

В. Г. ПРОХОРОВ

# ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД, РУД И МИНЕРАЛОВ- ИНДИКАТОРОВ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,  
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

550.4

В. Г. ПРОХОРОВ

553. кн. 3

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ОСОБЕННОСТИ  
ПОРОД, РУД  
И МИНЕРАЛОВ-  
ИНДИКАТОРОВ  
КОЛЧЕДАННЫХ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

12572 20496



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1970



Геохимические особенности пород, руд и минералов-индикаторов  
колчеданных месторождений. В. Г. Прохоров. Изд-во «Наука», 1970 г.

В работе освещены особенности геологического положения и дана характеристика геохимических черт рудной и безрудной минерализации одного из интересных колчеданных месторождений. Описаны использованные автором и им же разработанные количественные методики изучения свойств отдельных рудообразующих минералов (пиритов, карбонатов и др.). Показано на конкретном примере использование некоторых математических методов обработки большого аналитического материала (спектральных и химических анализов данных ТЭДС и др.). Высказаны на основе анализа всего геохимического материала предположения об условиях образования колчеданных месторождений залегающих в эфузивных толщах.

Табл. 5. Библ. 119 назв. Илл. 43.

Ответственные редакторы:

доктора геол.-мин. наук

А. И. ПЕРЕЛЬМАН и Т. Н. ШАДЛУН

## ВВЕДЕНИЕ

В основу настоящей работы легли материалы, собранные автором на Султановском и некоторых других среднеуральских колчеданных месторождениях. Сравнение особенностей минералов этих месторождений, главным образом пирита и кальцита, с особенностями минералов других месторождений и участков, лишенных локализованного оруденения, проведенное с использованием широкого комплекса методов исследований, позволило выявить их характерные (типовоморфные) черты.

Автором сделана попытка на основании статистического изучения изменения свойств в минералах-индикаторах подойти к объективной оценке вероятности отнесения минерализации к определенному генетическому типу.

Большое внимание в работе удалено методическим вопросам: спектральному анализу, изучению термоэлектрических, декрепитационных свойств, выявлению зональности в распределении элементов-примесей.

Полученные при исследовании новые данные о термоэлектрических свойствах, температуре декрепитации различных генераций пирита использованы для объяснения генетических особенностей возникновения колчеданных месторождений. С особым вниманием в этом разделе рассмотрена роль геохимических барьеров в области гипогенного минералообразования.

Автор искренне признателен сотрудникам и товарищам по работе: Н. И. Панкратовой, доктору геол.-мин. наук Г. В. Войткевичу, Ю. Т. Кондратьеву, И. А. Хайретдинову, советами и непосредственной помощью содействовавшим проведению данной работы, а также доктору геол.-мин. наук Т. Н. Шадлун и доктору геол.-мин. наук А. И. Перельману за просмотр рукописи и полезные советы, которые позволили ее улучшить.

# ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СУЛТАНОВСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

## ИСТОРИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ РАЙОНА СУЛТАНОВСКОГО КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Султановское медноколчеданное месторождение располагается в Кунашакском р-не Челябинской обл. В хозяйственном отношении Кунашакский р-н типично сельскохозяйственный. Горные промыслы в нем ограничивались лишь разработкой глины для местных нужд. Геологическое изучение района до 1950 г. велось в направлении поисков бурожелезняковых месторождений алапаевского типа, бокситов и каменных углей, связанных с мезокайнозойскими толщами. Породы палеозойского фундамента практически не изучались, и считалось, что отсутствуют какие-либо перспективы в части расширения рудной базы цветных металлов за счет месторождений как в Кунашакском р-не, так и в смежных с ним районах Зауралья.

Открытие Султановского медноколчеданного месторождения позволило пересмотреть эти взгляды, убедительно показав, что палеозойский фундамент Зауралья в пределах эфузивно-осадочных толщ перспективен на нахождение промышленных колчеданных месторождений. Этот вывод, подтверждаемый открытием других видов полезных ископаемых, позволил поставить вопрос о региональном комплексном геолого-географическом изучении Зауралья с целью установления его геологического строения и выявления новых месторождений.

Особо важное место в изучении керна скважин должны занять геохимические методы исследования, позволяющие выявлять по комплексу признаков первичные ореолы рассеяния рудных месторождений, давать перспективную оценку металлоносности отдельных толщ, проводить их корреляцию.

Первые сведения о геологическом строении района относятся к 1880 г., они получены при проведении геологической съемки масштаба 10 верст в дюйме А. П. Карпинским. В настоящее время эта работа имеет лишь исторический интерес.

В 1928 г. М. В. Грум-Гржимайло проводил исследования третичных и послемеловых отложений в окрестностях г. Челябинска.

Поисками бурожелезняковых месторождений алапаевского типа в тридцатые годы занимались геологические партии и отряды (Кротов, 1936; Рыльникова, 1936; Успенский, 1936). Промышленных месторождений этими работами не выявлено.

С 1931 г. ведутся обширные работы по поискам месторождений бокситов. В результате этих работ выявлен ряд некрупных месторождений бокситов карстового типа.

В 1944 г. проведены работы по составлению геологической карты района месторождения масштаба 1 : 50 000.

Первые признаки наличия сульфидного оруденения в районе Султановского месторождения были выявлены при поисках бокситов. Скв. 159 были подсечены интенсивно минерализованные сульфидами кварцевые альбитофиры. В целях проверки участка в 1951—1952 гг. было пробурено семь скважин, подтвердивших предположение о наличии медноколчеданного оруденения.

Выявление сульфидного оруденения в палеозойских породах и установление его промышленного масштаба приводят к тому, что начиная с 1953 г. основное внимание в районе уделяется изучению строения палеозойского фундамента и поискам месторождений в палеозойских породах.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СУЛТАНОВСКОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Изучение структуры месторождения, его тектоники и возрастного взаимоотношения пород затрудняется отсутствием естественных обнажений палеозойских пород в пределах рудного поля. Ближайшие выходы палеозойских пород отмечены в 8 км к западу, в долине р. Теча. Мезо-кайнозойские отложения в районе месторождения имеют мощность 50—80 м.

К западу, в сторону горной части Урала, мощность мезо-кайнозойских отложений постепенно падает, и в 25—30 км от месторождения они исчезают.

Среди осадочных пород мезо-кайнозоя на месторождении выделяются отложения маастрихского яруса, палеоценовые, эоценовые, олигоценовые и четвертичные.

Маастрихские отложения имеют мощность 30—40 м. В нижней части они представлены глауконит-кварцевыми песчаниками с редкими прослойками опок, в верхних частях мергелями, алевролитами. Весьма интересно наличие в основании толщи базального конгломерата, отмечаемого по большинству скважин.

Слой конгломерата имеет мощность от нескольких сантиметров до 1 м. Он состоит из несортированных, сравнительно пло-

х окатанных обломков палеозойских пород (преимущественно эффузивного состава), сцементированных кварц-глауконитовым цементом. Данные спектрального анализа конгломератов показывают, что содержание меди, цинка и свинца в них практически не отличается от такового в подстилающих палеозойских породах, что свидетельствует о незначительном смещении материала базальных конгломератов от участков размыва.

Залегающие выше палеоценовые отложения (талицкая свита) представлены исключительно глауконит-кварцевыми песчаниками с редкими прослоями опок и песков. Мощность палеоценовых отложений 20—30 м. Выше залегают нижнеэоценовые слои, имеющие мощность до 25 м. Представлены они опоками и диатомитами. Верхнеэоценовые отложения мощностью до 20 м сложены опоками и песчаниками с глинистым цементом, реже песками и диатомитами.

Олигоценовые отложения имеют на месторождении незначительное и неповсеместное развитие, представлены они мелковернистыми кварц-полевошпатовыми песками.

Четвертичные отложения представлены бурыми участками, песчанистыми глинами и полевошпат-кварцевыми песками.

Располагаясь в области, граничащей с районами континентального засолонения, район характеризуется развитием черноземных почв. Под залесенными участками развиты слабо оподзоленные почвы, типичных солончаков в районе не отмечается. Лишь на прибрежных участках усыхающих солоноватых озер (например, Султановское озеро) отмечаются слабо засоленные почвы.

### Строение палеозойского фундамента

В строении палеозойского фундамента на участке месторождения и в ближайших окрестностях принимают участие породы среднедевонского, позднедевонского и раннекарбонового возраста. Разделение пород на свиты осуществлено на основании литологопетрографических особенностей и пространственного взаимоотношения пород.

Обломочно-осадочная толща. Нижние горизонты обломочно-осадочной толщи лежат в основании разреза, подстилая рудовмещающую толщу, верхние горизонты перекрывают ее. Частично верхний горизонт обломочно-осадочной толщи залегает среди диабазовой толщи и под нею. Таким образом, интервал времени образования обломочно-осадочной толщи охватывает период времени отложения пород рудоносной и диабазовой толщ.

Такое положение обломочно-осадочной толщи относительно других пород объясняется ее образованием в результате неоднократно повторявшихся внутриформационных размывов. На ранней стадии разведки месторождения считалось, что обломочно-осадоч-

ная толща по возрасту моложе рудоносной свиты и повсеместно ее перекрывает. Подтверждением более молодого возраста осадочной толщи является нахождение в полимиктовых конгломератах и брекчиях обломков пород диабазового и альбитофирового состава, аналогичных породам рудоносной толщи. Однако глубокое структурное бурение, проведенное позднее, показало, что аналогичные конгломераты и брекчики подстилают породы рудоносной толщи. Это дает основание предполагать, что в настоящее время вскрыта только часть разреза рудоносной толщи, глубже можно ожидать аналогичные породы, в результате размыва которых возник нижний горизонт обломочно-осадочной толщи.

Состав обломочно-осадочной толщи сложный. Она включает метаморфизованные осадочные, частью туфогенные породы, углистые и кремнистые сланцы, филлитовидные глинистые сланцы, их брекчи, полимиктовые песчаники, мелкообломочные полимиктовые конгломераты и брекчи. Все эти породы переслаиваются между собой. Нижние части толщи, вскрытые под рудоносным комплексом пород, сложены преимущественно филлитами и брекчиями с филлитовидным цементом, а верхние части — полимиктовыми песчаниками и брекчиями с обломками метаморфизованных осадочных пород. Однако в целом по литологическому составу и общему облику верхняя и нижняя части обломочно-осадочной толщи аналогичны. Состав и особенности пород обломочной толщи детально изучались Т. В. Диановой (1959).

Т. В. Дианова выделяет три типа минерализации пиритом — вкрапленную, сплошные выделения и прожилки. Согласно ее выводам: «...Вкрапленность в углисто-кремнистых и кремнистых породах, а также в обломках различных пород, входящих в состав конгломератов и брекций, частью образовалась после формирования обломочной толщи путем избирательного замещения. Частью же вкрапленность и обособление пирита является сингенетической вмещающим породам и возникла в процессе образования. Отсутствие гальки колчеданной руды в обломочных туфогенных породах, включающих гальку рудовмещающих пород, может служить одним из доводов, косвенно подтверждающим предположение о более позднем формировании рудных тел месторождения относительно обломочной толщи...» (Дианова, 1959, стр. 159—160).

С последними доводами автора нельзя согласиться, поскольку вероятность встречи гальки колчеданной руды в брекчиях, когда имеется только керновый материал, очень мала. То же можно сказать относительно отсутствия кварц-серicitовых пород в обломках брекций и конгломератов. Степень окатанности обломков показывает, что их транспортировка была достаточно длительной и могла исчисляться не одним километром, в связи с чем все обломочные породы, которые мы изучаем над месторождением, на деле не имеют связей с подстилающими породами, а образованы за счет размыва толщ, располагавшихся на значительных

расстояниях от места залегания брекчий. Обломки кварц-серитовых и других пород рудного поля следует искать в брекчиях не над месторождением, а на удалении. Отсутствие же в осадочно-обломочных толщах, перекрывающих рудоносные породы, сколько-нибудь значительных по масштабам скоплений сульфидов показывает, что оруденение относится к тому времени, когда перекрывающие осадочно-обломочные толщи еще не были сформированы. Некоторое количество сульфидов в кремнисто-углистых сланцах могло отложиться в период их образования, редкие прожилки пирита в обломочных породах могли возникнуть за счет переотложения сульфида железа, вызванного метаморфизмом колчеданных руд. Поскольку метаморфизм в целом слабо затронул месторождение, количество пирита во вмещающих и смежных толщах незначительно.

Диабаз-альбитофировая толща. Диабаз-альбито-фировая толща является рудовмещающей, залегает она среди пород обломочно-осадочной толщи. В средней части месторождения породы рудоносной толщи залегают непосредственно под мезокайнозойскими отложениями. Мощность рудоносной толщи здесь достигает 400—500 м. К северу мощность рудоносной толщи падает и примерно на широте профиля XXX-С толща выклинивается. По-видимому, имеет место фациальное замещение рудоносной толщи осадочно-обломочными породами. К востоку рудоносная толща погружается, перекрываясь более молодыми палеозойскими породами. К западу от рудного поля проходит меридиональный разлом, породы диабаз-альбитофировой толщи западнее разлома погружены более чем на 100 м. Перекрываются они породами обломочно-осадочной толщи. Петрографический состав диабаз-альбитофировой толщи весьма сложен. В нее входят кварцевые альбитофиры, вулканогенно-обломочные породы кислого состава и их производные, эфузивы основного состава — спилиты, диабазовые порфириты, туфы и лавовые брекчии основного состава, метаморфические производные эфузивов кислого и основного состава.

В пределах рудного поля наиболее широко распространены кварцевые альбитофиры и их туфы, однако их преобладание не повсеместно.

В северной части рудного поля преобладают эфузивы основного состава.

Соотношение распространенности кислых и основных эфузивов иллюстрируются табл. 1.

Среди вулканогенных пород кислого состава, а также среди спилитов, преимущественно в северной части месторождения, наблюдаются прослои яшмовидных кремнистых пород с остатками фауны.

Мощность диабаз-альбитофировой толщи 400—450 м. В структурном отношении диабаз-альбитофировая толща совместно с об-

ломочно-осадочной толщой слагает брахиантиклинальную складку, осложненную тектоническими нарушениями.

Возраст диабаз-альбитофировой толщи определяется как среднедевонский. Основанием для этого служит согласное залегание свиты внутри обломочно-осадочной толщи, возраст которой установлен на основании находок фауны. Возраст серицита из рудоносной толщи, определенный аргоновым методом (Овчинников, 1958), равен 332 млн. лет. Таким образом, серицитизация относится к периоду, близкому к образованию рудоносной толщи.

Таблица 1

Состав рудоносной толщи (в %)

Породы	XIV-Ю	X-Ю	VII-Ю	О	XV-С	XVIII-С	XXII-С
Эффузивы кислого состава . . . . .	67	86	74	80	68	49	29
Эффузивы основного состава . . . . .	33	14	26	20	32	51	71

Диабазовая нерудноносная толща. Этот комплекс пород на основании петрографических особенностей выделен в самостоятельную толщу, но весьма вероятно, что он относится к диабаз-альбитофировой толще. В состав диабазовой нерудной толщи входят диабазовые порфиры, спилиты, эпидот-кварцевые и эпидот-хлорит-альбитовые породы, развившиеся по диабазам и вулканическим брекчиям, т. е. породы, характерные для рудоносной толщи. Отличительной их особенностью является амфиболизация, не характерная длярудовмещающихдиабазов. Мощность диабазовой нерудной толщи 200—250 м в северо-западной части рудного поля, в восточной достигает 500—550 м.

Большое количество обломков диабаза, по характеру отвечающего диабазам нерудной толщи, встречаемое в полимиктовых конгломератах, показывает, что по времени образование этой толщи было близко к становлению рудоносной толщи и возраст ее не может быть позднее среднедевонского. Вероятно, диабаз-альбитофировая и нерудная диабазовая толщи образовались в период одного вулканогенного цикла и генетически родственны. Разница заключается лишь в их метаморфизме — нижние части толщи, помимо регионального метаморфизма, несут следы околоврудного изменения, в верхних частях такие изменения отсутствуют.

Порфиритовая толща. Состав толщи довольно однобразен. Наиболее широко развиты в толще туфы андезитовых порфириотов, отмечаются пироксен-плагиоклазовые и роговообманковые порфириты. Основная масса порфириотов и цемент туфов карбонатизированы и хлоритизированы. Толща андезитовых пор-

фиритов, по-видимому, согласно перекрывает диабаз-альбитофировую толщу. Андезитовые порфиры широко развиты к югу и западу от месторождения и окаймляют рудное поле с севера и востока.

В пределах рудного поля порфириловая толща завершает палеозойский разрез, ее несогласно перекрывают мезозойские отложения. В некотором удалении на запад и восток порфиры перекрываются так же несогласно залегающими красноцветными песчаниками и конгломератами раннекаменноугольного возраста.

### Структурные особенности Султановского колчеданного месторождения

Изучение структуры рудного поля месторождения затруднено отсутствием естественных обнажений, кроме того, на месторождении в пределах отдельных толщ отсутствуют пачки пород, достаточно выдержаные по простирации и четко отличные от вмещающих их толщ, т. е. нет надежных маркирующих горизонтов. В пределах рудоносной альбитофири-диабазовой толщи между метаморфическими разностями пород отмечаются как резкие, так и постепенные переходы. Наиболее надежным маркирующим горизонтом могут служить колчеданные тела, если допустить, что они залегают согласно с вмещающими породами. Это допущение нам кажется справедливым для Султановского месторождения, как и для большинства уральских колчеданных месторождений. Использование рудных тел как маркирующих горизонтов имеет ряд специфических особенностей. Принадлежность рудных подсечений к одному рудному телу может быть установлена электрокаротажем. Метод дает однозначный ответ и поэтому должен быть в полной мере использован при разведке месторождений. Бесъма полезно изучение состава руд. Зональное изменение состава по восстанию и простирации рудных тел может дать дополнительные данные для увязки рудных подсечений. Среди вмещающих пород в качестве маркирующих в ряде случаев можно использовать диабазы и спилиты. Эти породы явились экраном для рудоносных растворов, и поэтому их залегание определяет пространственное положение рудных тел.

Рудное поле месторождения представляет собой брахиантеклинальную складку, протягивающуюся в меридиональном направлении. Ось складки погружается к северу. Амплитуда крыльев в средней части рудного поля достигает 500 м. Падение крыльев колеблется от 30 до 70°. Рудные тела залегают согласно с породами, слагающими брахиантеклиналь, располагаются они как в западном, так и в восточном крыле. В некоторых разрезах (XXVI-C) развиты рудные тела седловидного типа.

Наиболее крупные рудные тела расположены в западном крыле брахиантиклинали. В центральной и южной частях рудного поля преимущественно развиты кварцевые альбитофиры и серicitовые породы. Общий облик этих пород указывает на интенсивные метасоматические изменения, произошедшие в них. В северной части рудного поля вскрыты породы сводовой части брахиантиклинали. Здесь более широко развиты диабазовые порфириты и спилиты. Амплитуда погружения оси брахиантиклинали между широтой профилей IV-Ю и XXVII-С 200—250 м.

Западное крыло складки срезано сбросом, протягивающимся вдоль всего рудного поля. Амплитуда сброса не менее 100 м. По линии сброса рудоносная толща граничит с андезитовыми порфиритами и породами верхней обломочной толщи (см. фиг. 11).

