, либо дайковыми образованиями, связанными с интрузивными комплексами.

Широким развитием в районе пользуются также дайки основного состава, большинство из которых Г.А. Казарян [1971] относит к дайкам II этапа, связанным с интрузивными комплексами. Р.Л. Мелконян выделяет отмеченные дайки в самостоятельный комплекс малых интрузий, с которым парагенетически связывает оруденение района [Мелконян, 1971].

Интрузивные образования района, как уже отмечалось, Р.Л. Мелконяном подразделяются на три разновозрастных комплекса – среднеюрский (Ахпатский массив), нижнемеловой (Кохбский массив) и предверхнеэоценовый (Лалварский и Банушский массивы).

Ахпатский массив представлен небольшим (около $6 км^2$) штокообразным телом, внедренным в ядро Дебедской антиклинали. В сложении его участвуют породы двух фаз – габброидной и плагиогранитной, причём преобладающая часть массива сложена породами плагиогранитной фазы. Жильные породы представлены редкими, маломощными дайками плагиоаплитов. В формационном отношении этот интрузив относится к плагиогранитному формационному типу.

Кохбский массив, расположенный в междуречье Дебед-Кохб, представлен штокообразным телом, площадью около $90 км^2$. Он является полифазным, полифациальным образованием. Породы первой фазы сложены в основном биотитроговообманковыми кварцевыми диоритами и тоналитами. Второй – небольшими штокообразными телами лейкократовых гранитов. Третья фаза представлена трондjemитами, плагиогранитами, плагиоклазитами. В Кохбском массиве широким развитием пользуются дайки раннего этапа, среди которых выделяются две ветви – дифференциационная (аплиты, пегматиты,

жильные граниты) и ассимиляционная (плаггиоаплиты, жильные плаггиограниты). Кохбский массив относится к тоналитовому формационному типу.

Банушский массив также является полифазным, полифазальным интрузивом. Первая фаза сложена небольшими телами оливиновых габбро, вторая, основная фаза — гранодиоритами, третья — лейкократовыми гранитами. Жильные породы раннего этапа — маломощные дайки аплитов и пегматитов — в Банушском массиве развиты крайне незначительно. Характерной особенностью Банушского и Кохбского массивов является широкое развитие в них процессов ассимиляции и контаминации. Банушский массив относится к габбро-гранодиоритовому типу формаций.

Постановка задачи

Изучение изотопного состава серы пород было предпринято с целью выяснения возможных источников серы в породах различных фаз и фаций отдельных массивов, сопоставления изотопного состава серы в разноформационных комплексах, роли процессов ассимиляции вулканогенно-осадочных образований в формировании разновозрастных комплексов и, наконец, для сопоставления изотопного состава серы руд и пород.

Эти вопросы представляют определённый интерес, поскольку в трактовке петрогенезиса рассматриваемых интрузивных образований существуют два противоположных мнения. Согласно С.И. Баласаняну [1963] и Г.А. Казаряну [1962] исходная магма интрузивов имела гранитный (аляскитовый по С.И. Баласаняну) состав. Наблюдаемое же разнообразие пород, в частности, наличие габбро, в том числе и оливиновых, согласно указанным авторам, обусловлено широким проявлением процессов гибридизма и ассимиляции, как глубинной, так и местной. В последнее время, в результате проведения более детальных петрографо-минералогических и геохимических исследований, Р.Л. Мелконяном [1971] было высказано мнение о базальтовом составе исходной магмы при широком проявлении процессов ассимиляции пород древнего кристаллического фундамента.

Исходя из вышеизложенного, изучение изотопного состава серы интрузивов, а также вулканогенных и осадочных пород низов юрского разреза было важно для получения дополнительного материала при решении вопроса о петрогенезисе интрузивных образований района.

Немаловажное значение имело также исследование изотопного состава серы некоторых образований субвулканической фации основного и кислого состава в целях выявления её источников.

Результаты изотопного анализа и их обсуждение

Определения изотопного состава серы проводились на разностях пород, не несущих следов гидротермального изменения, что контролировалось тщательным микроскопическим изучением соответствующих образцов, проведенным Р.Л. Мелконяном.

Результаты определения изотопного состава серы различных пород приведены в *табл. 7*.

Полученные результаты для нижнеюрских и среднеюрских вулканогенно-осадочных и осадочных образований свидетельствуют об обогащении их лёгким изотопом серы.

Интрузивные комплексы в целом характеризуются сравнительным обогащением изотопом S^{34} по сравнению с метеоритной серой. При этом, в Ахпатском массиве от ранней габбровой I фазы ко II – плагιοгранитной происходит отчетливое утяжеление изотопного состава серы (от +1,8‰ до 5,8‰). Подобная закономерность была ранее отмечена Смитрингейлом и Йенсеном [Smitheringale, Jensen, 1963].

Сравнение изотопного состава серы пород разновозрастных массивов свидетельствует в целом об их близости к метеоритному уровню при сравнительном обогащении пород Ахпатского и Кохбского массивов изотопом S^{34} .

Сопоставление изотопного состава серы вулканогенно-осадочных и осадочных отложений юры, с одной стороны, и пород интрузивных комплексов, с другой – указывает на их резкие различия – отчетливое обогащение первых лёгким изотопом серы и, наоборот, незначительное обогащение вторых тяжёлым изотопом (*рис. 31*). В случае широкого развития процессов глубинного и местного гибризма, как это думают Г.А. Казарян и С.И. Баласанян, в породах изученных массивов должно было наблюдаться хотя бы некоторое обогащение изотопом S^{32} по сравнению с метеоритным уровнем. Полученные же результаты указывают на глубинную природу серы интрузивных массивов и отсутствие в существенных масштабах процессов ассимиляции и гибризма.