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРОД РУДОНОСНОЙ ТОЛЩИ

### Кварцевые альбитофиры

По распространенности кварцевые альбитофиры и их туфы занимают первое место среди пород, слагающих рудное поле Султановского колчеданного месторождения. Они наиболее распространены в центральной и южной частях рудного поля, где слагают до 60—70% объема пород. В северной части рудного поля (севернее профиля XX-С) кварцевые альбитофиры постепенно вытесняются из разреза спилитами и диабазовыми порфиритами, что связано с общим погружением структуры на север. Макроскопически кварцевые альбитофиры выглядят плотными или тонкозернистыми породами, иногда с плоскораковистым изломом. Цвет их светло-серый, реже темно-зеленый. Изредка отмечается розоватый оттенок, переходящий в вишневый цвет, что вызвано распыленным гематитом. Вкрашенники плагиоклаза (размером 0,2—1 мм) представлены альбитом. Зерна кварца, размером от 1 до 2 мм, отмечаются очень редко. Среди вторичных минералов отмечаются альбит, серицит, хлорит, гематит, карбонат. Аксессорные — рутил, лейкоксен, иногда сфен, широко развит пирит. Структура сферолитовая, метасферолитовая. В структурном отношении кварцевые альбитофиры Султановского месторождения сходны с кварцевыми альбитофирами Учалинского и Блявицкого месторождений. Химические анализы кварцевых альбитофиров (табл. 2) показывают, что они пересыщены кремнекислотой и обогащены щелочами. Содержание калия и натрия в кварцевых альбитофирах колеблется в широких пределах (от 0,37 до 3,7% K<sub>2</sub>O и от 0,15 до 4% Na<sub>2</sub>O). Эти колебания обусловлены неодинаковой серицитизацией кварцевых альбитофиров. Последняя mestami bывает настолько обильна, что теряется грань между кварц-серицитовыми породами и кварцевыми альбитофирами.

**Химический состав кварцевых альбитофиров  
(по данным Л. Г. Сошиной)**

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	76,46	76,76	63,87	66,28	68,68
TiO <sub>2</sub>	0,26	0,08	0,54	0,34	0,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,28	10,32	14,59	13,76	12,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	2,52	1,23	1,39	1,89
FeO	4,14	2,44	2,96	4,26	5,37
MnO	0,06	0,01	0,11	0,15	0,07
MgO	1,64	0,83	2,97	4,26	4,73
CaO	0,26	0,41	1,94	0,23	0,26
Na <sub>2</sub> O	3,93	2,64	3,52	0,15	0,26
R <sub>2</sub> O	0,37	0,98	3,72	2,17	1,32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сл.	0,03	0,17	0,15	0,02
S	0,01	—	0,11	0,32	0,66
П. п. п.	1,46	3,09	3,35	3,88	4,61
Сумма . . . .	99,24	100,11	98,98	100,34	100,58

1 — кварцевый альбитофир с фенокристами кварца и альбита, основная масса микроФельзитовая; скв. 265, глубина 72,7 м; 2 — кварцевый альбитофир с вкрапленниками кварца и альбита, структура основной массы фельзитовая в сочетании со сферолитовой; скв. 1265, глубина 70 м; 3 — кварцевый альбитофир, жильный, с фенокристами кварца и альбита и порфиробластами хлоритизированной роговой обманки; скв. 24, глубина 68,6 м; 4 — кварцевый альбитофир с фенокристами кварца, основная масса сферолитовая; скв. 1, глубина 79 м; 5 — кварцевый альбитофир с фенокристами кварца, основная масса сферолитовая, в фенокристах хлоритизированная роговая обманка; скв. 4, глубина 203,5 м.

Серицитизация кварцевых альбитофиров обычно сопровождается развитием вкрапленности пирита, особенно характерной для лежачего бока месторождения. По отношению к оруденению кварцевые альбитофирсы являются вмещающими или подстилающими породами. Характерно, что к серицитизированным кварцевым альбитофирам и кварц-серийтовым породам приурочено большинство серноколчеданных тел, в то время как в хлоритизированных туфах и на контакте с эфузивами основного состава преимущественно встречаются медные и медно-цинковые руды. Сравнивая состав микроэлементов в кварцевых альбитофирах рудного поля Султановского колчеданного месторождения со средним составом аналогичных пород Среднего Урала, можно отметить следующее: 1) более высокое содержание цинка, особенно в кварцевых альбитофирах из средней и южной частей месторож-

дения; 2) резко пониженное содержание никеля, хрома; 3) повышенное содержание бария и свинца, особенно в северной части месторождения.

Привлекает внимание неодинаковая степень обогащения микроэлементами кварцевых альбитофирам северной и южной частей

Таблица 3

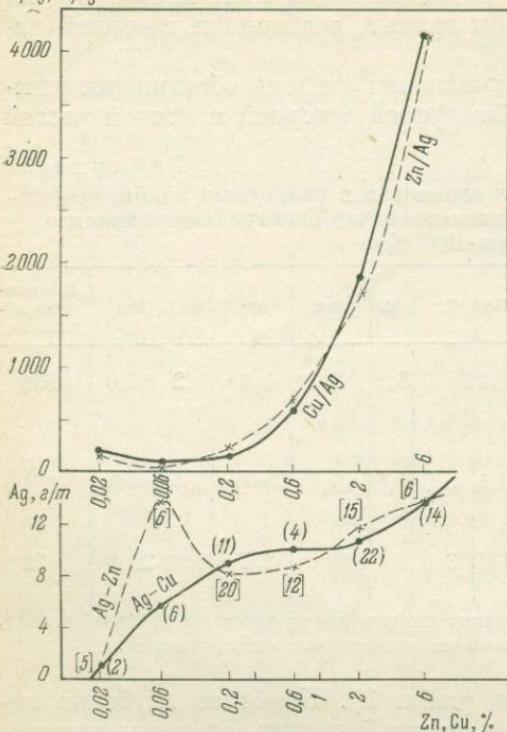
Средние содержания некоторых элементов в кварцевых альбитофирах по данным приближенно-количественного спектрального анализа ( $n \cdot 10^{-3} \%$ )

Места взятия образцов	Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Cr	As	Ba	Sr	Mo	Mn	Количество образцов
Средний Урал *	8,4	5,1	0,6	4,1	1,1	20,6	3,1	2,3	4,6	1,2	14,6	530
Центральная и южная часть Султановского месторождения	11,5	20,0	0,6	0,2	0,5	0,8	6,8	15,8	Не обн.	0,4	Не обн.	271
Северная часть Султановского месторождения	9,0	6,0	3,0	0,8	1,1	3,0	1	110,0	2,7	0,1	26,9	22

\* Среднее содержание элементов в кварцевых альбитофирах рудных полей Карабашского, Дегтярского, Кировоградского, Зюзельского колчеданных месторождений.

рудного поля месторождения (табл. 3). Наиболее глубокие горизонты, вскрытые в южной и средней частях, сложены кварцевыми альбитофирами, в которых по сравнению с кварцевыми альбитофирами из северной части месторождения цинка больше в 3,5 раза, мышьяка в 6,8 раза, молибдена в 4 раза, меди в 1,3 раза. Такие элементы, как никель, кобальт, хром и особенно барий и свинец, обогащают кварцевые альбитофиры северной части месторождения. Причиной такой дифференциации рудных элементов в сходных породах является неодинаковая подвижность элементов. В средней и южной частях месторождения вскрыты более глубокие горизонты, отложение рудных минералов проходило здесь при более высоких температурах, поэтому имеет место обогащение элементами с меньшей подвижностью. Элементы, имеющие большую подвижность, мигрировали дальше и обогащали кварцевые альбитофиры северной части месторождения. Особенно четко проявляется обогащение северной части рудного поля элементами с повышенной миграционной способностью при сопоставлении отношений Cu : Zn, Pb : Zn, Pb : Cu:

	Центральная и южная часть рудного поля	Северная часть рудного поля	Коэффициент обогащения
Cu : Zn	0,57	1,5	2,6
Pb : Zn	0,03	0,5	16,6
Pb : Cu	0,052	0,33	6,4



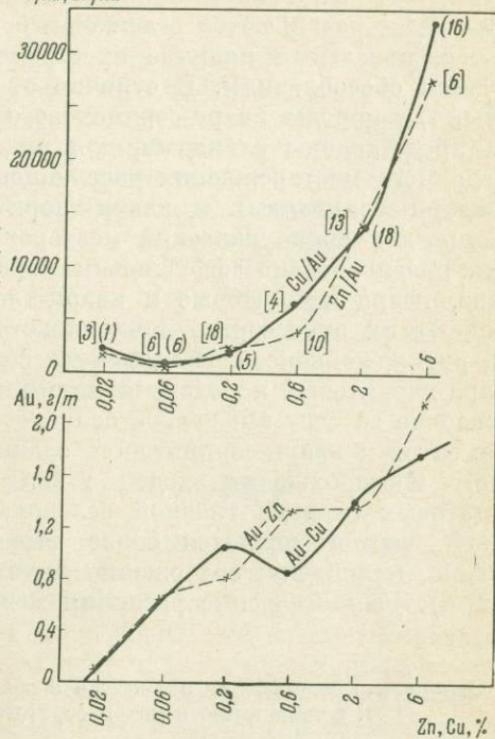
Фиг. 1. Зависимость содержания серебра от содержания меди и цинка во вкрашенных и массивных рудах. График составлен по данным химических и пробирных анализов. В скобках проставлено количество анализов

Обогащение кварцевых альбитофирам северной части месторождения никелем, кобальтом и хромом объясняется заимствованием их из широко развитых в этой части месторождения спилитов и диабазовых порфиритов. Содержание серебра в кварцевых альбитофирах колеблется от 0 до 10 г/т. Максимально оно в пробах с высоким содержанием меди.

Между содержанием меди и серебра устанавливается вполне отчетливая корреляция (фиг. 1). Корреляция цинк — серебро не столь четкая.

Интересно отметить, что отношения  $Ag : Cu$  и  $Ag : Zn$  максимальны для проб с минимальным содержанием меди и цинка. Здесь мы сталкиваемся со своеобразным парадоксом: чем больше содержание меди в пробе, тем больше серебра, но относительное содержание серебра ( $Ag : Cu$ ) падает. Это характерно и для руд колчеданных месторождений. Объяснение этого факта, вероятно, кроется в различии миграционных свойств меди и серебра. Серебро, являясь лучшим мигрантом, переносилось дальше, и, хотя основная часть его осаждалась совместно с медью и цинком, оно относительно последних накапливалось в гидротермах по мере

$\text{Cu}/\text{Au}$ ;  $\text{Zn}/\text{Au}$



Фиг. 2. Зависимость содержания золота от содержания меди и цинка во вкрапленных и массивных рудах

27.4.1976

их продвижения по породам. В результате вмещающие породы, в которых меди и цинка мало, относительно обогащаются серебром. Степень этого обогащения весьма значительна. Так, в кварцевых альбитафирах с содержанием меди 0,3% отношение  $\text{Cu} : \text{Ag} = 300$ , а в аналогичных породах, содержащих 0,006% меди, отношение  $\text{Cu} : \text{Ag} = 30$ , т. е. в 10 раз меньше. Такая же картина отмечается в изменении отношения  $\text{Cu} : \text{Au}$  (фиг. 2). Обогащение барием кварцевых альбитафиров из северной части месторождения по сравнению с кварцевыми альбитафираами южной части месторождения составляет 6,5 раз. Это обогащение обусловлено высокой миграционной способностью бария, накапливающегося в верхах месторождения. Накопление бария в конечных стадиях гидротерм подтверждается высоким содержанием его в карбонатах (1% и более).

### Кварц-серицит-хлоритовые, кварц-серицитовые породы

В пределах рудного поля Султановского колчеданного месторождения кварц-серицитовые породы наиболее широко распространены в южной части. К северу широко распространены кварц-серицит-хлоритовые и кварц-хлоритовые породы. Пространствен-

но они лежат выше кварц-серицитовых пород. Кварц-серицитовые породы часто развиваются в лежачем боку и по падению от рудных тел, показывая наличие пространственной приуроченности к рудным обособлениям. В отличие от главной зеленокаменной полосы, где породы кварц-серицитового и кварц-хлоритового состава представлены сланцами, для рудного поля Султановского колчеданного месторождения рассланцевание не характерно. Облик кварц-серицитовых и кварц-хлоритовых пород аналогичен таковому для южноуральских месторождений — Блявы, Учалов, Сибая. Развиваясь по эфузивным породам кислого и основного состава, кварц-серицитовые и кварц-хлорит-серицитовые породы наследуют их акцессории, в числе которых отмечаются апатит, сфен, рутил, лейкоксен. Повышенное содержание хрома и никеля в кварц-хлоритовых породах, по-видимому, указывает на их происхождение за счет эфузивов основного состава. Комплекс микроэлементов в кварц-серицитовых сланцах Султановского колчеданного месторождения сходен с комплексом элементов кварц-серицитовых сланцев главной зеленокаменной полосы. Отличительной чертой является более высокое содержание цинка, мышьяка, молибдена; содержание никеля, кобальта, хрома ниже (табл. 4). Геохимические различия между кварц-хлоритовыми и

Таблица 4

**Отношение содержания элементов в кварц-хлоритовых породах к содержанию в кварц-серицитовых породах**

Участок	Cu	Zn	Pb	Mo	Ba	Ni	Co	Cr
Султановский . . . . .	1,3	0,5	1,3	0,8	0,7	2	0,4	2
Дегтярский . . . . .	1,4	0,66	—	0,33	0,7	15	—	27
Карабашский . . . . .	0,9	1,1	1,8	0,8	0,3	2,2	0,8	1,1
Шайтанский . . . . .	1,3	0,27	2,9	—	—	1	0,18	—
Кировоградский . . . . .	3,5	0,17	7,0	0,1	1,3	9	—	11

кварц-серицитовыми породами очень хорошо проявляются при сравнении степени обогащения этих пород медью, свинцом, цинком и некоторыми другими элементами. Рассматривая отношение содержания меди в кварц-хлоритовых породах к содержанию ее в кварц-серицитовых породах, мы видим, что в различных участках развития зеленокаменных пород медь ведет себя одинаково, накапливаясь в кварц-хлоритовых породах. Аналогично распределение свинца. Цинк, напротив, обогащает кварц-серицитовые породы. Накопление меди и свинца в кварц-хлоритовых сланцах отражает более высокую миграционную способность этих элементов. Цинк обогащает нижние части рудных полей, сложенные кварц-серицитовыми породами.

Обогащение кварц-серицитовых сланцев барием связано с накоплением его в решетке серицитов, где он замещает калий. Кобальт накапливается здесь за счет вхождения в пирит, более обильный в кварц-серицитовых породах. Нахождение повышенных содержаний хрома и никеля в кварц-хлоритовых сланцах объясняется присутствием их в первичных породах. Хром и никель обладают пониженной миграционной способностью, в процессе изменения породы не выносятся и являются остаточными элементами. Развитие таких пород в висячем боку месторождений показывает, что экран основных эфузивов, характерный для висячего бока южноуральских месторождений, существовал и на среднеуральских месторождениях, лишь вследствие последующего интенсивного метаморфизма породы висячего бока превратились в кварц-хлоритовые сланцы.

### Спилиты, диабазовые порфиры

Спилиты относятся к наиболее распространенным породам, слагающим рудные поля колчеданных месторождений Южного Урала. В рудном поле Султановского колчеданного месторождения они особенно развиты в северной части, где преобладают над другими породами. В южной части рудного поля спилиты исчезают. В целом по рудному полю проявляется приуроченность спилитов к висячему боку рудных тел, хотя в отдельных разрезах и наблюдаются спилиты, залегающие в лежачем боку рудных тел или не сопровождающие оруденением. По внешнему виду спилиты — плотные породы, вишнево-красного, реже зеленого цвета, часто миндалекаменные с многочисленными прожилками карбонатов. Карбонатизация и гематитизация — наиболее характерные процессы, проявляющиеся в спилитах. Процессы эти, вероятно, шли параллельно, что подтверждается увеличением степени гематитизации в участках максимального развития вторичного карбоната. Однако источники железа, кальция и магния были различны. Основная масса кальция, слагающего карбонатные прожилки, привносилась извне, вместе с кальцием частично привносился магний. Железо не привносилось; высвобождаясь из темноцветных минералов в процессе их изменения (хлоритизация, карбонатизация), оно оставалось в породе в форме тонкодисперсного гематита. Отсутствие совместного привноса железа и кальция подтверждается составом карбонатных прожилков, сложенных преимущественно кальцитом, реже доломитом. Железистые карбонаты (типа анкерита) более характерны для полей развития кварцевых альбитофиров и их туфов, лежащих в нижних частях месторождения.

Микроскопическое изучение выявляет в спилитах минералы, типичные для спилитов других районов Урала. Так же типичны

структурные особенности спилитов. Петрохимическое изучение спилитов месторождения, проведенное Л. Г. Сошиной, позволило ей параллелизовать их со спилитами Блявы. Аналогами спилитов являются диабазовые порфиры и диабазы. Отличительной чертой является отсутствие в них шаровых отдельностей, возникающих в спилитах в процессе подводных излияний лав. Для диабазовых порфириров также характерны гематитизация и карбонатизация. Пространственно они, как и спилиты, приурочены к верхам рудоносной толщи и чаще встречаются в висячем боку месторождения. Сравнение состава микроэлементов в спилитах и диабазовых порфириях рудного поля Султановского месторождения с другими участками развития зеленокаменных пород показывает существенное обогащение их цинком, свинцом, барием. Содержание цинка в основных эфузивах Султановского рудного поля в 12 раз выше, чем в диабазах Зюзельского месторождения, бария больше в 19 раз, хрома в 5 раз, никеля и кобальта в 2 раза. В то же время в них меньше меди. Интересно отметить, что несмотря на отчетливое обогащение основных эфузивов Султановского рудного поля элементами, концентрирующимися в рудных телах — цинком, мышьяком, кобальтом, в них практически нет сульфидной минерализации, которая более обычна для других участков, например, для диабазов Зюзельского месторождения.

### ЗОНАЛЬНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ

Изучение распределения элементов-примесей в рудах и вмещающих породах представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Характер распределения элементов в рудных телах и вокруг них, в ореолах рассеяния, помогает в установлении генетических особенностей месторождения, а установление картины зональности дает ключ к поискам слепых и невскрытых рудных тел по первичным ореолам рассеяния. Миграционные свойства элементов различны, вследствие чего при совместной миграции двух и более элементов неизбежно возникает зональность их распределения в среде, где происходит перемещение, независимо от того, является ли эта среда газом, жидкостью или расплавом.

При образовании гидротермальных месторождений и ореолов рассеяния вокруг них миграция элементов происходит в жидкой среде. Растворы, несущие рудные элементы, могут просачиваться по открытым трещинам, тогда подвижность элементов определяется главным образом их устойчивостью в гидротермальном растворе, изменяющем свой состав вследствие взаимодействия со стенками трещин. Если движение растворов идет не по открытым

трещинам, а путем фильтрации сквозь пористые породы, то основным фактором, определяющим подвижность элементов, будет фильтрационный эффект (Овчинников, 1956).

В обоих случаях по мере продвижения растворов по породам и удалению их от основных рудоподводящих каналов или участков локализации рудных тел происходит относительное обогащение растворов элементами с высокой миграционной способностью.

Изменение соотношения элементов в гидротермальных растворах влечет за собой изменение их соотношения в твердой фазе, т. е. в выпадающих минералах. На некотором удалении от рудных тел отдельные элементы вообще могут исчезать из состава ореола или рудного тела. Поскольку в природе не существует моноэлементных месторождений, а миграционная способность всех элементов в той или иной мере различна, все ореолы рассеяния, возникающие в процессе образования месторождения, должны обладать зональностью состава. То же можно сказать и о рудных телах. Любое рудное тело, возникшее в результате метасоматического замещения, если имело место направленное движение рудных растворов, должно иметь зональное строение. Части рудных тел, к которым подходили рудные растворы (фронт встречи рудных тел с растворами), обогащаются элементами, наприменее устойчивыми в растворе (т. е. плохими мигрантами). Наиболее удаленные участки обогащены хорошими мигрантами. Таким образом, возникновение зональности в составе ореолов рассеяния и в рудных телах является закономерным, отражая различие в миграционной способности элементов.

Установление характера зональности в строении ореолов и рудных тел представляет исключительный интерес для разработки методов поисков слепых и не выходящих на поверхность рудных тел и месторождений. Кроме того, знание особенностей распределения элементов в рудных телах и окружающих породах дает ключ к пониманию генезиса месторождений. Не случайно поэтому изучение первичной зональности в рудных месторождениях явилось одним из важнейших направлений в учении о генезисе рудных месторождений.

Наиболее ранние сведения о наличии зонального изменения в составе рудных гидротермальных месторождений приводит Де Лоне. В бонапарцевых жилах Де Лоне выделил две зоны оруденения: верхнюю — полиметаллическую свинцово-цинково-серебряную с никелем и кобальтом и нижнюю — оловянно-висмутово-молибденовую. В 1902 г. Д. Коллинс в Корнуэле выявил смену вольфрамового оруденения кассiterитовым и затем медным. 1907—1913 гг. Д. Сперр описал первичную зональность в постмагматических месторождениях. Д. Сперр считал, что большинство рудных месторождений представляет собой дифференциаты интрузий, причем чем дальше от интрузий удаляются растворы, тем глубже процесс дифференциации, тем отличнее состав место-

рождений от исходного источника. Основным фактором, определяющим зональность, Сперр считал температуру. Этот взгляд развили и теоретически обосновал В. Х. Эмонс (1937). Гипотеза Эмонса о гипогенной зональности в составе рудных жил получила широкое распространение у геологов. В своих построениях Эмонс исходил из следующих предпосылок: 1) восходящие горячие растворы насыщены минеральными веществами, выпадение последних происходит в порядке, обратном их растворимости; 2) изменение состава может носить локальный характер, когда зональность проявляется в пределах одного рудного тела, и региональный, когда состав меняется от одного месторождения к другому по мере удаления от интрузивного массива.

Характер зональности в том и другом случае один и тот же. Эмонс выделил 16 рудных зон, которые, согласно его гипотезе, должны быть в любом рудном месторождении. Практика не подтвердила это предположение. Ни в одном месторождении не были отмечены все зоны, более того, в ряде случаев с глубиной нарушалась последовательность смены и наблюдалась перевернутая зональность, т. е. появлялись более низкотемпературные зоны. Тем не менее в гипотезе Эмонса обобщен большой материал, что, несомненно, сыграло большую роль в развитии учения о рудных месторождениях.

Следующим этапом в развитии представлений о зональности явились работы С. С. Смирнова, который выдвинул гипотезу пульсационного развития зональности. Согласно представлениям С. С. Смирнова, зональность как закономерное явление, подчиняющееся определенным физико-химическим законам, отсутствует. Существуют лишь различные фазы оруденения, накладывающиеся одна на другую. Различия в составе фаз оруденения объясняются внутренним развитием магматического очага. Каждая последовательная порция гидротерм из такого очага отличалась от предшествующей. Отдельные фазы могли выпадать из общего процесса, руды могли отлагаться в стороне, затем более поздние низкотемпературные фазы отлагались ниже или выше. Эти представления не дают возможности воссоздать историю развития месторождения, найти ключ к поискам. Вся картина распределения минеральных ассоциаций в пределах рудных полей и месторождений объясняется случайным сочетанием тектонических явлений, в результате которых могли открываться, а могли и не открываться трещины, в которые проникали более поздние фазы оруденения. Сам же состав гидротерм определяется где-то на глубине. Дальнейшее изучение зональности месторождений позволило установить, что имеют место и непрерывная закономерная смена состава оруденения, и наложение одних фаз оруденения на другие при повторных тектонических подвижках, проходящих в уже сформировавшихся рудных телах. Таким образом, зональность подразделяется на два типа.

Зональность первого типа, обусловленная процессами дифференциации в самом магматическом очаге и подачей качественно отличных порций растворов по периодически приоткрывающимся трещинам.

Зональность второго типа, связанная с изменением физико-химических условий миграции по мере продвижения растворов. Она зависит от:

- а) температуры растворов (с падением температуры происходит выпадение менее растворимых соединений);
- б) изменения состава раствора (нейтрализация за счет взаимодействия с породами);
- в) изменения режима серы и кислорода;
- г) изменения концентрации элементов в связи с фильтрационным эффектом;
- д) изменения концентрации элементов в связи с диффузией.

Таким образом, зональность второго типа может быть названа пространственной зональностью, зональность первого типа — временной. При наложении одного типа зональности на другой зоны смешаются.

К последним обобщающим работам, касающимся первичной зональности в гипогенных месторождениях, относятся работы В. И. Смирнова (1957), который выделяет пять генетических типов зональности.

1. Зональность повторных тектонических разрывов. Тектонические зоны следуют обычно по старым трещинам, и, если ранее по ним были отложены руды, новые порции растворов отлагаются по ним руды иного состава. Зональность эта контрастна, в ней трудно уловить наличие закономерностей.

2. Зональность тектонического раскрытия. Механизм ее аналогичен, но отложение руд идет все время в новых трещинах, открывающихся по мере заполнения открытых полостей. Состав руд в этом случае меняется плавно.

3. Зональность отложения определяется изменением физико-химических параметров среды. Она всегда плавная, без резких контрастных переходов.

4. Зональность состава пород зависит от смены состава вмещающих пород. По сути дела это та же зональность отложения, так как выпадение рудных минералов происходит за счет изменения состава растворов, взаимодействующих с породами.

5. Фильтрационная зональность. Фильтрация растворов через пористые породы приводит к накоплению элементов с низкой миграционной способностью вдоль основных трещин, по которым шло оруденение. Зональность, аналогичная фильтрационной, возникает при диффузии вещества в газовой среде.

Фильтрационная зональность играет решающую роль в образовании ореолов рассеяния вокруг рудных тел и рудоподводящих каналов.

Перечисленные типы зональности редко встречаются в чистом виде, обычно имеет место наложение зональностей различного порядка.

### Гипогенная зональность в колчеданных месторождениях

Наличие гипогенной зональности в колчеданных месторождениях неоднократно отмечалось рядом исследователей (Амиропланов, 1937; Захаров, Юшко, 1936; Иванов, 1939; 1945; Пэк, 1950; Логинов, 1950, 1958). Указывалось на характерную тенденцию к возрастанию содержания меди и цинка в направлении висячего бока и от центра залежи к флангам. Как отличительную черту колчеданных месторождений отмечали обособление серноколчеданных тел. Возникновение гипогенной зональности в колчеданных месторождениях Е. Е. Захаров, С. А. Юшко, С. Н. Иванов, М. И. Меркулов и некоторые другие исследователи объясняли стадийностью процесса рудообразования. А. Н. Заварицкий и позднее С. Н. Иванов объясняли зональность как результат переотложения сульфидов в процессе метаморфизма месторождений. В. П. Логинов (1958) выделяет три типа зональности в колчеданных месторождениях.

1. В крутопадающих рудных телах нижние части сложены серным колчеданом, верхние части обогащены цинком и медью. Кроме того, обогащение цинком и медью характерно для висячего и лежачего бока (Кабансое, Заводское месторождения).

2. В пологозалегающих и некоторых крутопадающих месторождениях серным колчеданом сложен лежачий бок, обогащение медью и цинком характерно для висячего бока (месторождения Учалы, III Интернационала, Дегтярское, им. 19 Партизанства).

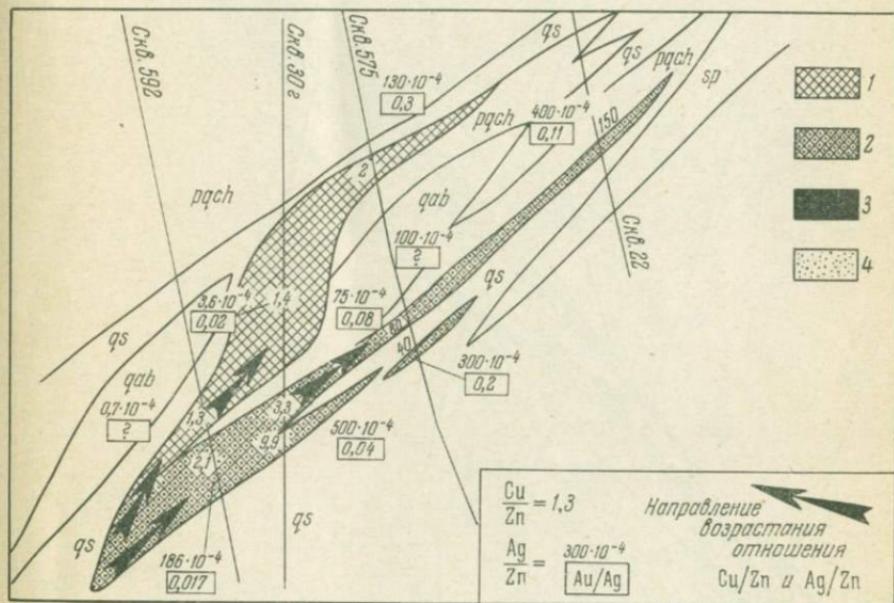
3. Промежуточный тип — серный колчедан слагает нижнюю часть пологопадающего тела. Обогащение медью и цинком характерно для верхней части рудных тел (месторождение Сибай).

В работах упомянутых выше авторов изучение первичной зональности в колчеданных месторождениях носило качественный характер. Содержания меди и цинка рассматривались без сопоставления степени относительного обогащения руд теми или иными элементами. Зональное распределение других элементов не рассматривалось. Совершенно неосвещенным оставался вопрос зональности в строении ореолов рассеяния — наиболее важный для поисковых целей. Ниже мы остановимся на рассмотрении некоторых примеров зонального распределения элементов в рудных телах и первичных ореолах рассеяния.

## Зональность в пределах отдельных рудных тел Султановского колчеданного месторождения

Руды месторождения представлены серным, медистым, меди-ст-цинковым, редко цинковым колчеданом и меди-ст-цинковыми и медиистыми вкрапленниками. Нормальным является нахождение серного колчедана в нижних частях рудных тел. Верхние части сложены медиистым и меди-ст-цинковым колчеданом. Однако есть и чисто серноколчеданные тела, так же как и тела, целиком сложенные медиистым или меди-ст-цинковым колчеданом. Вкрапленные руды обычно развиты в породах кварц-альбитофирового состава на продолжении рудных тел, сложенных массивными рудами. По восстанию от рудных тел обычно развиты медные и меди-ст-цинковые, а по падению пиритные вкрапленники.

Зональность строения рудных тел изучена на основании рассмотрения изменения содержания меди, цинка, серебра, золота, селена, теллура, а также индия, германия, галия по 50 рудным



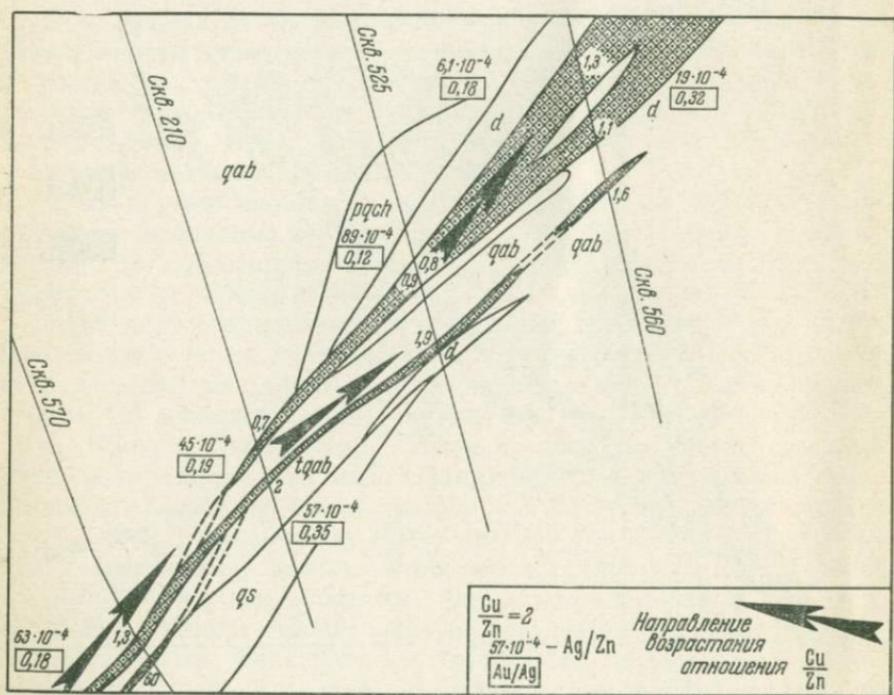
Фиг. 3. Султановское месторождение, профиль V-Ю (по В. С. Сивову с дополнениями автора)

qab — кварцевые альбитофирмы; qs — кварц-сернистые породы; pqch — кварц-хлоритовые породы; sp — спилиты; tqab — туфы кварцевых альбитофиров; d, pd — диабазы, диабазовые порфиры, андезитовые порфиры; dt — диоритовые порфиры; σ — серпентиниты; q — вторичные кварциты; pc — полимиктовые конгломераты и полимиктовые брекчики.

1 — серный колчедан; 2 — меди-ст-цинковый колчедан; 3 — медиистый колчедан; 4 — вкрапленные руды

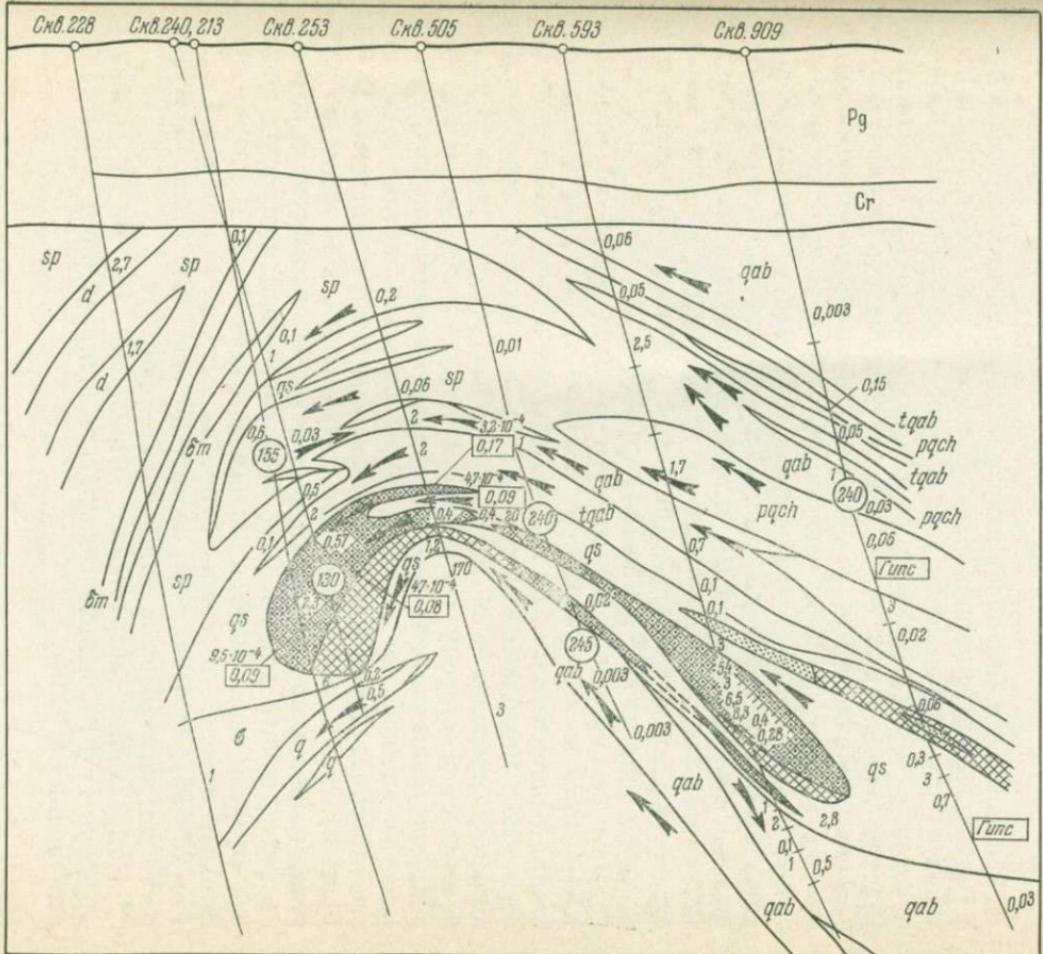
телам, подсеченным в разрезе двумя, тремя и более скважинами. Наиболее отчетливо зональность проявляется в распределении меди, цинка и серебра. Для выявления зональности сопоставлялась степень обогащения рудного тела медью и серебром по сравнению с цинком, а также золотом по сравнению с серебром, т. е. рассматривались отношения: Cu : Zn, Ag : Zn, Au : Ag. Отношения вычислялись из средних содержаний элементов по данному подсечению рудного тела. В отдельных случаях, когда рудное тело в подсечении сложено различными по составу рудами, отношения вычислялись отдельно для серноколчеданных, вкрашенных и массивных медисто-цинковых руд.

Характер изменения соотношений элементов по восстанию и падению различен в различных телах. Отношение Cu : Zn в большинстве случаев растет по восстанию, также по восстанию чаще всего растет отношение Ag : Zn и Au : Ag (фиг. 3—5). Относительное обогащение медью не обязательно сопровождается



Фиг. 4. Султановское месторождение, профиль I-C (по В. С. Сивову с дополнениями автора)

Условные обозначения см. фиг. 3. Контуры рудных тел проведены на основании предположения, что отношение Cu : Zn по восстанию изменяется закономерно, так как это наблюдается в других рудных телах. Нарушение закономерностей в изменении величия Cu : Zn при прежнем построении (показанном пунктиром) свидетельствует о неверной увязке рудных подсечений



Фиг. 5. Султановское месторождение, профиль XXVI-С (по В. С. Сивову с уточнениями автора)

Условные обозначения см. фиг. 3. Стрелками показано направление возрастания величин Cu : Zn вмещающих породах и рудах. В кружках — температура образования сфалерита, определенная по методу Каллеруда

увеличением ее содержания в рудах. Так, например, в профиле V содержание меди по восстанию падает, отношение же Cu : Zn расчет за счет более быстрого падения содержания цинка (табл. 5).

Таблица 5

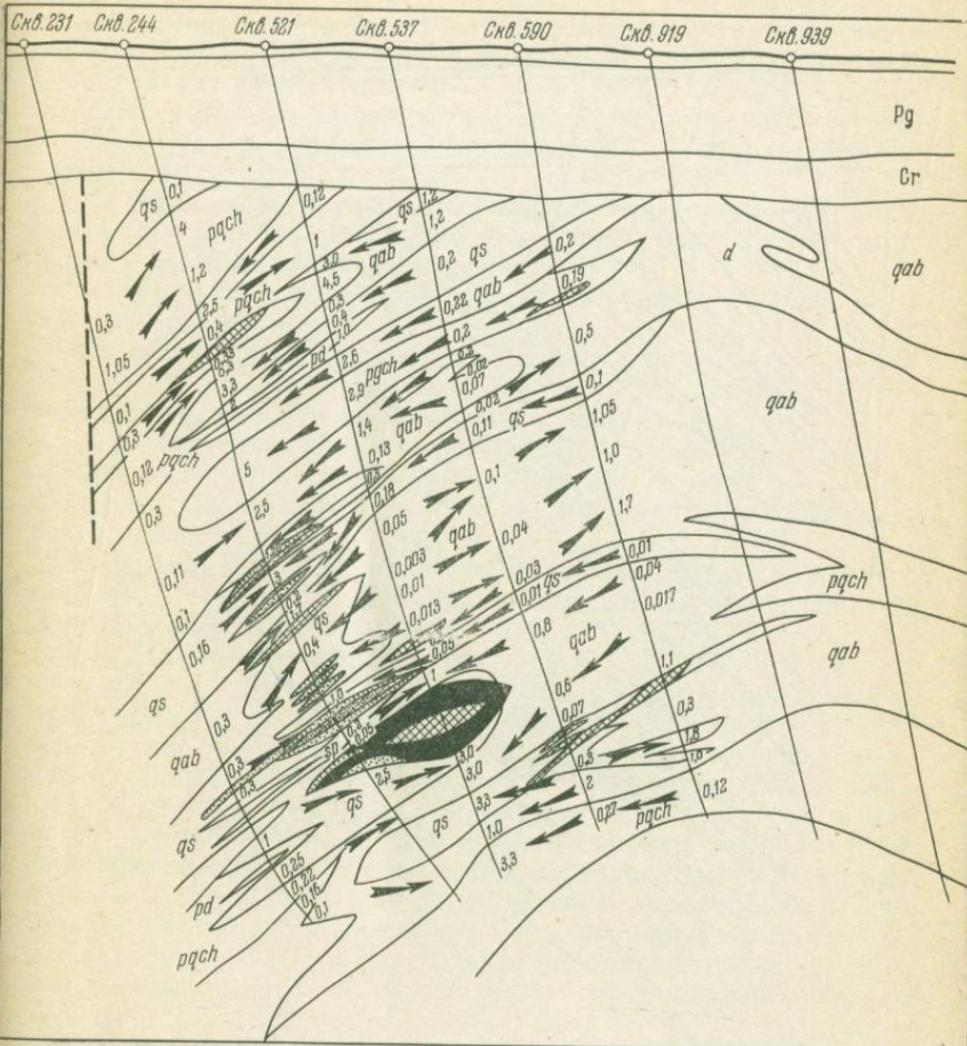
Содержание меди и цинка (в %) в профиле V

Элементы	Скв. 592	Скв. 30 г	Скв. 575
Cu	0,18	0,07	0,08
Zn	0,14	0,05	0,04
Cu : Zn	1,3	1,4	2

Закономерное (плавное) изменение отношений пар элементов с различной миграционной способностью показывает, что в пределах одного рудного тела условия миграции изменились плавно, в связи с чем рудоносные растворы по мере прохождения по участку локализации относительно обогащались элементами с большей подвижностью за счет преимущественного выпадения плохих мигрантов. Направление роста отношения содержания элемента с большей подвижностью к элементу с меньшей подвижностью указывает на направление движения гидротермальных растворов, из которых шло отложение минералов данных элементов. Эта закономерность не изменяется и в случае многостадийного процесса оруденения при условии, что сохраняется прежнее направление движения гидротерм.