Кроме того, полученные данные более соответствуют мнению о базальтовом, нежели гранитном составе исходной магмы.

Изотопный состав серы субвулканических липаритовых порфиров и диабазовых даек, как видно из *табл. 7*, характерен для серы глубинного происхождения.

Таблица 7. Изотопный состав серы пород Алавердского и прилегающих районов

NN п/п	Характеристика и место взятия	σS^{34}	‰
		Дисульфид	Сульфат
<i>Вулканогенно-осадочные и осадочные отложения</i>			
1.	Пиритовые конкреции из песчаников лейаса, р.Гюльмагометчай	-9,2	
2.	---	-6,4	
3.	---	-7,0	
4.	Алевролитистые аргиллиты лейаса, р.Гюльмагометчай	-11,0	-4,2
5.	Вулканиды байоса, р.Чайкашен	-4,4	-0,7
6.	Глины в вулканогенно-осадочной толще байоса, р.Чайкашен		
7.	Карбонатные конкреции с углистым веществом и растительным детритусом из глинистых отложений бата, г.Саркут	-16,0	
8.	Средняя проба углистых аргиллитов батского возраста, г.Саркут	-25,3	-3,0
9.	Аргиллит, бат, р. Чайкашен	+0,6	+8,0
10.	Пиритовые конкреции из аргиллитов, р. Чайкашен	-0,1	
11.	---	+0,1	
12.	---	+0,6	
13.	---	-1,6	
14.	---	+1,4	
15.	Карбонатная конкреция с зоной рассеянного пирита (внутр. части конкреции) из аргиллитов бата, р.Чайкашен	+0,6	
16.		+1,4	
17.	Туфопесчаники, песчаники батского возраста, р.Чайкашен	+21,1	+0,1
18.	Карбонатная конкреция с зоной рассеянного пирита (внешняя часть конкреции) из аргиллитов батского возраста, р.Чайкашен	-22,7	
19.	Вулканогенно-осадочная толща верхов батского разреза, р.Чайкашен, г.Саркут	-6,7	
20.	Кристаллические сланцы, хлоритовые, хлорит-мусковитовые и др. Нижний палеозой + докембрий	+4,0	
<i>Интрузивные образования Ахпатский массив</i>			
21.	Габбро (I фаза), участку Кацоцк	+1,8	
22.	Плагιοгранит (II фаза); центральная часть массива	+5,8	+2,1
<i>Кохбский массив</i>			
23.	Кварцевый диорит (I фаза), восточная часть массива	+3,6	
24.	Гранит (I фаза), участок Чочкан	+4,7	+2,4
<i>Банушский массив</i>			
25.	Оливиновое габбро (I фаза), западная часть массива	+2,3	+0,8
26.	Диорит (II фаза), юго-западная часть массива	+2,0	-0,2
27.	Лейкократовый гранит (III фаза), центральная часть массива	+9	+0,7
<i>Породы субвулканической фации</i>			
28.	Липаритовый порфир ("альбитофир"), г.Жанк	-0,5	
29.	Диабазовый порфирит, южнее пос. Ленрудник	+2,4	

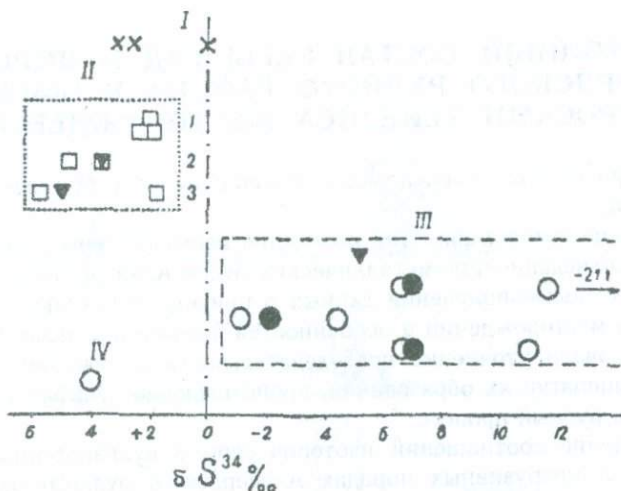


Рис. 31. Сопоставление изотопных отношений серы руды, вулканогенно-осадочных и интрузивных пород.

I – руда, II – интрузивные породы, III – вулканогенно-осадочные породы, IV – кристаллические сланцы докембрия-кембрия. Заштрихованный треугольник – средний изотопный состав серы вулканогенно-осадочной толщи средней юры и интрузивных пород. Заштрихованный кружок – средний изотопный состав серы пород (снизу вверх) – нижней юры, байоса и бата.

1. Банушский массив. 2. Кохбский массив. 3. Ахпатский массив.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ РУД И ПОРОД АЛАВЕРДСКОГО РУДНОГО РАЙОНА В СВЯЗИ С ВОПРОСАМИ ГЕНЕЗИСА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Проведенное исследование ставило перед собой две основные задачи:

1. Выяснение закономерностей поведения изотопов серы в колчеданных и колчеданно-полиметаллических рудах Алавердского рудного района с целью получения данных о природе источника серы отдельных месторождений и особенностей рудного процесса. Последнее включало уточнение последовательности отложения сульфидов, температур их образования, происхождение сульфатов, завершающих рудный процесс.
2. Определение соотношений изотопов серы в вулканогенных, осадочных и интрузивных породах Алавердского рудного района с целью выявления роли серы вмещающих пород в рудообразовании и при старовлении разновозрастных интрузивных комплексов. Сопоставление всех полученных данных могло дать сведения относительно источника и генезиса колчеданных руд, развитых в районе.