При рассмотрении зональности распределения по профилю XXI-C прежде всего бросается в глаза, что направления возрастания отношения Cu : Zn в рудных телах и вмещающих породах совпадают. Величины отношений Cu : Zn в породах колеблются в широких пределах — от 0,003 до 4. Обычно отношение Cu : Zn возрастает в сторону от контакта с рудным телом (скв. 909, 593), что свидетельствует о просачивании растворов из рудного тела во вмещающие породы. Более сложная картина зональности в распределении меди и цинка выявляется по профилю IV-Ю (фиг. 6). Здесь выявляются два направления. Как видно из разреза, возрастание отношений Cu : Zn прослеживается с востока на запад вплоть до скв. 244. Этой скважиной подсечены почти все рудные тела разреза. Залегают рудные тела в кварц-серпентитовых породах, имеющих наиболее высокие отношения Cu : Zn (до 25—33). С запада на восток, до скв. 244, также идет нарастание величин отношений Cu : Zn (фиг. 7).

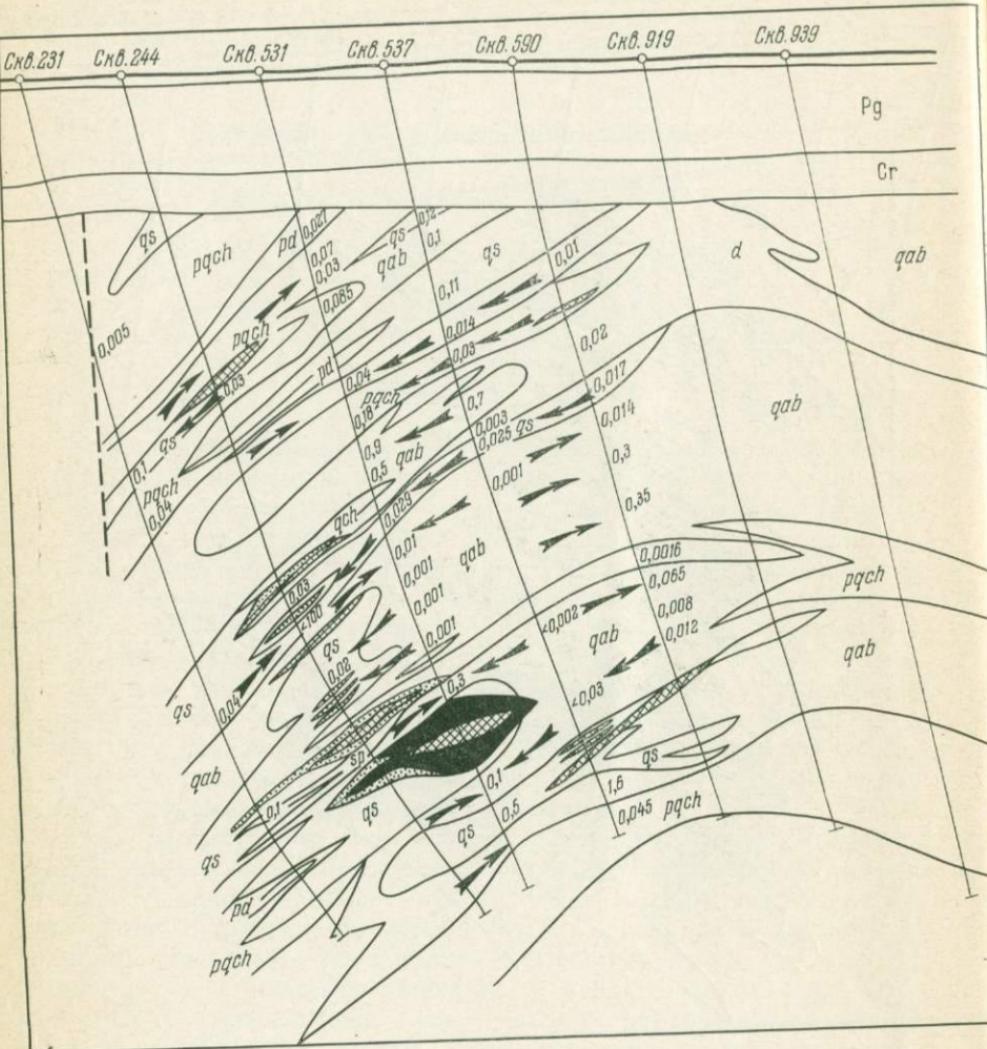
Направления возрастания отношений Pb : Zn в породах профиля IV-Ю в общем совпадают с направлением возрастания отношения Cu : Zn.



Фиг. 6. Отношение Cu : Zn в породах южного профиля Султановского месторождения

Условные обозначения см. фиг. 3. Стрелками показано возрастание отношений Cu : Zn

Наличие зональности состава, проявляющейся в изменении отношений пар элементов с различной миграционной способностью, свидетельствует о направленном движении растворов, из которых шло рудоотложение. Относительная подвижность элементов в ходе становления медноколчеданного оруденения определяется на основании следующих соображений.



Фиг. 7. Отношение Pb : Zn в породах профиля IV-Ю Султановского месторождения

Условные обозначения см. фиг. 3. Стрелками показаны направления возрастания отношений Pb : Zn. Эти направления в общем совпадают с направлением возрастания отношений Cu : Zn, что свидетельствует о совместной миграции меди, свинца и цинка

Геологическое строение Султановского рудного поля свидетельствует о большей глубине эрозионного среза центральной и южной частей месторождения. Об этом свидетельствует и более глубокая метасоматическая проработка пород этой части рудного поля, проявляющаяся в преобладании кварц-серицитовых пород.

На большую температуру метаморфических изменений пород южной и средней частей рудного поля указывает близость контактов с интрузией кварцевых диоритов.

Температура декрепитации кристаллов пирита выше для средней части рудного поля.

Учитывая приведенные факты, можно принять рост отношений  $Pb : Zn$  в породах рудного поля с юга на север как свидетельство большей подвижности свинца (фиг. 8).

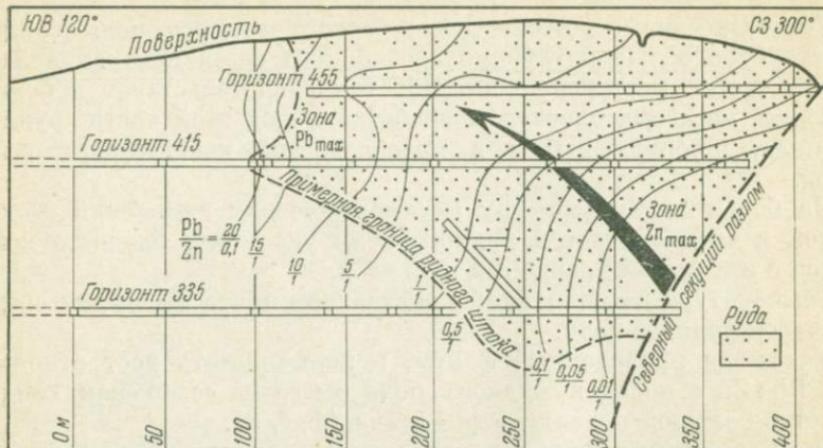
Рост отношения  $Pb : Cu$  также свидетельствует о большей подвижности свинца по сравнению с медью. И наконец, рост отношения  $Cu : Zn$  говорит о большей подвижности меди по сравнению с цинком.

Подтверждение наших представлений мы видим в исследованиях У. Х. Гросса (1960), проведенных на одном из свинцово-цинковых месторождений Гренландии.

У. Х. Гросс установил, что величины отношения  $Pb : Zn$  растут в рудном теле согласно с направлением движения минерализующих растворов. Определение направления движения растворов, из которых происходило отложение руд, путем изучения изменения соотношения элементов-примесей может представлять большой теоретический и практический интерес. Прежде всего этот метод несравненно более доступен, чем методы геологической термометрии и изучения неправильностей нарастания граней кристаллов (Гросс, 1960). Метод в принципе может быть распространен на все типы гидротермальных месторождений. Зональность в распределении микрэлементов выявляется по их соотношениям не только в рудных телах, но и во вмещающих породах.

На фиг. 3—10 стрелками показано возрастание величин отношений  $Cu : Zn$ ,  $Pb : Zn$ , принимаемое за вероятное направление движения гидротермальных растворов. Зональность в распределении элементов прослеживается как по падению, так и по простирианию рудных тел. Поэтому возрастание отношения пары элементов в отдельном профиле будет соответствовать не истинному направлению движения гидротерм, а его проекции на плоскость разреза. То же самое относится и к изображению направления движения гидротермальных растворов в плане.

В том случае, когда в отстроенном, по геологическим соображениям, рудном теле плавный ход изменения отношения нарушается отдельными выбросами или становится незакономерным, мы вправе сделать предположение, что увязка контуров рудного



Фиг. 8. Продольный вертикальный разрез рудника Блайклиппен с изолиниями значений свинцово-цинковых отношений (по У. Х. Гроссу, 1960).

Направление движения минерализующих растворов (показано стрелкой) выявлено путем определения температуры минералообразования по методу растрескивания пузырьков в кварце. Совпадение с этим направлением возрастания отношения  $Pb : Zn$  свидетельствует о большей подвижности свинца по сравнению с цинком

тела проведена неверно. Таким образом, мы получаем геохимический критерий, позволяющий объективно оценить правильность наших построений.

Такой геохимический каротаж может оказаться весьма ценным подспорьем при разведке колчеданных и других месторождений. Примером геохимического каротажа может являться увязка контуров рудных тел в профиле I-C (см. фиг. 4). Здесь пунктиром показана увязка контуров рудных подсечений, проведенная на основании геологических соображений. Если допустить, что это построение правильно, то следует найти объяснение, почему в верхнем теле отношение  $Cu : Zn$  по восстанию сначала падает (от 1,3 до 0,7), а затем плавно возрастает (от 0,7 до 1,3), т. е. представить себе процесс, при котором на участке между скв. 570—210 медь мигрировала хуже цинка, а выше имела место обратная картина. Изменение построения, как показано на фиг. 4, избавляет от необходимости делать такие необоснованные допущения. Такая же корректура должна быть внесена в построение рудных тел в профиле XXVI-C (см. фиг. 5).

Характер изменения отношения  $Cu : Zn$  в седловидном теле показывает, что медная и цинковая минерализация в его восточном и западном крыльях возникла за счет отложения из самостоятельных потоков гидротерм, так как при прежней увязке нужно допустить наличие незакономерной смены условий ру-

доотложения. В восточном крыле отношение Cu : Zn возрастает от 6 до 20. В западном крыле от 0,4—0,5 до 2,3. Полагая, что состав гидротермальных растворов, принимавших участие в формировании рудных тел, был одинаков, можно прогнозировать вероятность продолжения оруденения в восточном крыле антиклинали на глубину. В этой не вскрытой скважинами части рудного тела растворы, первично отлагавшие медь и цинк в соотношении 1 : 2, изменились до состава, дававшего отношения Cu : Zn = 6. Это изменение, по аналогии с другими телами, могло пройти на расстоянии не менее 50 м. Также можно ожидать значительную протяженность рудного тела, подсеченного скв. 570, по падению (Cu : Zn = 60; см. фиг 4).

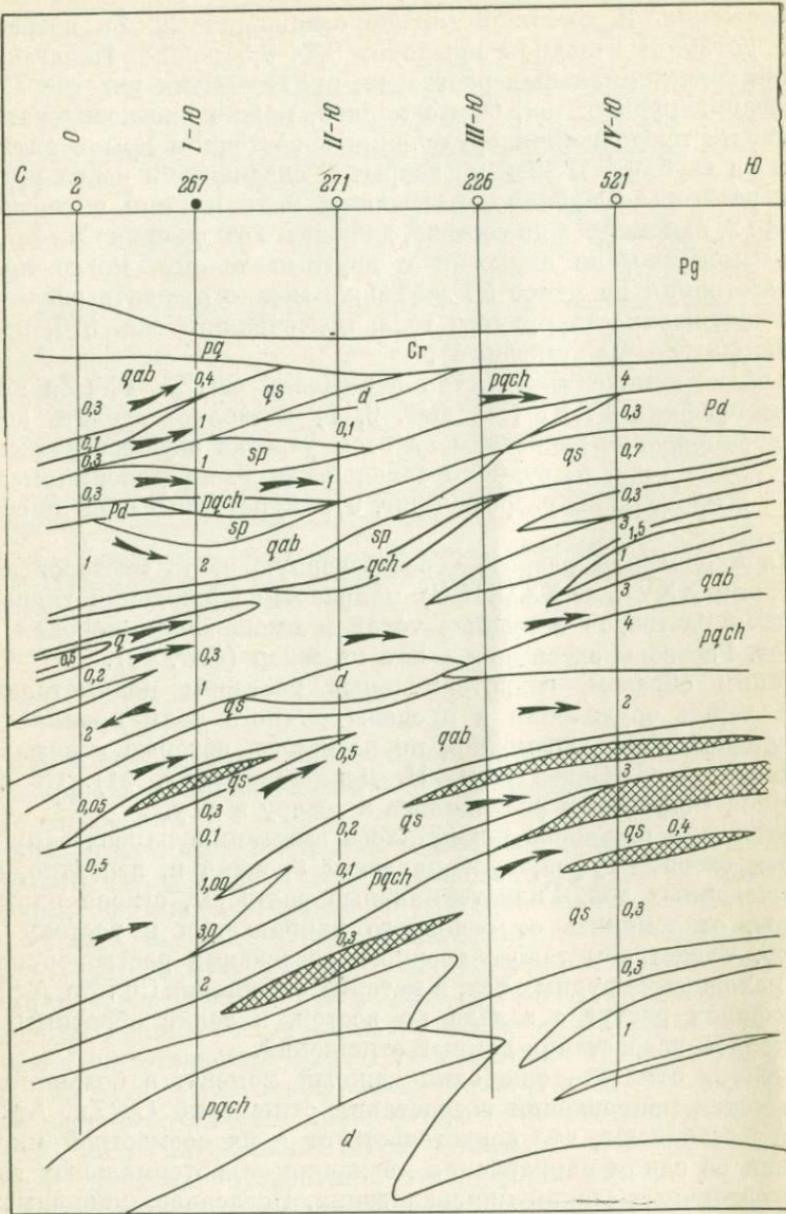
Анализ изменения величин отношений Cu : Zn, Pb : Zn по породам профиля IV-Ю (см. фиг. 6, 7) позволяет сделать вывод, что дренирование гидротерм на этом участке осуществлялось через рудные тела, и, судя по зональности распределения меди и цинка в продольном разрезе (фиг. 9), гидротермы шли с севера на юг.

На продольном разрезе через северную часть месторождения (профили XXV-С — XXVIII-С) направление движения гидротермальных растворов в рудных телах и вмещающих породах совпадает. Растворы здесь шли с юга на север (фиг. 10).

Таким образом, гидротермальные растворы полиметаллической стадии оруденения в пределы рудного поля проникали в его средней части, возможно, по разломам, которые показывают на карте В. С. Сивов и Н. П. Дегтярева (фиг. 11). От этих разломов гидротермы расходились к северу и югу.

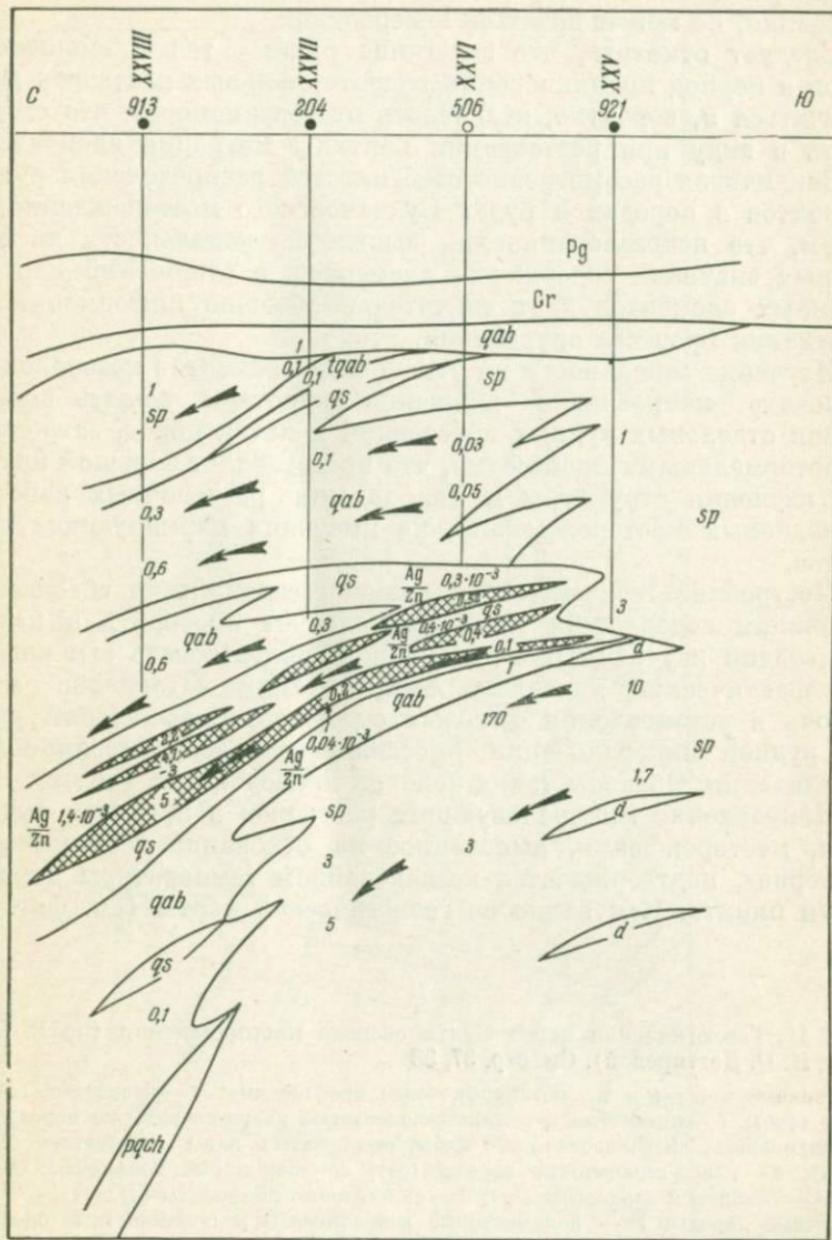
Движение растворов подчинялось залеганию наиболее проницаемых слоев — туфов, вулканических брекчий и, вероятно, серноколчеданных тел. Гидротермальные растворы, огибая плотные породы, отклонялись от основного направления к востоку или западу. Следствием такого веерного растекания растворов является нахождение рудных тел, в которых отношения Cu : Zn, Ag : Zn в профилях растут с запада на восток, и тел с обратным направлением возрастания данных отношений.

Следует отметить еще один важный момент: в большинстве рудных тел направления возрастания отношений Cu : Zn, Ag : Zn, Au : Ag совпадают, что свидетельствует о их совместной миграции или об одном направлении движения гидротермальных растворов различных стадий минерализации. Последнее, по-видимому, ближе к истине. Так, в отдельных рудных телах все же наблюдается противоположное направление возрастания отношений Cu : Zn, Au : Ag, Ag : Zn. Это может произойти, если гидротермальные растворы, в которых шла миграция меди и цинка, двигались в одном направлении (например, с запада на восток), а последующие порции растворов, обогащенные серебром и золотом, двигались в обратном направлении. Смена направления движения



Фиг. 9. Отношение  $\text{Su} : \text{Zn}$  в породах. Меридиональный разрез через южную часть месторождения (профиль 0-Ю)

Условные обозначения см. фиг. 3. Стрелками показано направление возрастания  $\text{Cu} : \text{Zn}$ , что указывает на направление движения гидротермальных растворов по лимитической стадии. Общее направление движения гидротерм в южной части месторождения с севера на юг



Фиг. 10. Отношение Cu:Zn в породах. Меридиональный разрез через северную часть месторождения (профиль XXV—XXVIII)

Условные обозначения см. фиг. 3. Стрелки показывают направление возрастания Cu:Zn в породах, что указывает на направление движения гидротермальных растворов полиметаллической стадии оруденения в северной части Султановского месторождения

гидротерм в толщах пород, находящихся в процессе складкообразования, не может казаться невероятной.

Следует отметить, что залегание рудных тел и вмещающих пород в период проникновения гидротермальных растворов могло отличаться и, вероятно, отличалось от современного, что следует иметь в виду при реставрации картины миграции элементов.

Заканчивая рассмотрение особенностей распределения рудных элементов в породах и рудах Султановского месторождения, отметим, что использование для выявления зональности не абсолютных значений содержания элементов, а отношений пар родственных элементов дает значительно больше информации для понимания процесса оруденения.

Изучение зональности по отношению элементов позволяет восстановить направление движения гидротерм, решать вопросы увязки отдельных рудных подсечений и пачек пород, затронутых гидротермальными процессами, что представляет большой интерес для изучения структуры и направления разведочных работ на колчеданных месторождениях, не имеющих маркирующих горизонтов.

Построение геохимических колонок скважин по абсолютным величинам содержания элементов следует проводить в начальной стадии изучения и в дальнейшем использовать эти колонки как фактический материал. Анализ таких материалов может помочь в установлении фоновых содержаний, выявлении участков рудной минерализации, прослеживании зон рассеянной минерализации. Образцы таких колонок приведены на фиг. 12.

Направление минерализующих растворов в пределах рудного поля, месторождения, выявленное на основании геохимических критериев, подтверждается исследованием температуры декрепитации пирита. Как видно из геологической карты (см. фиг. 11),

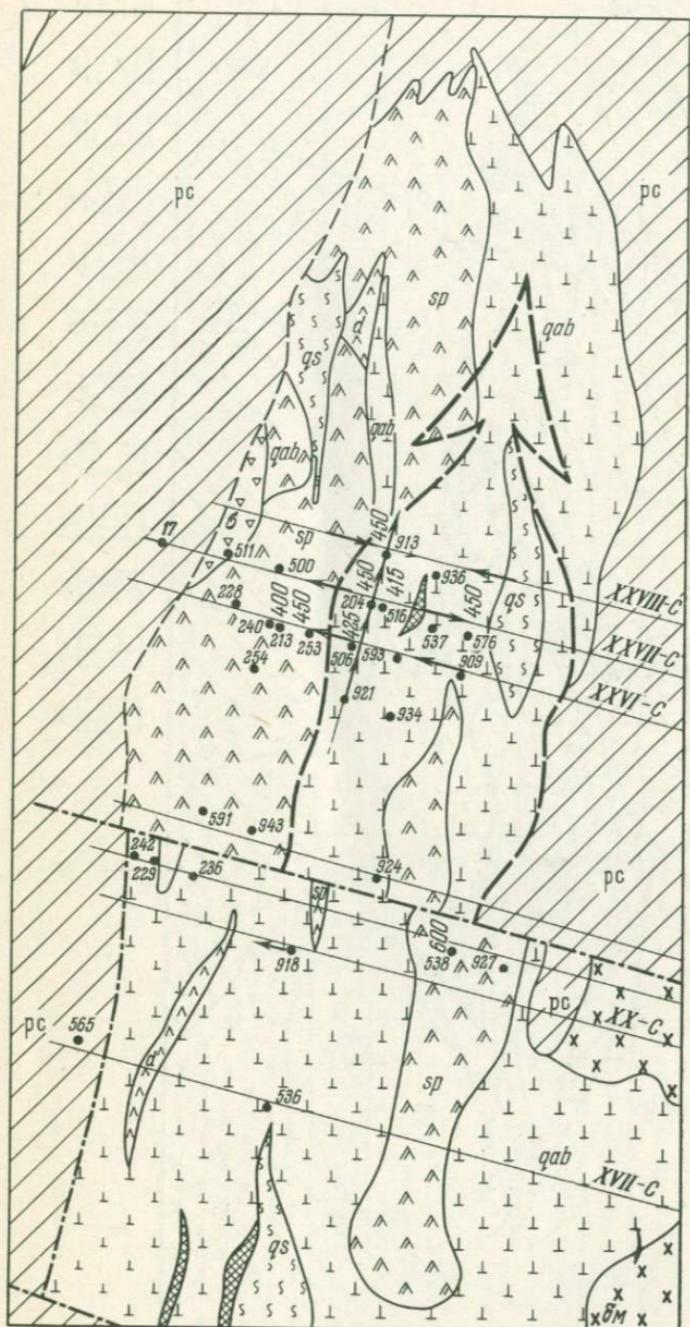
Фиг. 11. Геологическая карта Султановского месторождения (по В. С. Сивову, Н. П. Дегтяревой). См. стр. 37, 38

Эффузивные породы и их метаморфические производные: 1 — кварцевые альбитофиры (*qab*); 2 — пятнистые и пятнисто-полосчатые кварц-хлоритовые породы, хлоритизированные витрокластические туфы, стекловатые лавы и лавовые брекчи (*rqch*); 3 — кварц-серпентитовые породы (*qs*); 4 — диабазовые порфиры, диабазы (*d*); 5 — спилиты и вариолиты (*sp*); 6 — андезитовые порфиры (*d*).

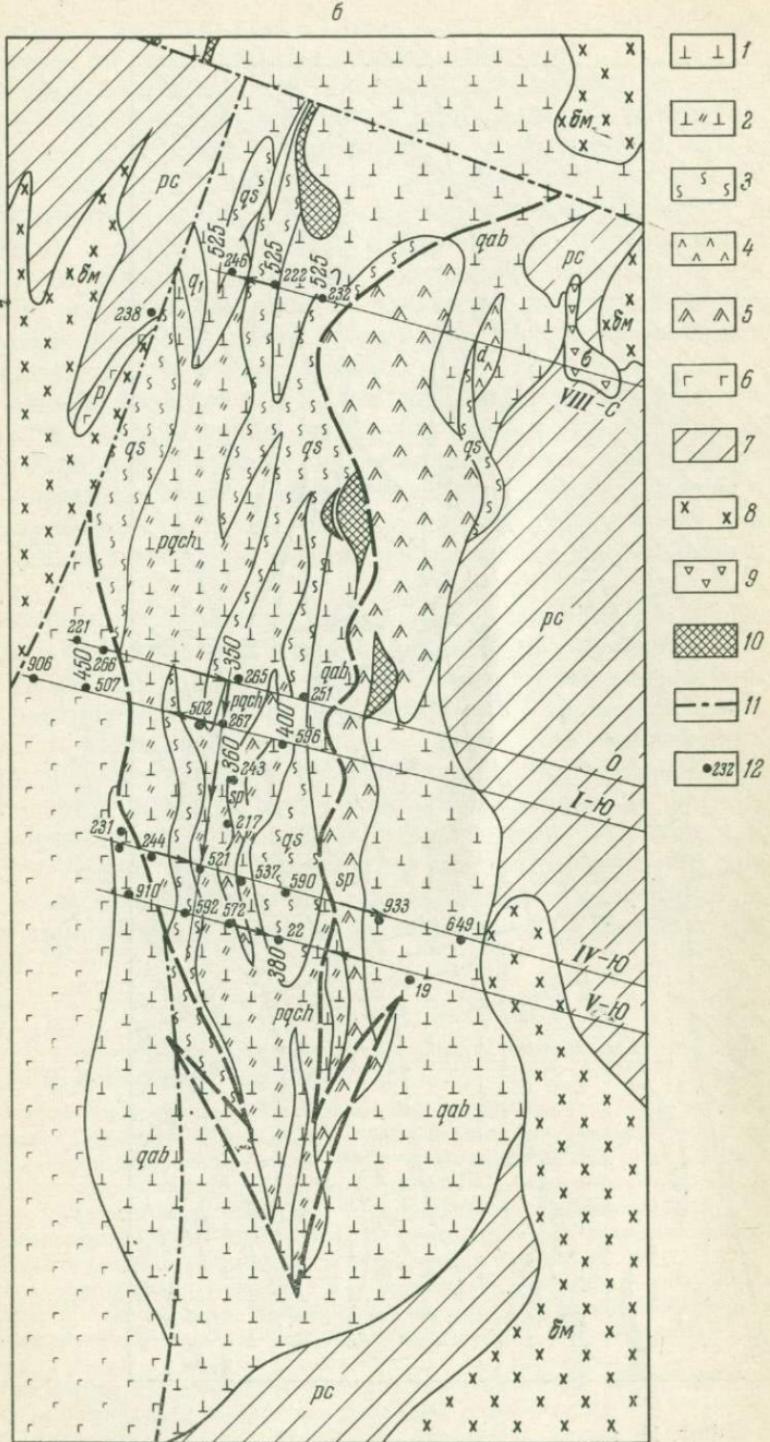
Осадочные породы: 7 — полимиктовые конгломераты и полимиктовые брекчи с обломками осадочных, эффузивных и интрузивных пород (*rc*)

Жильные и интрузивные породы: 8 — диоритовые порфиры (*dt*); 9 — серпентиниты (*σ*). В скобках даны буквенные обозначения пород, показанные на разрезах. 10 — колчеданные тела; 11 — разрывные нарушения; 12 — скважины колонкового бурения.

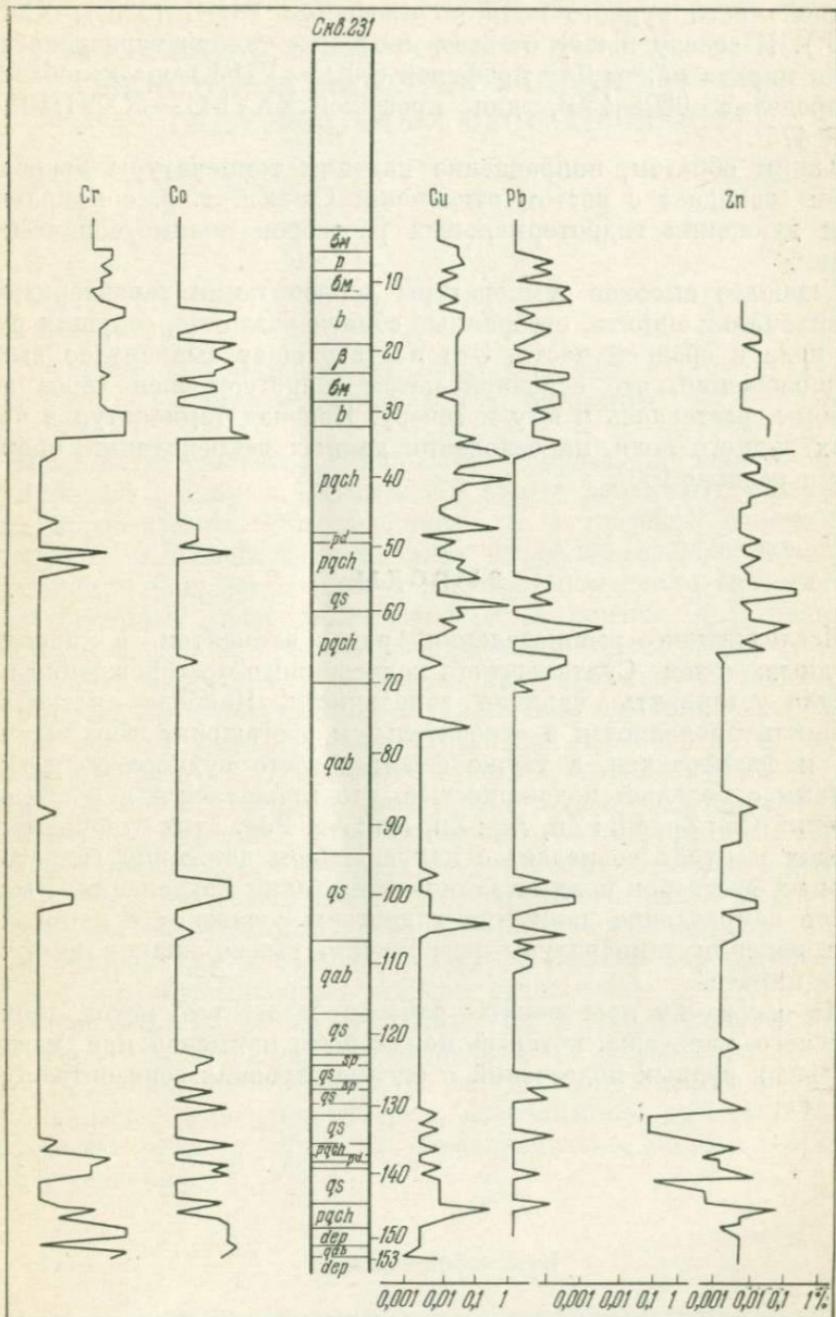
Крупные цифры — температуры декрепитации пирита по отдельным скважинам; стрелки — направления возрастания величины отношения Cu : Zn в рудных телах; большие пунктирные стрелки — общее направление движения гидротермальных растворов



Фиг. 11, а



Фиг. 11, б



Фиг. 12. Геохимическая колонка по скв. 231

Условные обозначения см. фиг. 3

наибольшая температура декрепитации пиритов отмечается для средней части рудного поля по профилям VII-С ( $525^{\circ}$ ), XXI-С ( $600^{\circ}$ ). К северу и югу от этих профилей температура декрепитации пирита ниже. Для профилей О-Ю — VII-Ю она колеблется в пределах  $380$ — $450^{\circ}$ , для профилей XXVI-С — XXVIII-С —  $425$ — $475^{\circ}$ .

Таким образом, направление падения температуры декрепитации совпадает с ростом отношения Cu : Zn, т. е. с направлением движения гидротермальных растворов полиметаллической стадии.

Наиболее высокие температуры декрепитации характеризуют вкрапленники пирита, отобранные вблизи разломов, секущих рудное поле в средней части. Это подтверждает выдвинутое выше предположение, что основной поток гидротерм шел через эти разломы, растекаясь к югу и северу. Переход температур в пределах рудного поля, на основании данных декрепитации, оценивается равным  $150^{\circ}$ .

## ВЫВОДЫ

Исследование распределения ряда элементов в породах и рудных телах Султановского колчеданного месторождения позволило установить наличие зональности. Наиболее четко зональность проявляется в относительном обогащении верхних частей и флангов тел, а также флангов всего рудного поля элементами с большей подвижностью, что проявляется в росте отношений Cu : Zn, Pb : Zn, Ag : Zn, Au : Ag. Рост этих отношений в породах и рудах совпадает с направлением движения гидротермальных растворов полиметаллической стадии оруденения. Выявленное направление движения гидротерм совпадает с направлением падения температуры разрушения газово-жидких включений в пирите.

На основании проведенных работ предлагается метод геохимического каротажа, который может быть применен при увязке отдельных рудных подсечений и оценке глубоких горизонтов рудных тел.

# ИЗУЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ-ИНДИКАТОРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

## КАРБОНАТЫ РУДНЫХ ПОЛЕЙ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Карбонаты относятся к наиболее распространенным в природе минералам, широко развитым в самых различных геологических образованиях. Они возникают и в процессе осадкообразования в непосредственной связи с жизнедеятельностью морских организмов, когда отлагаются огромные толщи известняков, представленных практически чистым кальцитом, и в процессе гипергенеза, для которого характерно накопление магнезита, и в гипогенных процессах, особенно в гидротермальную стадию.

Карбонаты, образующиеся в различных условиях, различаются по составу как основных слагающих их элементов, так и элементов-примесей. Карбонаты, отлагавшиеся из рудных гидротерм и связанных с ними пострудных растворов, отличаются от карбонатов, связанных с региональным метаморфизмом. Разработать методику, позволяющую выявлять эти различия в составе карбонатов, тем более важно, что карбонаты для большинства рудных месторождений гидротермального генезиса являются сквозными минералами и образуют широкие ореолы карбонатизации, во много раз превышающие размеры рудных тел.

На примере изучения карбонатов из пород, вмещающих Султановское колчеданное месторождение, и карбонатов из участков зеленокаменной полосы, не несущих оруденение, была сделана попытка выявить критерии, позволяющие отличать карбонатизацию рудного поля от карбонатизации, не сопровождающей оруденение.

### Состав карбонатов

Макроскопически на месторождении выделяются следующие разновидности карбонатов.

1. Бурый и розовый карбонаты, развивающиеся по спилитам, диабазовым порфиритам, реже по хлоритизированным туфам.

кварцевым альбитофирам и другим кислым породам. Карбонат слагает участки неправильной формы, в нем часто встречаются обломки незамещенных пород. Контакты с этими обломками обычно четкие, подчеркнутые обильной гематитизацией пород.

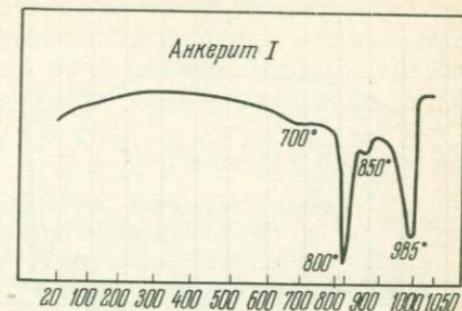
На термограмме бурого карбоната из спилита (обр. С-852) выявляются три эндотермических эффекта при 800, 985 и 850°, что характерно для анкерита. Небольшой эндоэффект при 700°, возможно, вызван примесью брейнерита или магнезита (фиг. 13). Термическое исследование розового карбоната, замещающего туф кварцевого альбитофира, показало, что он представлен доломитом. В карбонате значительна примесь каолина, о чем свидетельствует четкий эндотермический эффект при 150° (фиг. 14).

Изучение химического состава бурого карбоната показывает, что он отличается повышенной магнезиальностью. Содержание  $MgCO_3$  колеблется от 39 до 60%, содержание  $FeCO_3$  от 6 до 27%, что отвечает составу анкерита. Маложелезистые разности по составу приближаются к доломиту. Макроскопически этот карбонат отличается более светлой окраской. Часто он имеет розоватый оттенок, что, возможно, связано с повышенным содержанием марганца (до 1%).