На *рис. 32* приведены результаты изотопного анализа серы сульфидов и сульфатов месторождений Алаверди, Шамлуг и Ахтала. Как видно, для всех месторождений характерен довольно узкий диапазон вариаций изотопных отношений серы сульфидов, не превышающий в большинстве случаев 6%.

Однородный изотопный состав серы в пределах изученных месторождений Алавердского рудного района предполагает гомогенный, по-видимому, высокотемпературный источник рудного вещества. О высокой температуре рудоотложения свидетельствуют, в частности, изотопные различия серы между ассоциирующими пиритами и халькопиритами на Шамлугском месторождении, которые в среднем соответствуют температуре образования медноколчеданных руд здесь порядка 350°C. Это хорошо согласуется с общепринятым мнением об образовании месторождений Алавердского рудного района на небольших глубинах в условиях средних температур [Магакьян, 1947; Зограбян, 1966; Налбандян, 1970].

Средние величины изотопных отношений серы сульфидов на Алавердском и Шамлугском месторождениях близки и составляют около +3,0‰. Ахталское же месторождение отличается несколько повышенным содержанием изотопа S^{32} в сере сульфидов, средняя величина σS^{34} для которых около 0,0‰.

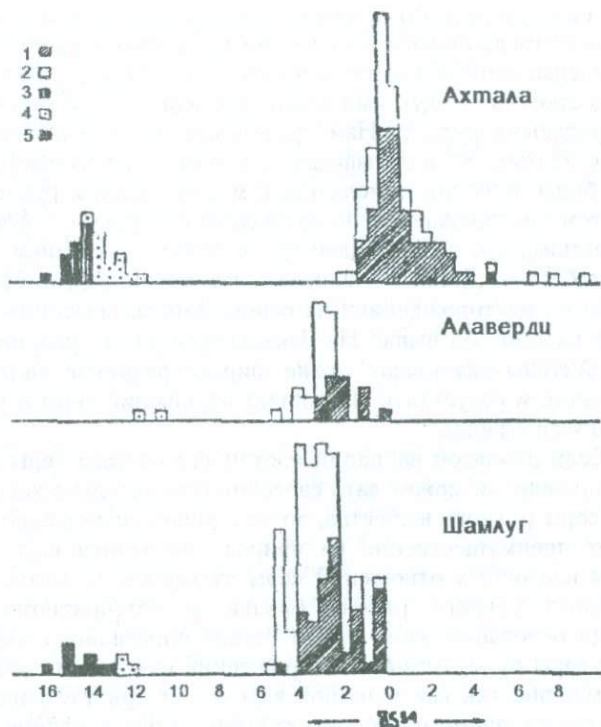


Рис. 32. Гистограмма изотопного состава серы сульфидов и сульфатов месторождений Алавердского рудного района:

- 1) халькопирит, сфалерит, галенит, борнит, 2) пирит, 3) барит ранний, 4) барит поздний, 5) гипс.

Непосредственное соседство месторождений, одинаковый минеральный состав руд (в разных количественных соотношениях), общность акцессорных минералов – свидетельствуют о том, что все три месторождения Алавердского рудного района имели общий источник рудного вещества. Почему же Ахталское месторождение несколько отличается по изотопному составу серы от Алавердского и Шамлугского?

На всех месторождениях проявлена тенденция повышения содержания лёгкого изотопа S^{32} в поздних генерациях сульфидов, что связано с повышением окислительного потенциала рудных растворов к концу рудоотложения и подтверждается наличием гипогенных сульфатных минералов. По мнению многих исследователей, на Алавердском, Шамлугском и Ахталском месторождениях проявились в разных количественных соотношениях разные стадии минера-

лизации единого рудного процесса. Шамлугское и Алавердское месторождения представлены в основном продуктами ранних стадий — серноколчеданными и медноколчеданными рудами, а Ахталское — преимущественно продуктами поздних стадий — полиметаллическими и баритовыми рудами. Нам представляется, что повышенное содержание изотопа S^{32} в сульфидах Ахталского месторождения обусловлено более высоким окислительным потенциалом рудных растворов на этом месторождении по сравнению с другими — Алавердским и Шамлугским, что подтверждается широким развитием здесь гипогенного барита. Детально, вопрос о взаимоотношении сульфидов и сульфатов на месторождениях на основе данных изотопного анализа серы был рассмотрен выше. На близповерхностные условия отложения руд Ахталы указывают также широко развитые явления телескопирования и результаты изотопных отношений серы в различных генерациях сульфидов.

Если диапазон вариаций изотопного состава серы в минералах месторождения может дать сведения относительно характера источника серы рудного вещества, то величина соотношения изотопов указывает преимущественно на природу источника серы. Средние величины изотопных отношений серы сульфидов в месторождениях Алавердского рудного района близки к метеоритному уровню. Однако на основании этого факта нельзя определённо сказать, что источник серы руды данных месторождений находился непременно в верхней мантии, так как в земной коре могут присутствовать соединения с соотношением изотопов серы, близким к мантийному.

Чтобы оценить роль корового материала в формировании рудных тел месторождений Алавердского рудного района и связь последних с магматическими образованиями, был определен изотопный состав серы в вулканогенных, осадочных и интрузивных породах этого района [Гриненко и др., 1972].

Сопоставление данных изотопного состава серы руд и вмещающих их вулканогенных и осадочных пород (рис. 31) показывает, что между ними имеются существенные различия. Если сера сульфидных руд близка к метеоритной или несколько обогащена по сравнению с ней изотопом S^{34} , то в вулканогенно-осадочной толще она значительно обогащена лёгким изотопом S^{32} , даже до 25%. Этот факт, по нашему мнению, свидетельствует о том, что вмещающие породы не являлись источником серы для руды. Не могла быть заимствованной из них и сера сульфатов, присутствующих в месторождениях данного района, поскольку она, как мы видели выше, имеет значительно более высокое содержание изотопа S^{34} , чем сульфаты в породах (табл. 7).

Некоторые исследователи связывают колчеданное оруденение в Алавердском рудном районе с интрузивными массивами.

Соотношение изотопов серы в интрузивных породах Алавердского рудного района, как видно из *табл. 7*, в целом типично для пород такого же состава в других районах мира. Основные породы здесь слабо обогащены изотопом S^{34} , до 2‰ по сравнению с серой метеоритов, что характерно для пород габбро-диоритового состава и в других районах. В кислых породах, за исключением одного случая, содержание тяжёлого изотопа возрастает до 3-6‰. Подобная тенденция поведения изотопов серы в магматическом процессе проявляется и в других интрузивных массивах, что объясняется фракционированием изотопов в процессе дифференциации исходной основной магмы с накоплением изотопа S^{34} в продуктах более поздних стадий.

Если сопоставить данные по соотношению изотопов серы в интрузивных массивах, с одной стороны, и вулканогенно-осадочных породах — с другой, то между ними обнаруживаются существенные различия. Первые, как видно из *рис. 31*, несколько обогащены изотопом S^{34} по сравнению с метеоритной серой, а вторые отличаются повышенным содержанием лёгкого изотопа S^{32} . Этот факт находится в противоречии с представлениями ряда исследователей о широком проявлении процессов гибридизма и ассимиляции вмещающих вулканитов при формировании интрузивных комплексов. Как показывают результаты изотопного анализа серы, при внедрении массивов не исключена была частичная ассимиляция серы кристаллических сланцев докембрия-кембрия, поскольку последние показали обогащение изотопом S^{34} до 4‰ по сравнению с серой метеоритов (*табл. 7*). Следует отметить, что Р.Л. Мелконян [1971] полагает, что в формировании петрогеохимического облика интрузивов Алавердского рудного района значительная роль принадлежала процессам ассимиляции пород кристаллического субстрата исходным базальтовым расплавом.

Теперь вернемся к вопросу: могли ли интрузивные массивы быть источником серы для рудных месторождений Алавердского рудного района. Банушский массив палеогенового возраста, является более молодым, чем оруденение, поэтому его не будем рассматривать. Сравним изотопные данные серы для руды с таковыми для пород Кохбского и Ахлатского массивов.

Если стоять на точке зрения, что в процессе магматической дифференциации происходит обогащение изотопом S^{34} поздних дифференциатов, а руды, если они связаны с тем же магматическим источником, рассматривать как продукты наиболее поздних стадий эволюции магматического очага, то тогда следует ожидать, что со-

держание изотопа S^{34} в них будет более высокое, чем в интрузивных породах.

В рудах Алавердского, Шамлугского и Ахтальского месторождений содержание тяжёлого изотопа серы в среднем на 2-3% ниже, чем в породах поздних интрузивных фаз (табл. 7). На основании этого факта мы предполагаем отсутствие генетической связи серы руды и интрузивных массивов в Алавердском рудном районе. К такому же выводу пришел и Р.Л. Мелконян на основании изучения петрогеохимических особенностей интрузивов данного района и показавший отсутствие металлогенетической специализации их и кислых субвулканических образований на медь, свинец и цинк [Мелконян, Мкртчян, 1970].

По-видимому, медноколчеданное оруденение Алавердского рудного района имело глубинный, верхнемантийный источник серы, что предполагается и для многих месторождений колчеданных руд в вулканогенно-осадочных толщах [Гриненко, Гриненко, 1967; Смирнов, 1969].