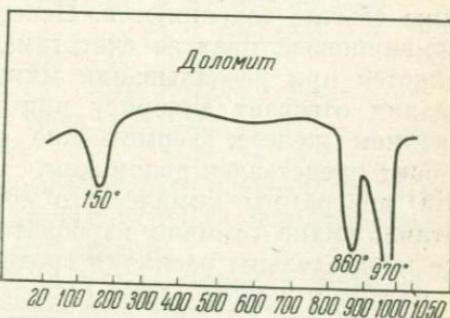
2. Белый карбонат, слагающий прожилки, секущие выделения бурого и розового карбоната. Реже развивается во вмещающих породах, где выполняет трещины. Вмещающие породы, как правило, не замещают, контакты с ними четкие. Белый карбонат по времени выделения относится ко II стадии карбонатизации. По-видимому, частично он развивается за счет переотложения карбоната I стадии — железистого карбоната. Химический состав белого карбоната колеблется от практически чистого кальцита с 81%  $CaCO_3$  и 11%  $MgCO_3$  до анкерита с 45%  $CaCO_3$ , 43%  $MgCO_3$  и 12%  $FeCO_3$ . Термограмма этого карбоната (обр. 521<sup>a</sup>) подтверждает, что мы имеем дело с анкеритом (фиг. 15, 16).

3. Наиболее поздняя стадия карбонатизации проявилась в отложениях карбоната, слагающего налеты и корочки в открытых трещинах. При раскалывании образца корочки эти легко отделяются от стенок трещин. Последнее указывает на характер отложения карбоната из холодных растворов. Практически взаимодействия растворов со стенками трещин, по которым отлагались карбонатные корочки, не было. В отличие от карбонатов ранних стадий налеты и корочки имеют простой состав, в подавляющем большинстве это чистый кальцит (фиг. 17). Исключение составляет карбонат из корочек и налетов на трещинах спилитов (обр. 447<sup>b</sup>), в котором повышенено содержание магния (32%  $MgCO_3$ ). По-видимому, здесь имеет место примесь магнезита.

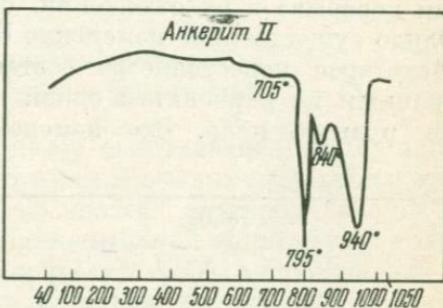
4. Особое место занимает выделение карбонатов в миндалинах эфузивов основного состава — спилитах и диабазовых порфиритах. Миндалины имеют размеры до 10 мм. Сложенены они розовым крупнозернистым карбонатом, по внешнему виду весьма



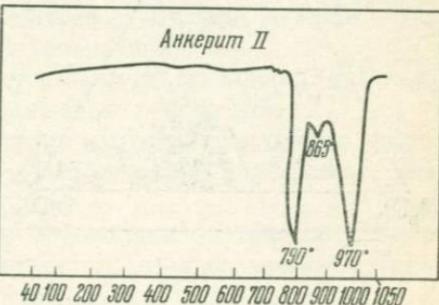
Фиг. 13. Термограмма карбоната (обр. С-852-а), развивающегося по спилитам (I генерация)



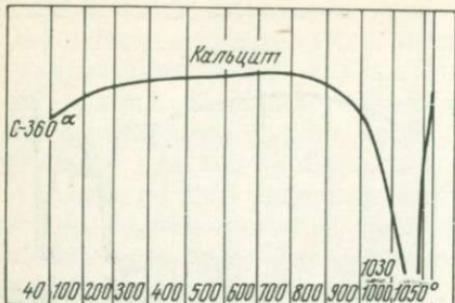
Фиг. 14. Термограмма карбоната (обр. С-836-а), замещающего туф кварцевого альбитофира; температура декрепитации карбоната 350° (I генерация)



Фиг. 15. Термограмма карбоната II генерации (обр. С-421-а)



Фиг. 16. Термограмма карбоната II генерации (обр. С-204)



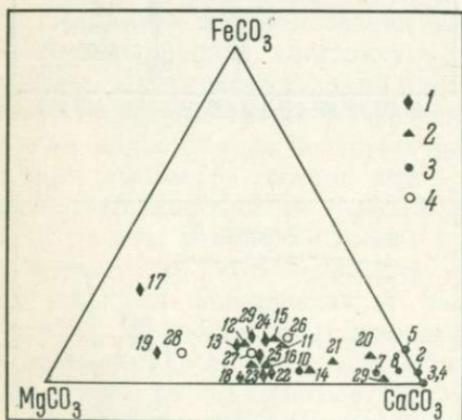
Фиг. 17. Термограмма карбоната III генерации (обр. С-360-а); температура декрепитации 250°

похожим на карбонат I стадии. При раскалывании спилита миндалины обычно сохраняются. Поверхность их имеет черный или темно-вишневый цвет за счет гематита, корочка которого легко отделяется при раскалывании миндалины. По составу карбонат миндалин отвечает анкериту или доломиту с повышенным содержанием железа. Термические определения показывают, что карбонат представлен доломитом.

Из диаграммы химического состава карбонатов (фиг. 18) отчетливо видно отличие карбонатов различных генераций. Еще более показательны различия средних величин содержания кальция, магния и железа (табл. 6).

Как видно из приведенных данных, состав карбоната менялся от одной стадии к другой, что, вероятно, свидетельствует о наличии перерыва в их отложении. За период этого перерыва происходило существенное изменение состава гидротерм.

Некоторое непостоянство состава отмечается и по пробам, отобранным по карбонатам одной стадии, но из различных участков рудного поля. Это изменение могло быть обусловлено



Фиг. 18. Соотношение основных компонентов в карбонатах различных генераций

1 — карбонаты I генерации; 2 — карбонаты II генерации; 3 — карбонаты III генерации; 4 — карбонаты из миндалин

изменением состава гидротерм по мере их продвижения по породам. Установление закономерности в изменениях состава карбонатов в пределах одной стадии представляет наибольший интерес, так как на основании ее может быть установлено направление движения гидротерм.

Таблица 6

Среднее содержание кальция, магния и железа  
в карбонатах разных генераций (в %)

Минерал	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{FeCO}_3$	Количество проб
Карбонат I . . . . .	44	45	11	10
Карбонат из миндалин . . . . .	46	44	10	3
Карбонат II . . . . .	64	30	7	9
Карбонат III . . . . .	90	7	3	7

Наряду с изменением состава основных слагающих карбонат компонентов интересно проследить изменение состава элементов-примесей в карбонатах различных стадий.

Это изучение было проведено с применением методов пламенной фотометрии (количественные определения натрия, калия) и приближенно-количественным спектральным анализом в сочетании с химической подготовкой проб.

Состав элементов-примесей  
в карбонатах различных стадий

Изучено 59 образцов карбонатов спектральным методом и 30 пламенной фотометрией. Спектральный анализ проводился путем испарения навески карбоната из кратера электрода в дуге постоянного тока с определением концентрации элемента по градуировочным графикам. Для установления формы нахождения элемента-примеси в карбонате проводились растворение карбоната в соляной кислоте (1:1) и последующий раздельный анализ остатка после растворения и осадка, полученного осаждением тяжелых металлов сернистым натрием. Натрий и калий определялись в растворе пламенной фотометрией.

В табл. 7 приведены средние величины содержаний некоторых элементов в карбонатах различных генераций.

Рассмотрение данных анализов выявляет наличие ряда закономерностей в составе микроэлементов в карбонатах различных стадий.

1. Более поздние карбонаты обогащены барием по сравнению со стронцием, параллельно отмечается относительное обогащение их калием по сравнению с натрием.

Таблица 7

Среднее содержание элементов в карбонатах разных генераций  
( $n \cdot 10^{-3} \%$ )

Элементы	Генерация				Отношения	Генерация			
	I	II	III	миндалины		I	II	III	миндалины
Ba	760	940	580	490	$\frac{\text{Ba}}{\text{Sr}}$	3,3	4,2	9,0	16
Sr	230	220	60	30					
Ti	48	38	69	85					
V	24	23	19	12					
Cr	13	5,5	5,7	12					
Mn	670	780	570	760					
Fe	7700	6500	1500	4000	$\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$	0,09	0,12	0,38	0,19
Ni	1,3	2,4	1,5	2,3					
Cu	16	14	3,4	35					
Ag	0,02	0,028	0,13	0,014	$\frac{\text{Ag}}{\text{Cu}}$	0,0012	0,002	0,04	0,0004
Bi	12	7,4	3,3	1,3					
Na	15,9	11,6	16	13					
K	15,7	20	40	42	$\frac{\text{K}}{\text{Na}}$	0,99	1,7	2,5	5,6

2. Более поздние карбонаты обогащены серебром и обеднены медью.

3. Ранние стадии карбонатов обогащены висмутом, железом, ванадием, хромом.

4. По сравнению с железом более поздние карбонаты обогащаются марганцем.

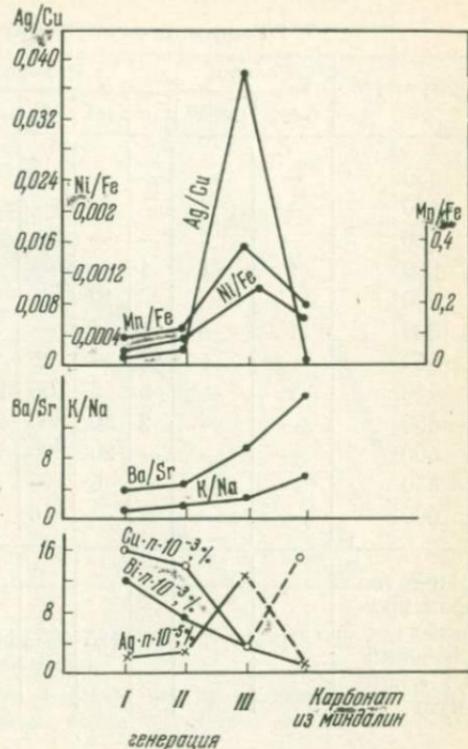
Отмеченные закономерности отчетливо видны на графике (фиг. 19).

Рост отношений Ba : Sr; K : Na; Ag : Cu; Mn : Fe по мере перехода от карбонатов ранних стадий к поздним объясняется накоплением в растворах элементов с меньшими величинами ионного потенциала, т. е. элементов с большей подвижностью (Гинзбург, 1956).

Карбонаты различных стадий разнятся по количеству газовожидких включений и температуре их декрепитации.

Из табл. 8, в которой приведены данные декрепитации карбонатов, видно, что наибольшее количество включений отмечено в карбонате II стадии (до 1853 на 1 г). Температура декрепитации карбонатов этой стадии в пределах 400—500°.

Фиг. 19. Соотношение некоторых элементов-примесей в карбонатах различных генераций



Карбонаты I стадии содержат значительно меньше включений (11—95 на 1 г). Температура декрепитации 350—450°. Более низкая температура декрепитации по сравнению с карбонатами II стадии может быть связана с иным составом включений. Наиболее низкая температура декрепитации отмечена в карбонате III стадии (250°), этот же карбонат характеризуется наименьшим содержанием газово-жидких включений. Между отложением различных стадий карбонатов существовал разрыв во времени, который определил изменение состава растворов и, следовательно, состав выпадавших из них карбонатов. Внутри одной стадии изменение состава растворов происходило постепенно по мере продвижения растворов за счет их взаимодействия с породами и падения температуры. Следуя этому изменению, постепенно изменялся и состав карбонатов. Проследив это изменение, можно восстановить направление и пути движения гидротермальных растворов. Для этого мы можем воспользоваться отмеченными выше закономерностями: 1) относительное обогащение карбонатов, выпадающих из более холодных растворов, элементами с малым ионным потенциалом; 2) обогащение высокотемпературных разностей магнием, железом; 3) более высокое абсолютное содержание примесей в высокотемпературных карбонатах.

Таблица 8

## Температура декрепитации карбонатов

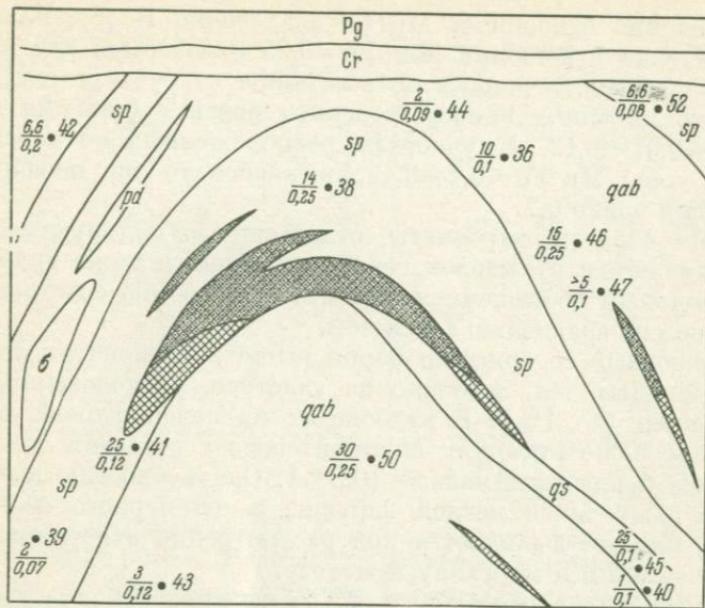
Температура, °С	III стадия		II стадия						I стадия			Mиндалины
	C-360	C-835a	421 <sup>a</sup>	190a	204a	434a	452a	470a	830a	802a	836a	475a
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	1	1	1	—	—	5	—	4	—	—	1	—
250	1	—	—	10	—	12	—	2	—	5	—	4
300	1	—	1	5	—	38	—	6	—	—	1	2
350	—	1	1	—	2	71	—	20	40	—	1	2
400	1	—	5	5	150	153	10	70	41	7	5	2
450	—	—	2	80	800	474	10	80	8	4	3	20
500	—	—	—	20	800	314	3	20	6	—	—	10
550	—	—	—	5	95	36	2	5	—	—	—	10
600	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	4
Количество зафиксиро- ванных включений на 1 г кар- боната	4	7	10	125	1853	1103	26	207	95	19	11	54

Предполагая, что мы имеем дело с растворами, температура которых падала по мере продвижения по породам, можно установить направление их движения и определить место нахождения карбоната относительно оруденения.

Рассмотрим это на примере состава элементов-примесей в карбонатах из пород, вмещающих Султановское колчеданное месторождение.

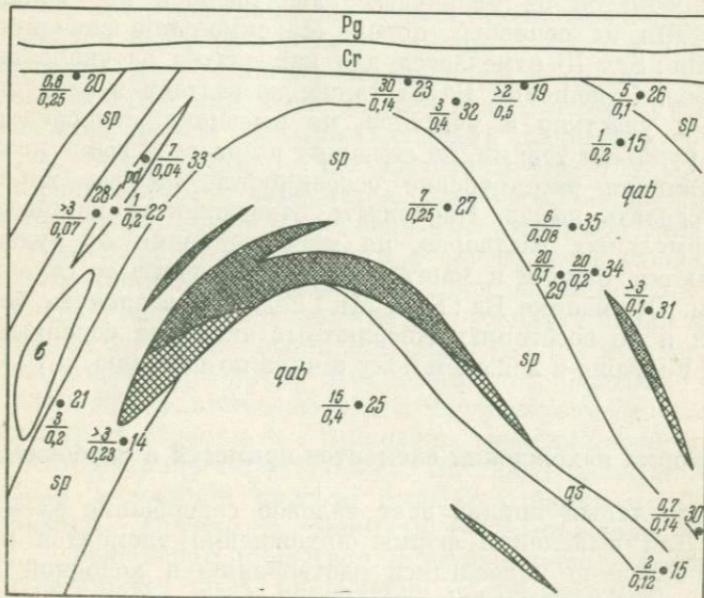
На фиг. 20, 21 представлен схематизированный разрез через Султановское месторождение, на котором вынесены точки, отвечающие положению проб карбонатов относительно рудных тел и номера проб. В числителе дроби показана величина отношения  $Ba : Sr$ , в знаменателе отношение  $Mn : Fe$ .

Изменение состава карбонатов I стадии. На фиг. 20 показано отношение  $Ba : Sr$  и  $Mn : Fe$  в карбонатах I стадии. Здесь видно относительное обогащение барием карбонатов из участков, лежащих вверх по восстанию от рудных тел ( $Ba : Sr = 14, 15, 30$ ). Минимальные значения отношений  $Ba : Sr$  характеризуют карбонаты из участков, лежащих вниз по падению от рудных тел (2,5—1), и в кварцевых альбитофирах из участков, не имеющих прямой связи с оруденением. В карбонатах из спилитов, также не имеющих непосредственной связи с оруденением, отношение  $Ba : Sr = 6,6$ . Такое же отношение характерно для карбоната из перекрывающих рудоносную толщу порфиритов.



Фиг. 20. Схематизированный разрез Султановского месторождения с данными по составу I регенерации карбонатов

Условные обозначения см. фиг. 3. Около точки взятия пробы слева — в знаменателе дроби проставлена величина отношения бария к стронцию, в числителе — отношения железа к марганцу



Фиг. 21. Схематизированный разрез Султановского месторождения с данными по составу II генерации карбонатов

Условные обозначения см. фиг. 20

Изменение отношения Mn:Fe аналогично Ba:Sr, максимальные значения отношения Mn : Fe = 0,25 отмечаются для карбонатов из участков, лежащих по восстанию от рудных тел. В участках, не имеющих непосредственной связи с рудными телами, Mn:Fe = 0,07—0,12. В участках, расположенных по падению от рудных тел, Mn:Fe = 0,1—0,12, в карбонате из порфиритовой толщи оно равно 0,2.

Таким образом, карбонаты, отлагавшиеся над рудными телами, отличаются от карбонатов, отлагающихся ниже рудных тел, относительным обогащением бария по сравнению со стронцием и марганцем по сравнению с железом.

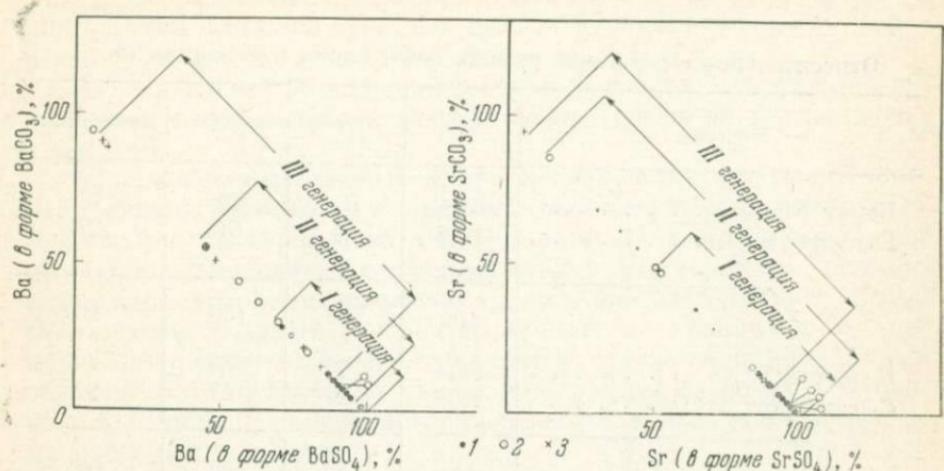
Абсолютные содержания бария выше в карбонатах, лежащих вблизи рудных тел, особенно из участков, расположенных вниз по падению (до 1%). В карбонатах из порфиритовой толщи и из спилитов, не имеющих видимой связи с рудными телами, содержание бария минимально (0,2%). Однако абсолютные значения не дают такой четкой картины закономерного обогащения барием, как это выявляется при рассмотрении отношения Ba:Sr. Это относится и к марганцу и железу.

Изменение состава карбонатов II стадии (см. фиг. 21). Характер отношения Ba:Sr в карбонатах II стадии близок выявленному для карбонатов I стадии. Наибольшее обогащение барием отмечается для карбонатов из участков, лежащих по восстанию от рудных тел ( $Ba:Sr = 7$ — $20$ ). Карбонат из участков, расположенных по падению от рудных тел, характерен отношениями  $Ba : Sr = 0,2$ — $3$ . Отмечается общее обогащение барием карбонатов из кварцевых альбитофириров по сравнению с карбонатами из основных пород. Максимальное значение отношения  $Ba : Sr = 70$  отмечается для карбонатов из кварцевых альбитофириров. Отношение Ba:Sr также возрастает в карбонатах изнерудных участков и участков, не имеющих непосредственной связи с рудными телами, но лежащих по разрезу выше последних.

Заканчивая рассмотрение особенностей состава карбонатов, можно сделать вывод. Карбонаты, отлагавшиеся из пострудных гидротермальных растворов, по мере удаления от рудных тел обогащаются барием и марганцем по сравнению со стронцием и железом. Отношение Ba : Sr и Mn : Fe выше в висячем боку рудных тел и по восстанию. Абсолютные значения содержания Ba, Sr, Mn, Fe выше в лежачем боку и вниз по падению.

### Форма нахождения элементов-примесей в карбонатах

Спектральный анализ дает валовое содержание элементов в пробе. Для выяснения формы нахождения элементов в карбонатах последние подверглись растворению в холодной соляной кислоте концентрации 1:1.



Фиг. 22. Диаграмма соотношения форм нахождения бария ( $\text{BaCO}_3 : \text{BaSO}_4$ ) и стронция ( $\text{SrCO}_3 : \text{SrSO}_4$ ) в карбонатах различных генераций

1 — карбонаты I генерации; 2 — карбонаты II генерации; 3 — карбонаты III генерации

Кислота добавлялась небольшими порциями до тех пор, пока не прекращалось выделение пузырьков газа. Нерастворимый остаток взвешивался и подвергался спектральному анализу. Из раствора сернистым натрием в присутствии аммиака осаждались тяжелые металлы. Осадок взвешивался и также анализировался спектрально. Из остаточного раствора щелочноземельные металлы осаждались фосфорно-кислым аммонием. Осадок анализировался спектрально. Элементы, перешедшие в раствор, входят в решетку карбонатов или в состав минералов, растворимых в соляной кислоте, причем поскольку не было значительного избытка кислоты, можно считать, что растворимость этих минералов близка к растворимости карбонатов. Элементы, обнаруживаемые только в нерастворимом остатке, связаны с решеткой силикатных минералов, загрязняющих карбонат, и других нерастворимых минералов, находящихся в карбонате в виде механической примеси. Рассмотрим вначале нахождение в карбонатах бария и стронция. Высокое содержание обоих элементов (до 1% и даже выше), характеризующее карбонаты, дает основание полагать, что наряду с изоморфной примесью Ba и Sr имеют место собственные бариевые и стронциевые минералы, находящиеся в карбонатах в виде механической примеси. Из таких минералов к нерастворимым в соляной кислоте относятся барит и целестин, к растворимым — витерит и стронцианит. Соотношение количества бария, перешедшего в раствор и оставшегося в нерастворимом остатке, может быть приравнено к соотношению в пробе витерита и барита, а стронция — к соотношению целестина и стронцианита (фиг. 22).

Таблица 9

## Относительное содержание разных форм бария и стронция (в %)

Минерал	I	II	III	Миндалины
Барит $\text{BaSO}_4$ . . . . .	85,4	64	49	73
Витерит $\text{BaCO}_3$ . . . . .	14,6	36	51	27
	100	100	100	100
Целестин $\text{SrSO}_4$ . . . . .	84,4	72	53	78
Стронцианит $\text{SrCO}_3$ . . . . .	15,6	28	47	22
	100	100	100	100
Количество проб . . . . .	11	8	7	3

В табл. 9 приведено относительное содержание бария, находящегося в карбонатах в форме барита и витерита, и стронция в форме стронцианита и целестина.

Солянокислые вытяжки позволяют значительно повысить чувствительность определения ряда элементов. При прямом спектральном анализе в карбонатах в подавляющем большинстве не обнаруживаются свинец и цинк. Проводя растворение навески в

Таблица 10

Содержание свинца и цинка в карбонатах разных генераций ( $n \cdot 10^{-3}$  %)

Элементы	I	II	III	Из миндалин
Свинец в нерастворимом остатке . . . . .	0,03	0,13	0,1	1,1
в растворе . . . . .	0,27	0,25	0,71	0,4
Всего . . . . .	0,3	0,38	0,81	1,5
Цинк в нерастворимом остатке . . . . .	0,31	0,4	1,4	2,1
в растворе . . . . .	13,1	3,6	0,4	3,5
Всего . . . . .	13,4	4,0	1,8	5,6
Zn : Pb в остатке . . . . .	10	3,4	14	1,9
Zn : Pb в растворе . . . . .	49	14	0,57	5,2
Zn : Pb среднее . . . . .	45	10,5	2,3	3,7

1 г и затем осаждая тяжелые металлы сернистым натрием в присутствии аммиака, удается повысить чувствительность определения свинца до  $1 \cdot 10^{-5}\%$  и цинка до  $5 \cdot 10^{-5}\%$ .

На основании 30 химико-спектральных анализов, содержание этих элементов в карбонатах различных генераций представлено в табл. 10.

Из приведенных данных видно неодинаковое поведение цинка и свинца. Свинец отчетливо накапливается в карбонатах III стадии, цинк в карбонатах I и II стадий. Особенно значительно обогащение карбонатов последней стадии растворимым свинцом, содержание которого превышает содержание растворимого цинка. Обогащение позднего карбоната свинцом по сравнению с цинком является, по-видимому, следствием тех же причин, которые обусловили относительное накопление в этих карбонатах бария, калия, серебра, т. е. обусловлено большей подвижностью свинца по сравнению с цинком.

### Сопоставление состава карбонатов из рудного поля месторождения с карбонатами из пород, не несущих оруденение

Выше мы рассмотрели особенности состава карбонатов из пород, слагающих рудное поле колчеданного месторождения. Состав их колеблется в значительных пределах, но все они рождаются между собой определенными чертами, особенно четко выступающими при сравнении их с составом карбонатов из пород, не имеющих видимой связи с оруденением. В качестве таких «нерудных» карбонатов были изучены карбонаты из прожилков в эфузивных породах с различных участков зеленокаменной толщи Среднего Урала, на которых достоверно установлено отсутствие оруденения.

Сопоставление особенностей, характеризующих карбонаты рудных полей и безрудных участков, приведено в табл. 11.

Приведенные критерии могут быть использованы для определения принадлежности карбонатов к рудоносным или безрудным участкам, т. е. установления связи их с гидротермальными рудными и пострудными растворами или с гидротермами, сопровождавшими региональный метаморфизм.

Характер гидротермальной деятельности, сопровождавшей оруденение, оказывается не только на карбонатах, выпадавших из гидротермальных растворов, но также и на первично-осадочных породах — известняках.

В качестве примера приведем сравнение состава мраморизованных известняков из Колпаковского месторождения с мраморизованными известняками и мраморами из нерудоносных участков (табл. 12).

Таблица 11

**Типоморфные особенности карбонатов рудных полей колчеданных месторождений и безрудных участков**

Содержание элемента, %	Рудные поля	Безрудные участки
Марганец . . . . .	0,1—1 и выше	0,0n, редко до 1
Барий . . . . .	0,n—1	0,00n, редко 0,0n
Стронций . . . . .	0,0n—1	0,00n, редко 0,0n
Отношение Ba : Sr . . . . .	2—30	0,1—1
Свинец . . . . .	$n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$	$0—n \cdot 10^{-4}$
Серебро . . . . .	$n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$	Редко $n \cdot 10^{-6}$
Медь . . . . .	$n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$
Висмут . . . . .	0,00n—0,01	Не обн.

**Примечание.** Для карбонатов рудных полей характерно наличие нескольких генераций, ранние сложены анкеритом, поздние — менее железистым карбонатом, доломитом. Карбонат безрудных участков обычно представлен одной генерацией — кальцитом, реже доломитом.

Таблица 12

**Состав мраморизованных известняков (в %)**

Элементы	Колпаковское месторождение	Нерудоносные участки *	Элементы	Колпаковское месторождение	Нерудоносные участки*
Na	0,002	—	Mn	0,22	0,04
K	0,004	0,0018	Cu	0,0011	0,001
Ba	0,0027	0,0012	Zn	0,011	—
Sr	0,015	0,057	—	—	—
Ba : Sr	0,18	0,02	Ag	$6—10^{-5}$	$3—10^{-5}$
Количество проб				9	10

\* Мраморизованные известняки и мраморы из района Б. Лай, окрестностей Свердловска (Абронинский рудник), Полевского завода.

Наиболее характерно резкое возрастание отношения Ba : Sr в известняках, подвергшихся воздействию рудных гидротерм, одновременно возрастает абсолютное содержание бария и падает содержание стронция. В 5 раз выше содержание марганца. Отмечается некоторое повышение содержания серебра, цинка. Из других характерных особенностей известняков рудного поля следует отметить наличие в них многочисленных секущих прожилков карбонатного состава. По своим особенностям эти прожилки аналогичны карбонатным жилкам из пород, вмещающих колчеданные месторождения, характеристика которых дана выше.

## ВЫВОДЫ

Изучение состава карбонатов из рудных полей колчеданных месторождений и сопоставление их с карбонатами из нерудносных участков позволяют установить ряд характерных геохимических особенностей.

Карбонаты рудных полей отличаются повышенным содержанием бария, марганца, железа, меди, свинца, серебра.

Известняки, входящие в составrudовмещающих пород, отличаются от мраморизованных известняков и мраморов, не связанных с оруденением, повышенным содержанием бария, марганца, железа, особенно характерно более высокое отношение Ba:Sr.

В пределах рудных полей карбонаты из участков, расположенных по восстанию рудных тел, относительно обогащены элементами с малыми значениями величин ионного потенциала, вследствие чего в них растут отношения Ba:Sr; K:Na; Mn:Fe; Ag:Cu; Pb:Zn. Карбонаты из участков, лежащих по падению, имеют меньшие значения этих отношений. Этот критерий позволяет установить направление движения гидротермальных растворов, что представляет большой практический интерес для ведения поисковых работ.

### ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ПИРИТАХ И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИРИТОВ ПРИ ПОИСКАХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Пирит является самым распространенным в земной коре сульфидом. В магматических процессах он совместно с сульфидами меди и никеля образует ликвационные месторождения. В контактово-метасоматических месторождениях пирит обильно развит в завершающую процесс стадию. В гидротермальных месторождениях почти всех типов пирит является сквозным минералом, отлагаясь в парагенезисе с самыми различными минералами. В осадочных породах пирит широко распространен совместно с органическими остатками, а также в месторождениях железа, бокситов, марганца. Наряду с нахождением в рудах пирит широко развит в породах, вмещающих месторождения, являясь ведущим рудным минералом так называемых первичных ореолов рассеяния.

Найдение в месторождениях и породах, условия образования которых резко различны, указывает на очень широкий диапазон устойчивости пирита в гипогенных условиях. Рассматривая эту особенность, с точки зрения использования пирита как индикатора оруденения, следует отметить два момента.

1. Повсеместное развитие пирита и широкое рассеяние его во вмещающих породах вокруг сульфидных месторождений облегчает их обнаружение.

2. Способность пирита отлагаться в самых различных условиях дезориентирует направление поисков. Поэтому необходимо найти критерии, которые позволяли бы по комплексу признаков устанавливать, с каким типом оруденения связан пирит.

В такой комплекс признаков могут быть включены: особенности состава элементов-примесей, форма их вхождения в пирит, физические свойства пирита (твердость, кристаллографические особенности, величина термоэлектрического эффекта, температура образования пирита).

Изучению особенностей пиритов из различных месторождений посвящено значительное количество работ. Интересные данные по составу пиритов золоторудных месторождений приводит П. И. Огер (1959). П. И. Огер установил, что в пределах одного рудного поля в составе пиритов обнаруживается специфический комплекс элементов-примесей; этот комплекс не зависит от состава боковых пород, а определяется типом месторождения и температурой его образования. Сравнивая состав пиритов из различных месторождений, П. И. Огер отмечает обогащение пиритов из месторождений жильного типа хромом, молибденом. Пириты из золоторудных месторождений Калифорнии и Мексики обогащены свинцом, цинком, серебром. Кобальт, никель, хром, марганец в них отсутствуют. Пириты золоторудных месторождений золото-кварцевой формации докембрийского возраста характеризуются высоким содержанием хрома, марганца, никеля, кобальта. Свинец, серебро, цинк в них отсутствуют или находятся в очень малых количествах.

Гагеман и Лейбол (Hageman, Leybold, 1954) указывают, что пириты с высоким содержанием кобальта и низким содержанием никеля характерны для высокотемпературных месторождений. На преобладание кобальта над никелем в контактово-метасоматических месторождениях указывает Л. Н. Овчинников. Повышенное содержание марганца (более 1%) для пиритов осадочного происхождения считает характерным Х. Хаберландт (1952). Л. М. Лебедев для пирит-марказитовых конкреций Подмосковья отмечает повышенное содержание никеля, алюминия, цинка, кадмия, свинца, олова. Высокое содержание свинца, кадмия, цинка отмечается в марказитах из Зауралья (коллекция Г. А. Вострокнутова).

Детальное исследование состава пирита из пород, вмещающих сурьмяно-ртутные месторождения, провел В. П. Федорчук. Автор выделяет на месторождении несколько генераций пирита. Пирит из надрудной толщи представлен тонкой вкрапленностью, иногда желваками, конкрециями. Этот пирит, сингенетичный вмещающим породам, характеризуется повышенным содержанием ванадия и молибдена. Пирит из секущих прожилков обогащен сурьмой, мышьяком, цинком, серебром. Эти элементы иногда отмечаются и в сингенетичном пирите, последний в этом случае яв-

ляется осадителем, на котором выделялись тяжелые металлы из рудоносных растворов. В. П. Федорчук дает подробную характеристику состава микроэлементов из пород различного состава. Согласно этим данным, пириты из углистых и углисто-кремнистых сланцев содержат ванадий, молибден, медь. Пириты из угольных пластов обогащены мышьяком. Пириты из карбонатных толщ содержат свинец, цинк, серебро. Эти сведения противоречат данным П. И. Огера, указывающего на отсутствие заметной зависимости состава примесей пирита от состава вмещающих пород, поскольку в данном случае речь идет о сингенетических осадочных пиритах и разница в составе пород указывает на различия в физико-химических условиях возникновения пирита. Что касается наложенного гидротермального пирита, то его состав определяется составом рудоносных растворов и отражает лишь их специфику. Так, пирит из ртутно-сурьмяных месторождений обогащен сурьмой и ртутью, из колчеданных месторождений — свинцом, цинком, кобальтом, медью, мышьяком, иногда серебром, золотом и т. д.

Состав элементов-примесей меняется не только от месторождения к месторождению, но и в пределах одного месторождения. Изменение состава примесей в пирите в зависимости от глубины отмечается в упомянутой выше работе П. И. Огера. По данным В. П. Федорчука, из состава примесей пиритов по мере удаления от контакта с рудной залежью вначале исчезает сурьма, затем цинк, мышьяк, далее всего отмечается ртуть.

Поскольку степень обеднения пиритов примесями с удалением от рудных тел неодинакова для различных элементов, отношение содержания хороших мигрантов к содержанию плохих мигрантов растет в направлении от рудного тела. Это возрастание прослеживается как во вкраепленниках вокруг рудных тел, так и в самих рудных телах, указывая на направление движения гидротермальных рудных растворов (Гросс, 1960).

Если данные по составу элементов-примесей в пиритах из различных месторождений приводятся в литературе достаточно часто, то сведения о форме вхождения этих элементов практически отсутствуют. В большинстве работ авторы ограничиваются умозрительными заключениями, не подтверждаемыми конкретными фактами. Так, П. И. Огер, отмечая большое постоянство в составе малых элементов и равномерность их распределения, склоняется к мысли, что кобальт, никель и марганец в пиритах изоморфны железу. Более конкретные данные приводит Л. М. Лебедев по пирит-марказитовым конкрециям, где он обнаружил галенит, сфалерит, бравоит. Линнеит отмечался в пирите из некоторых сульфидных месторождений, в подавляющем же большинстве пиритов колчеданных месторождений он не обнаружен, несмотря на постоянное присутствие кобальта в тысячных и сотых долях процента.

По данным А. Г. Бетехтина, в структуре пирита кристаллизуются MnS, NiS, CoS, RtS. Эти минералы могут давать с пиритом твердые растворы или изоморфные смеси при достаточно высоких температурах. В низкотемпературных пиритах, особенно в пиритах осадочного генезиса, данные соединения выделяются в виде самостоятельных минералов.

Сложность установления формы нахождения элементов в пирите усугубляется весьма низкими содержаниями примесей, обычно не превышающими сотые доли процента. При таких концентрациях в случае равномерного рассеяния включений размеры включений не превышают долей микрона и в обычных полировках не видны. Неэффективен и рентгеноструктурный анализ. Единственным методом установления формы нахождения примесей в пирите, по-видимому, является фазовый анализ, основанный на различии растворимости пирита и минералов-примесей.

Еще более отрывочные сведения о связи физических свойств пирита с особенностями условий его образования. Зависимость микротвердости от температуры образования пирита отмечает Ю. И. Кралик. По его данным, микротвердость пиритов из осадочных месторождений на 15—50% ниже твердости пиритов гидротермальных месторождений, причем в последних наибольшая твердость отмечается для высокотемпературных. К аналогичным выводам приходит Г. А. Горбатов (1957).

Особенность внутреннего строения пирита — зональность, выявляемая при травлении, принимается С. Н. Ивановым (1955) за характерный признак пиритов колчеданных месторождений.

Значительное число работ посвящено изучению зависимости между условиями образования и габитусом кристаллов пирита. На примере ряда сульфидных месторождений Г. К. Абдулаев (1957; Абдулаев, Гамидов, 1959) делает попытку выявить типоморфные признаки пиритов месторождений разных температур. Для высокотемпературных гидротермальных месторождений Г. К. Абдулаев признает типичными пириты кубического, реже октаэдрического габитуса, для месторождений средних температур наиболее характерны пентагондодекаэдрические кристаллы, а также обилие других простых форм.

Полупроводниковые свойства пиритов и их изменение в зависимости от генезиса минерала рассматривались в работах Г. Ф. Смита (Smith, 1947), Г. А. Горбатова (1957) и др. Исходя из данных этих работ, можно сделать вывод, что в подавляющем большинстве пириты гидротермальных высокотемпературных месторождений характеризуются электронной проводимостью, низкотемпературные и осадочные пириты имеют дырочную проводимость.

Приведенные выше данные далеко не исчерпывают сведений, касающихся связи свойств пирита с его генезисом, однако как в упомянутых, так и других работах, посвященных данному воп-

росу, отсутствует комплексный подход к изучению свойств пиритов. Такое комплексное изучение свойств пирита было проведено нами для ряда колчеданных месторождений и некоторых других типов сульфидных месторождений. В пиритах изучался: состав элементов-примесей, форма вхождения некоторых элементов, полупроводниковые свойства, удельный вес, микротвердость, температура декрепитации. Результаты исследований по отдельным свойствам пирита, показывающим существенные различия для разных типов месторождений, приведены ниже.

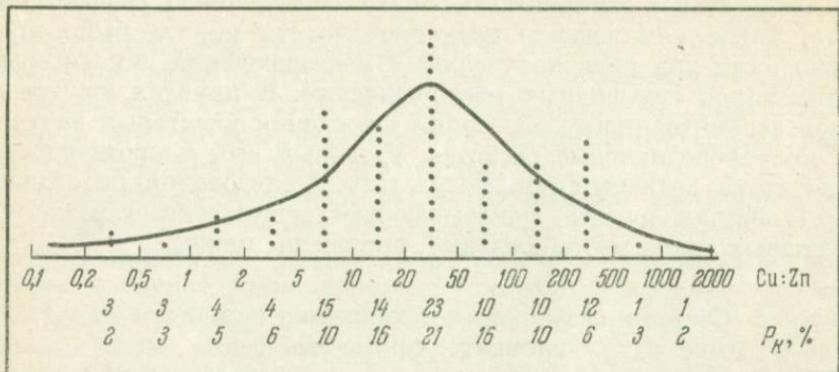
### Состав и особенности нахождения в пиритах элементов-примесей

Всего было изучено более 500 мономинеральных проб пирита, отобранных из ореольной вкрапленности среднеуральских колчеданных месторождений, из кварцевых жил и пород, вмещающих золоторудные месторождения (Саралинское месторождение в Кузнецком Алатау, Березовское на Среднем Урале), некоторых редкometальных месторождений Среднего Урала и пиритов из метаморфических пород западного склона Урала в районах речек Шайтанки и Межевой Утки. Отбор проводился под бинокулярной лупой, в отбираемую фракцию включались кристаллы пирита или обломки кристаллов. Раздельно анализировались кристаллы кубического и пентагонального габитуса и обломки без ясных кристаллографических очертаний. Анализы проводились спектральным путем при испарении навески из канала угольного электрода в дуге переменного тока. Определение концентраций осуществлялось по градуировочным графикам (Прохоров, 1958, 1962).