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Узкий диапазон вариаций изотопных отношений серы сульфидов позволяет предполагать, что сера месторождений Алавердского рудного района имела гомогенный магматический источник.
2. Различия в изотопном составе серы пирита и халькопирита из медноколчеданных руд Шамлугского месторождения позволяют оценить температуру их образования порядка 350°C , что согласуется с геологическими данными.
3. В ходе развития рудного процесса происходило закономерное повышение содержания изотопа S^{32} в поздних генерациях сульфидов, что объясняется повышением окислительного потенциала рудных растворов.
4. Сульфаты месторождений образовались в результате частичного окисления серы сульфидных растворов при повышенной температуре.
5. Различия в изотопном составе серы баритов Ахталского месторождения подтверждают наличие двух генераций этого минерала.
6. Характер распределения изотопов серы во вкрапленных сульфидных включениях свидетельствует о проявлении в пределах Шамлугского месторождения отчетливой вертикальной зональности.
7. Сера вулканогенных и осадочных пород в Алавердском рудном районе обогащена изотопом S^{32} , что существенно отличает её от серы рудных месторождений и интрузивных массивов. Этот факт противоречит предположению о широком проявлении интрузивов и заимствовании серы вмещающих пород при рудоотложении.
8. Изотопный состав серы интрузивных массивов, сложенных породами плаггиогранитной, тоналитовой и габбро-диорит-гранодиоритовой формаций Алавердского антиклинория, свидетельствует о её глубинном, вероятнее всего, мантийном источнике.
9. Отсутствие корреляции изотопного состава серы руды и интрузивных массивов отрицает наличие между ними прямой генетической связи.
10. Близкий к метеоритному изотопный состав серы колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений Алавердского рудного района и аналогия его с месторождениями той же рудной формации в других районах указывает на глубинный, мантийный источник серы рудного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- Абих Г.В.* Несколько замечаний об Алавердском и Шамлугском рудниках в Сомхетии. "Горный журнал", №2, 1856.
- Азарян Н.Р.* Стратиграфическая схема юрских отложений Алавердского рудного района. Изв. АН Арм.ССР, сер. геол. и геогр. наук, т. XII, №1, 1959.
- Азарян Н.Р.* Стратиграфия и фауна юрских отложений Алавердского рудного района Армянской ССР. Изд. АН Арм.ССР, 1963.
- Асланян А.Т.* Стратиграфия юрских отложений Северной Армении. Изд. АН Арм.ССР, 1949.
- Асланян А.Т.* Региональная геология Армении. Айпетрат, 1958.
- Багдасарян Г.П., Мелконян Р.Л.* Новые данные о границе эоцена и верхней юры в пределах Алавердского рудного района. ДАН Арм. ССР, т. 16, №1, 1968¹.
- Багдасарян Г.П., Мелконян Р.Л.* Новые данные по петрографии и геохронологии некоторых вулканогенных и субвулканических образований Алавердского рудного района. Изв. АН Арм.ССР, Науки о Земле, т. 21, №6, 1968².
- Баласанян С.И.* Интрузивный магматизм Сомхето-Кафанской зоны. Изд. ЕГУ, 1963.
- Белоусов В.В.* О коре и верхней мантии материков. Советская геология, №1, 1965.
- Бородаевская М.Б., Мустафабейли М.А., Курбанов Н.К. и др.* Сходство и различие сульфидных полиметаллических руд Белоконо-Закатальского района (Б. Кавказ) и колчеданных залежей в вулканогенных формациях. Изв. АН СССР, сер. геол., №4, 1966.
- Бродский А.И.* Химия изотопов. Изд. АН СССР, 1957.
- Вартапетян Б.С.* К вопросу о генезисе колчеданного оруденения в Армении. Советская геология, №10, 1960.
- Вартапетян Б.С.* Закономерности распределения медного оруденения на территории Армянской ССР. Изд. АН Арм.ССР, 1965.
- Виноградов А.П.* Химическая эволюция Земли. Изд. АН СССР, 1959.
- Виноградов А.П.* Происхождение оболочек Земли. Вестник АН СССР, №4, 1962¹.
- Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, №7, 1962².
- Виноградов А.П., Гриненко В.А.* Изотопный состав серы осадочных пиритов. В сб. "Химия земной коры", т. II, Изд. "Наука", 1964¹.
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н.* О влиянии вмещающих пород на изотопный состав серы рудных сульфидов. Геохимия, №6, 1964².
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Столяров Ю.М.* Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Алексеевского меднорудного месторождения (Средний Урал) и некоторые вопросы его генезиса. Геохимия, №8, 1969.

- Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И. Происхождение серных месторождений по изотопному составу S^{32}/S^{34} и C^{12}/C^{13} . Геохимия, №10, 1961.
- Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И. Изотопный состав серы в отложениях Черного моря. Геохимия, №10, 1962.
- Виноградов А.П., Чухахин М.С., Гриненко В.А. Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов. Геохимия, №3, 1957.
- Виноградов А.П., Гриненко В.А. Изотопный состав и происхождение вулканической серы. Геология рудных месторождений, №3, 1964.
- Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. Изд. "Недра", 1970.
- Волков И.И. Определение различных форм соединений серы в морских осадках. Тр. Ин-та океанологии, т. 33, 1959.
- Габриелян А.А. Тектоническое районирование Антикавказа (Малый Кавказ) и положение его в системе альпийского орогена юга СССР и сопредельных стран. Изв. АН Арм.ССР, сер. геол. и геогр. наук, т.14, №4, 1961.
- Гриненко В.А. Приготовление двуокиси серы для изотопного анализа. Журнал неорганической химии, №7, 1962.
- Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы сульфидов медноколчеданного месторождения Сибай (Южный Урал). Геология рудных месторождений, №4, 1963.
- Гриненко Л.Н., Воинов Д.М., Ручкин Г.В., Тугаринов А.И. Изотопный состав серы сульфидов серноколчеданных месторождений Карелии и некоторые вопросы их генезиса. Геология рудных месторождений, №2, 1971.
- Гриненко Л.Н., Гирин Ю.П., Севунц А.Г., Савина Л.П., Мелконян Р.Л. Распределение изотопов серы в породах и рудах Алавердского района. Тез. докл. на 4-ом Всесоюз. симпоз. по геохимии стабильных изотопов. М., 1972.
- Гриненко Л.Н., Гриненко В.А. Закономерности распределения изотопов серы и их использование в геохимических исследованиях. Геохимия, №5, 1967.
- Гриненко Л.Н., Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Столяров Ю.М. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов колчеданных месторождений Левихи в связи с вопросами их генезиса. Геология рудных месторождений, №3, 1969¹.
- Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Гриненко Л.Н. Кинетический изотопный эффект при высокотемпературном восстановлении сульфатов. Геохимия, №4, 1969².
- Гриненко В.А., Загряжская Г.Д., Гриненко Л.Н. Фракционирование изотопов серы при высокотемпературном образовании сульфатов. Тез. 3-го Всесоюз. симпоз. по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970.
- Гриненко Л.Н., Злотник-Хоткевич А.Г., Заири Н.М. Изотопы серы Физический колчеданно-полиметаллического месторождения на Кавказе. Геология рудных месторождений, №1, 1971.

- Грушевой В.Г.* Алавердское медное месторождение в Закавказье (его породы, руды и генезис). Тр. ГГРУ, вып. 1, 1930.
- Грушевой В.Г.* Медные месторождения Алавердского района Армянской ССР (Закавказье). Тр. ЦНИГРИ, вып. 3, 1935.
- Грушевой В.Г.* Интрузивные породы Армянской ССР (северная часть Армении и соседний район Грузии). Тр. Груз. геол. упр., вып. III, 1941.
- Дзоценидзе Г.С.* Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М.: Недра, 1969.
- Загрязская Г.Д., Учайеишвили Н.Е.* Закономерности изменения изотопного состава серы сульфидов и баритов при многостадийном процессе рудообразования на Эгидском полиметаллическом месторождении (Северный Кавказ). III Всесоюз. симпоз. по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970.
- Зограбян С.А.* О баритовой минерализации на Ахталском месторождении. ДАН Арм.ССР, т. 1, №2, 1965.
- Зограбян С.А.* Особенности геологической структуры Ахталского барит-полиметаллического месторождения и условия локализации рудных тел. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. н., 1966.
- Иенсен М.Л.* Изотопы серы и проблемы минерогенеза. В сб. "Геохимия гидротерм. рудных месторождений". Изд. "Мир". 1970.
- Казарян А.Г.* Жильные породы Алавердского рудного района. Изв. АН Арм. ССР, т. XII, №6, 1959.
- Казарян Г.А.* Магматические комплексы Алавердского рудного района. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. н. М., 1962.
- Казарян Г.А.* Основные закономерности магматизма Алавердского рудного района. В кн. "Петрология интрузивных комплексов важнейших рудных районов Армянской ССР". Изд. АН Арм.ССР, 1971.
- Коржинский Д.С.* Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. вып. 12, 1940.
- Котляр В.Н.* Основы теории рудообразования. Изд. "Недра", 1970.
- Курбанов Н.К., Злотник-Хоткевич А.Г., Роменов В.И. и др.* Особенности колчеданно-полиметаллического оруденения южного склона Большого Кавказа на примере Филлизайского месторождения. Тр. ЦНИГРИ, вып. 75, 1967.
- Магакьян И.Г.* Алавердский тип оруденения и руды Алавердской группы месторождений. ДАН Арм.ССР, №5, 1944.
- Магакьян И.Г.* Металлогения северной части Малого Кавказа. ДАН Арм. ССР, №3, 1944.
- Магакьян И.Г.* Металлогения северной части Армении. Изв. АН Арм.ССР, естеств. науки, №3, 1946.
- Магакьян И.Г.* Алавердский тип оруденения и его руды. Изд. АН Арм.ССР, 1947.
- Магакьян И.Г.* Основные черты металлогении Армении. Советская геология, №7, 1959.
- Магакьян И.Г.* Рудноосные магматические комплексы и рудные формации территории Армянской ССР. ДАН Арм.ССР, т. 43, №4, 1966.

- Малхасян Э.Г.* Основные черты юрского вулканизма Армении. В сб. "Вопросы вулканизма". Тр. I Всесоюз. вулканолог. совещ. Изд. АН СССР, 1962.
- Малхасян Э.Г.* Геологическое развитие и вулканизм Армении в юрский период. Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. н. Баку, 1970.
- Мелконян Р.Л.* К вопросу о генезисе плагиогранитов и трондъемитов (на примере Алавердского района). Изв. АН Арм.ССР, Науки о Земле, т. 18, №6, 1965.
- Мелконян Р.Л.* Закономерности распределения лития, рубидия и таллия в геосинклинальных интрузивных комплексах Алавердского рудного района. Изв. АН Арм.ССР, Науки о Земле, т. 23, №1, 1970.
- Мелконян Р.Л.* Интрузивные комплексы Алавердского рудного района. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. н. М., 1971.
- Мелконян Р.Л., Мкртчян Г.М.* Закономерности распределения меди и вопросы металлогенической специализации геосинклинальных магматических формаций Алавердского рудного района. Изв. АН Арм.ССР, т. XXIII, №2, 1970.
- Мкртчян С.С.* О геологии и рудоносности Алавердского района. Изв. АН Арм.ССР, сер. геол. и геогр. наук, т. X, №3, 1957.
- Мкртчян С.С.* К проблеме поисков скрытых колчеданных и медно-молибденовых рудных тел на Малом Кавказе. Геология рудных месторождений, №4, 1960.
- Мкртчян С.С., Паффенгольц К.Н., Хачатурян Э.А.* Алавердский рудный район. Изд. АН Арм.ССР, 1968.
- Мовсесян С.А.* К вопросу об основных закономерностях размещения рудных месторождений Армении. Изв. АН Арм.ССР, Науки о Земле, т. 22, №5, 1969.
- Налбандян Э.М.* Гидротермальные изменения рудовмещающих пород колчеданных месторождений Алавердского рудного района Арм.ССР. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. н. Ереван, 1970.
- Панкина Р.Г., Мехтиева В.Л., Гриненко В.А., Чурмантеева М.Н.* Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов вод некоторых районов Предкавказья в связи с их генезисом. Геохимия.
- Парк Ч.Ф., Мак-Дормид Р.А.* Рудные месторождения. Изд. "Мир", 1966.
- Пароникян В.О.* К минералогии руд Ахтальского месторождения. Изв. АН Арм.ССР, Науки о Земле, т. XV, №6, 1962.
- Паффенгольц К.Н.* Армутлы-Кульп. Геологический очерк междуречья среднего и нижнего течения рек Дебед-Чай и Акстафа-Чай. Тр. Всесоюз. геол.-развед. объед. вып. 353, 1934.
- Петровская Н.В., Гриненко Л.Н., Чупахин М.С.* Опыт применения изотопного анализа серы при изучении медноколчеданного месторождения Учалы (Южный Урал). Геохимия, №8, 1958.
- Рогинский С.З.* Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., 1956.
- Сагателян Э.А.* Особенности гидротермально-изменённых пород в регионах развития колчеданного оруденения Армении. Мат. II конф. по околорудному метасоматизму, 1966.

- Севуиц А.Г. О закономерностях распределения изотопов серы в рудах группы месторождений Алавердского рудного района. Изв. АН Арм. ССР, Науки о Земле, №2, 1972.
- Севуиц А.Г., Гриненко Л.Н. Закономерности распределения изотопных отношений серы сульфидных месторождений Алавердского рудного района. Тез. к 3-му Всесоюз. симпозиуму по применению стабильных изотопов в геохимии. М., 1970.
- Смирнов В.И. Соотношение осадочного и гидротермального процессов при формировании колчеданных руд в юрских флишоидах Большого Кавказа. ДАН СССР, т. 117, №1, 1967.
- Смирнов В.И. Об источниках вещества эндогенных месторождений полезных ископаемых. Изв. АН СССР, сер. геол., №3, 1969.
- Сопко П.Ф. Геология колчеданных месторождений Алавердского рудного района. Изд. АН Арм.ССР, 1961.
- Степанян О.С. Ахтальское полиметаллическое месторождение. Изд. Арм. ФАН СССР, вып. 4, 1938.
- Степанян О.С. Южная часть Алавердского месторождения. Изд. Арм. ФАН СССР, 1940.
- Тодд Г.Г., Монстер Д. Распространённость изотопов серы в эвапоритах и древних океанах. В сб. "Химия земной коры", т. II, Изд. "Наука", 1964.
- Трофимов Г.Г. Изотопный состав серы в метеоритах и взятых объектах. ДАН СССР, новая сер., т. 66, №2, 1949.
- Устинов В.И., Гриненко В.А. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. Изд. "Наука", 1965.
- Хачатурян Э.А. Колчеданная рудная формация Армянской ССР. Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. н. Баку, 1968.
- Шейнманн Ю.М. Возможные связи магм со строением внешних оболочек Земли. В сб.: "Химия земной коры", т. II, Изд. "Наука", 1964.
- Ames R.L. Sulfur isotope study of the Tintic mining district, Utah, Ph.D. Dissertation, Yale Univ., 1962.
- Amstutz G. C. New sulfur isotope ratios from South American volcanoes. — *Tschermak's mineral. und petrogr. Mitt.*, v. 7, №1-2, 1959.
- Ault W., Isotope geochemistry of sulfur. — Ph.D. Dissertation. Columbia Univ., 1957.
- Ault W.U., Kulp J.L., Isotopic geochemistry of sulfur. — *Geoch. et Cosm. Acta*, v. 1c, №4, 1959.
- Bachinski D.J., Bond Strength and Sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. — *Econom. Geol.*, v. 64, №1, 1969.
- Brookins D.G., Brewn L.E., Sulfur isotopic analysis from Parc County, Montana. — *Econom. Geology*, v. 61, 1966.
- Dechow E. & Jensen M.L., Sulfur isotopes of some Central African sulfide deposits. — *Econom. Geol.*, v. 60, 1965.
- Dessau G., Jensen M.L., Nakai N., Geology isotopic studies of Sicilian sulfur deposits. — *Econom. Geol.*, v. 57, №3, 1962.
- Ellis A.J., Chemical equilibrium in magmatic gases. — *Amer. J. Sci.*, 256, №6, 1957.

- Field C.W.*, Sulfur isotope abundance date, Bingham district, Utah. — *Econom. Geol.*, v. 61, 1966.
- Friedlich G., Schachner D., Nielsen H.*, Schwefelisotopen-Untersuchungen an Sulfiden aus den Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. — *Geoch. et Cosm. Acta*, 28, 1964.
- Gavelin S., Parwell A., Ryhage R.*, Sulfur isotopic fractionation in sulfide mineralization. — *Econom. Geol.*, №55, 1960.
- Grinenko B.A., Thode H.G.*, Sulfur isotope effects in volcanic gas mixtures. — *Canadian J. of Earth Sciences*, 7, 1970.
- Harrison A.G., Thode H.G.*, The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulfate. — *Trans. Faraday Soc.*, v. 53, №12, 1957.
- Holser W.T., Kaplan J.R.*, Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. — *Chemical Geology*, v. 1, 93, 1966.
- Jensen M.L.*, Sulfur isotope. — *Science*, v. 137, №3528, 1962.
- Jensen M.L., Nakai N.*, Sulfur isotopic meteorite standards. Results and recommendation in biogeochemistry of sulfur isotopes. — *Proc. of a Nat'l Sci. Found. Symposium, Yale Univ.*, April, 1962.
- Kajiwara, Krouse H.R.*, Sulfur isotope partitioning in metal lices. Sulfide systems. — *Canadian J. of Earth Sciences*, v. 8, №11, 1397-1408, 1971.
- Kaplan J.R., Rittenberg S.C.*, The microbiological fractionation sulfur isotopes. — *J. Gen. Microbiol.*, 34, 195-212, 1964.
- Kemp A.L.W., Thode H.G.*, The mechanism of the bacterial reduction of sulfate and of sulfite from isotope fractionation studies. — *Geoch. et Cosm. Acta*, v. 32, 71-91, 1968.
- Macnamara J., Thode H.G.*, Comparison of the isotopic constitution of ferrestrial and meteoric sulfur. — *Phys. Rev.*, v. 78, 307, 1950.
- Monster J., Anders E., Thode H.G.*, S^{34}/S^{32} ratios for the different forms of sulfur in the Orquel meteorite and their mode of formation. — *Geoch. et Cosm. Acta*, v. 29, №7, 1965.
- Nakai N., Jensen M.L.*, The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. — *Geoch. et Cosm. Acta*, v.28, №12, 1893-1912, 1964.
- Oana S., Ishikawa H.*, Sulfur isotopic fractionation between sulfur and sulfuric acid in the hydrothermal solution of sulfur dioxide. — *Geochim.J.*, №1, 1966.
- Rajter T.A., Wilson S.H., Shilton B.W.*, Sulfur isotopic variation in nature. Part 6. Sulfur isotopic measurements on the discharge from fumaroles on White Island. — *N. Z. J. Sci. and Technol.*, v. 1, №2, 1958.
- Sakai H.*, Fractionation of sulfur isotopes in nature. — *Geoch. et Cosm. Acta*, 1957.
- Sakai H.*, Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. — *Geochem. J.*, v. 2, №1, 1968.
- Sakai H., Nagasawa H.*, Fraction of sulfur isotopes in volcanic gases. — *Geoch. et Cosm. Acta*, v. 15, №1, 1958.

- Smitheringale W.G., Jensen M.L.*, Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of eastern United States. — *Geoch. et Cosm. Acta*, v. 27, №12, 1963.
- Stanton R.L. & Rafter T.A.*, Sulfur isotope ratios in co-existing galena and sphalerite from Broken Hill, New South Wales. — *Econ. Geol.*, v. 62, 1967.
- Tatsumi Tatsumi*, Sulfur isotopic fractionation between co-existing sulfide minerals from some Japanese ore deposits. — *Econ. Geol.*, v. 60, 1965.
- Thode H.G., Monster J.*, Sulfur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. — *Am. Assoc. Petr. Geologists, Mem.* 4, 1965.
- Thode H.G., Danford H.B., Shima M.*, Sulfur isotope abundance in rocks of the Sadbary district and their geological significance. — *Econ. Geol.*, v. 57, №4, 1962.
- Thode H.G., Klurcoper H., McElcheram D.*, Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulfate. — *Research*, v. 4, 1951.
- Thode H.G., Wanless R.K., Walloch R.*, The origin of native sulfur deposits from isotopic fractionation studies. — *Geoch. et Cosm. Acta*, v. 5, №2, 1954.
- Thode H.G., Monster J., Danford H.B.*, Sulfur isotopic geochemistry. — *Geoch. et Cosm. Acta*, v. 25, №3, 1961.
- Thode H.G., Macnamara J., Collins C.S.*, Natural variation in the isotopic content of sulfur and their significance. — *Canadian J. Res.*, №4, 1949.
- Tudge A.P., Thode H.G.*, Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulfur. — *Canadian J. Res., Sec. B.*, 1950.
- Urey H.C.*, The thermodynamic properties of isotopic substances. — *J. Amer. Chem. Soc.*, №11-1, 1947.
- Urey H.C. & Greifford L.J.*, — *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 321, 1935.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	5
Предисловие	7
Введение	9
Глава I. Краткий геологический очерк Алавердского рудного района	12
Тектоника	12
Стратиграфия	13
Магматизм	16
О характере связи магматизма с колчеданным оруденением	18
Глава II. Краткая характеристика месторождений	20
Алавердское месторождение	20
Шамлугское месторождение	22
Ахтальское барит-полиметаллическое месторождение	27
Глава III. Изотопы серы и процессы их разделения	34
Причины разделения изотопов	34
Термодинамический изотопный эффект	35
Кинетический изотопный эффект	37
Распределение изотопов серы в природных объектах	38
Изотопный состав серы при эндогенном рудообразовании	41
Методика определения изотопного состава серы	47
Глава IV. Изотопный состав серы руд месторождения	49
Шамлугское и Алавердское медные месторождения	49
Постановка задачи	49
Результаты изотопного анализа и их обсуждение	50
Ахтальское барит-полиметаллическое месторождение	60
Постановка задачи	61
Результаты изотопного анализа и их обсуждение	61
О сульфатной минерализации в месторождениях Алавердского рудного района	65
Постановка задачи	65
Результаты анализов и их обсуждение	66
Изотопный состав серы некоторых других рудных месторождений Армении	73
Глава V. Изотопный состав серы горных пород	81
Постановка задачи	82
Результаты изотопного анализа и их обсуждение	83
Глава VI. Изотопный состав серы руд и пород Алавердского рудного района в связи с вопросами генезиса месторождений	86
Основные выводы	91
Литература	92

Арег Гарегинович СЕВУНЦ

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ
СУЛЬФИДОВ И СУЛЬФАТОВ
АЛАВЕРДСКОГО РУДНОГО РАЙОНА**

Монография

Тираж 100 экз. Типогр. 6 п. л.

Типография ООО "Мекнарк"
Адрес: г. Ереван, ул. Абовяна 39

5626