Рассмотрение свойств пирита по отдельным месторождениям позволяет установить ряд особенностей в распределении элементов-примесей. В пиритах золоторудных месторождений отмечаются наиболее высокие в среднем содержания меди, свинца и серебра, а также кобальта и никеля. Ниже всего содержание меди в пирите из метаморфических пород. Уже на основании этих данных можно сделать предположение о возможности различия пиритов различных генетических типов по комплексу элементов-примесей. Особенно наглядно эта возможность выступает при рассмотрении относительного обогащения пиритов родственными элементами (фиг. 23—32).

Прежде чем перейти к анализу приведенных гистограмм, остановимся на некоторых особенностях их построения.

По оси абсцисс (величины отношения элементов) принят логарифмический масштаб с подразделением каждого порядка концентраций на три дискретных равновеликих отрезка. Для удобства за граничные значения отрезков приняты целые числа: 1, 2 (вместо 2, 15), 5 (вместо 4, 64), 10.

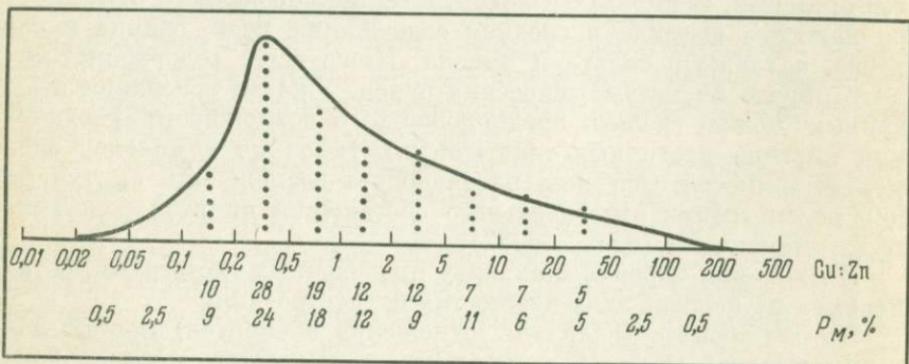


Фиг. 23. Гистограмма распределения величин отношения Cu : Zn в пиритах ореолов рассеяния колчеданных месторождений

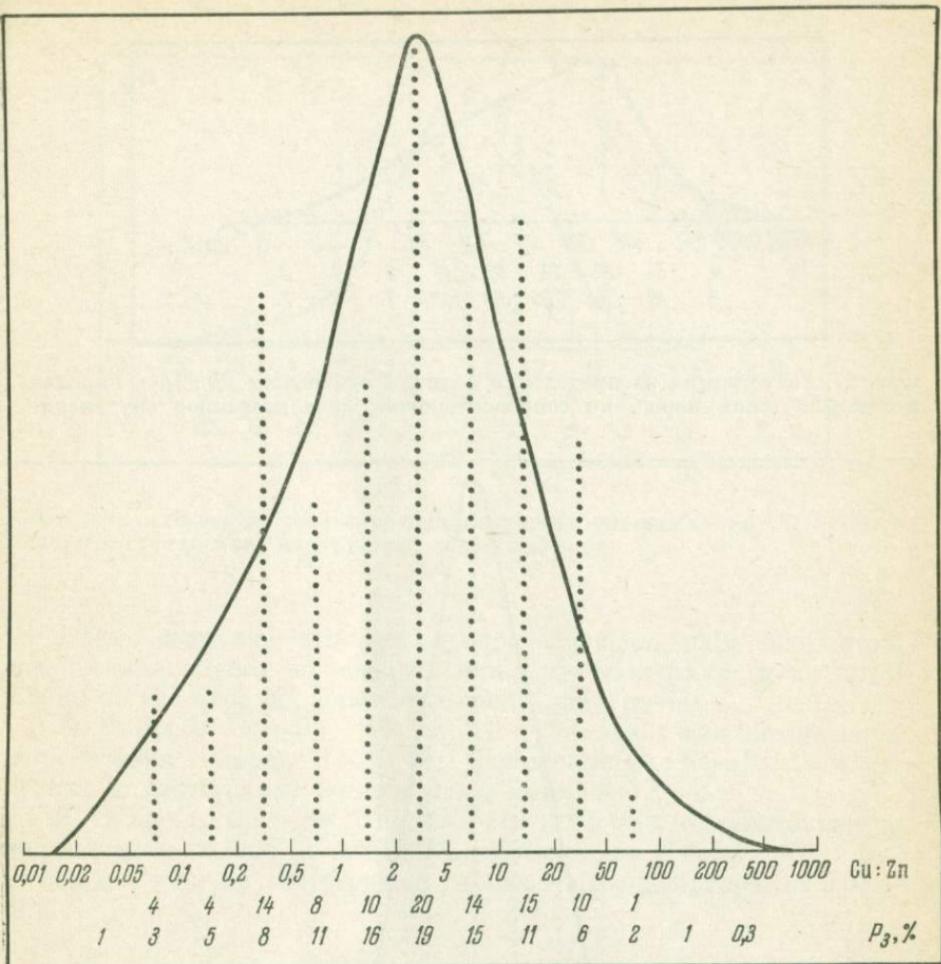
Каждая точка соответствует одному анализу. Верхний ряд цифр — величина отношения Cu : Zn; средний ряд — фактически наблюденные частоты встречаемости отдельных классов (в %); нижний ряд — усредненные при экстраполяции значения частот встречаемости (вероятность встречи  $P_K$ , %) отдельных классов величин отношений Cu : Zn (примечание относится ко всем последующим гистограммам)

Каждая точка на гистограмме соответствует образцу с величиной отношения пары элементов, входящей в данный интервал.

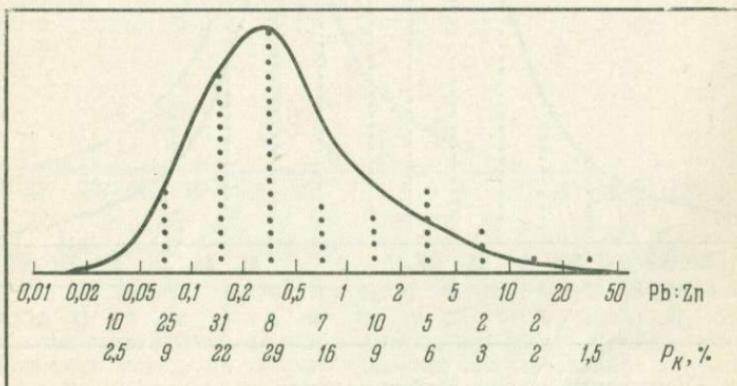
Если отношение пары элементов точно соответствует величине ограничивающего интервала (т. е. равно 1, 2, 5, 10 и т. д.), точка, соответствующая пробе, на гистограмме выставляется в сторону больших значений; так, Cu : Zn = 1 будет помещено в интервал от 1 до 2; Cu : Zn = 5 в интервал 5+10 и т. д.



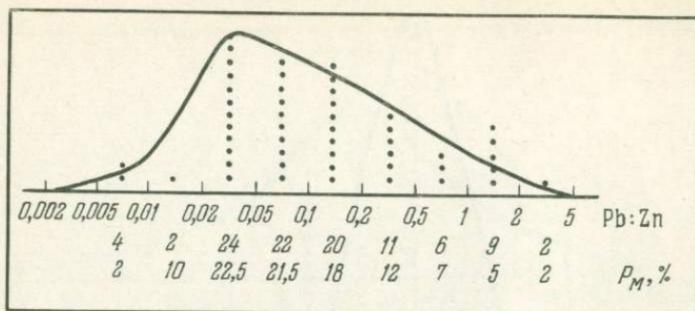
Фиг. 24. Гистограмма распределения величин отношений Cu : Zn в пиритах метаморфических пород, не сопровождающих локализованное оруденение



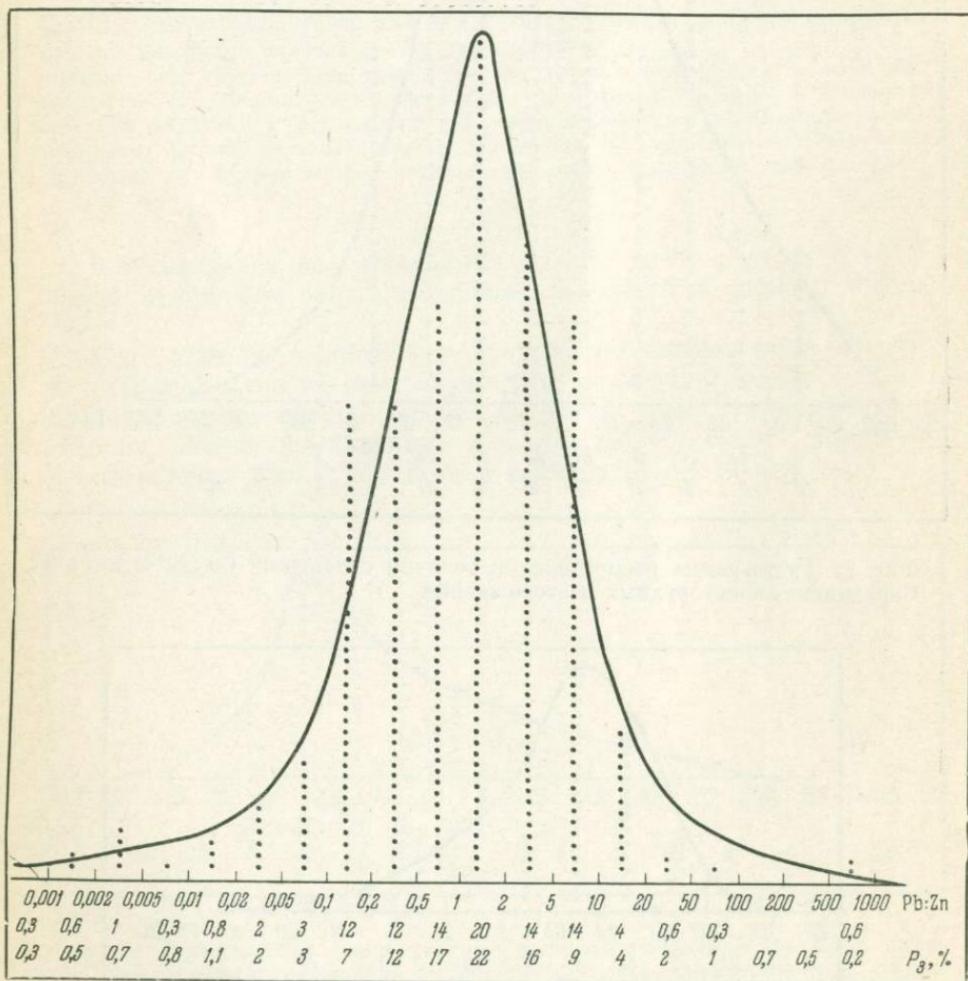
Фиг. 25. Гистограмма распределения величин отношений  $\text{Cu} : \text{Zn}$  в пиритах Саралинских золоторудных месторождений



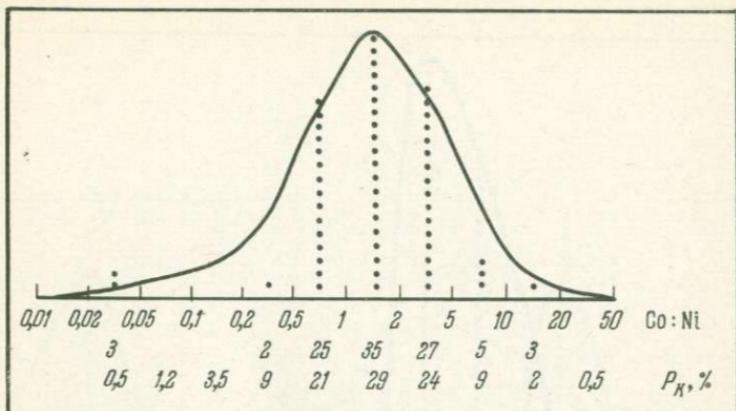
Фиг. 26. Гистограмма распределения величин отношений  $\text{Pb} : \text{Zn}$  в пиритах ореолов рассеяния колчеданных месторождений



Фиг. 27. Гистограмма распределения величин отношения Pb : Zn в пиритах метаморфических пород, не сопровождающих локализованное оруденение



Фиг. 28. Гистограмма распределения величин отношения Pb : Zn в пиритах Саралинских золоторудных месторождений

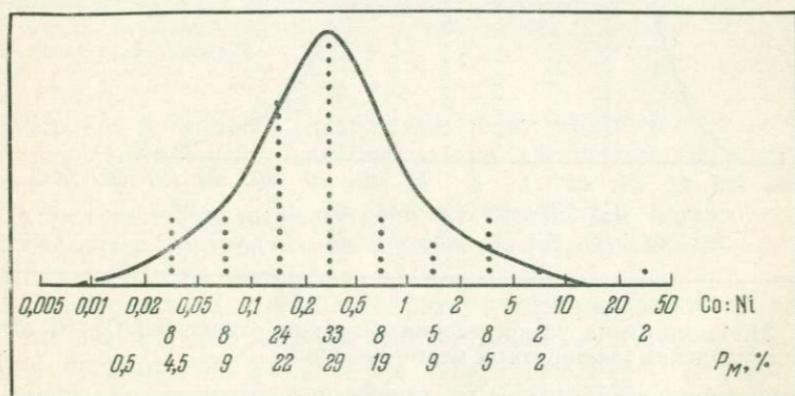


Фиг. 29. Гистограмма распределения величины отношения Co:Ni в пиритах ореолов рассеяния колчеданных месторождений

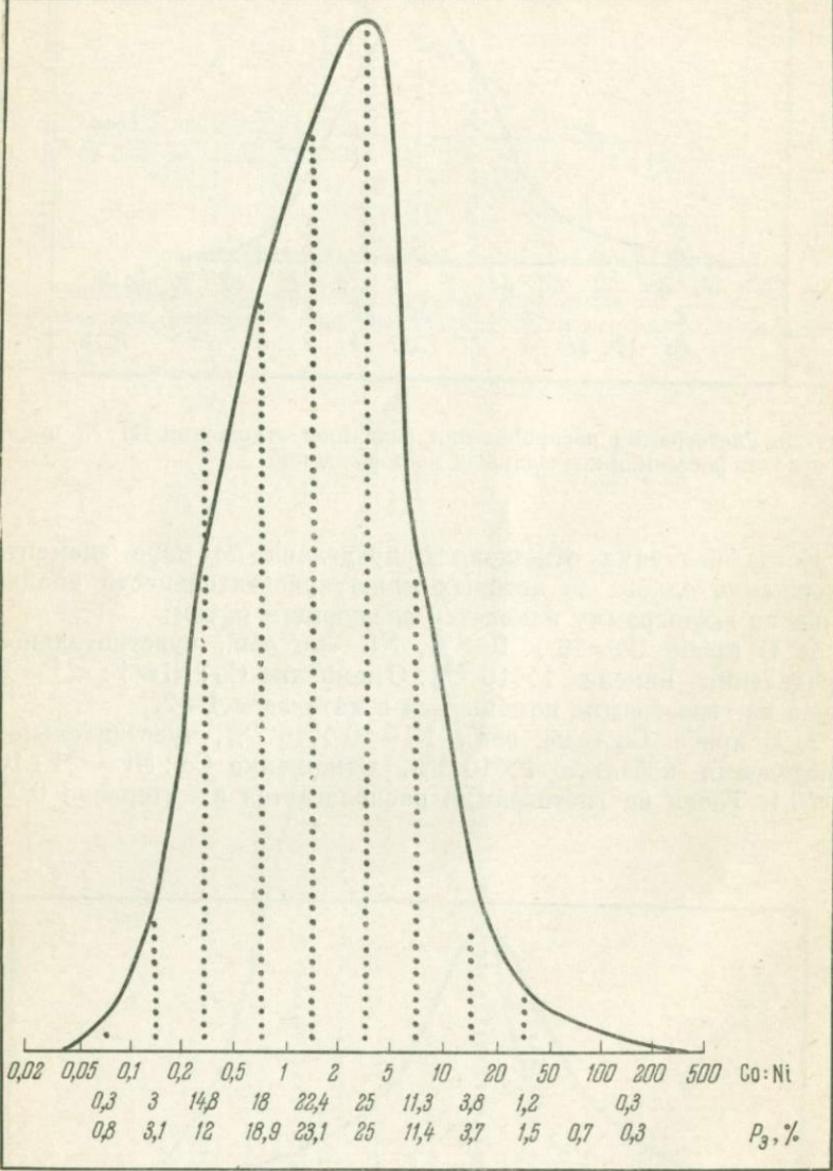
Когда величина отношения определена по паре элементов, содержание одного из которых ниже чувствительности анализа, точки на гистограмму наносятся следующим путем:

1. В пробе  $\text{Co} = 10 \times 10^{-3}\%$ , Ni — не обн., чувствительность определения никеля  $1 \times 10^{-3}\%$ . Отношение  $\text{Co:Ni} = 1 : <1> = 1$ . Точка на гистограмме помещается в интервале 1—2.

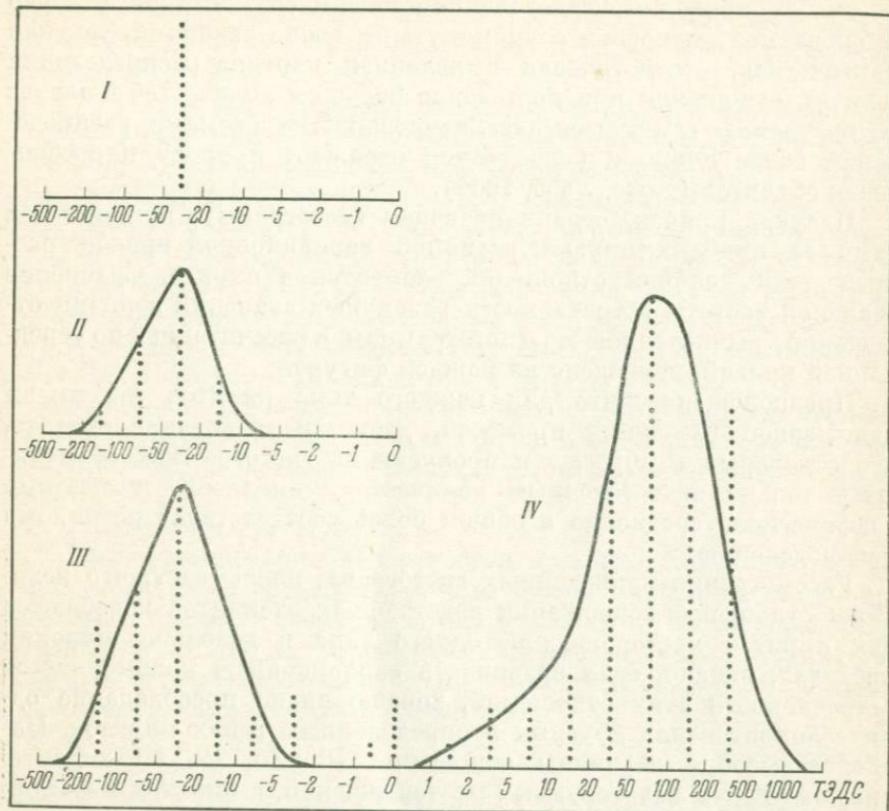
2. В пробе Co — не обн., Ni =  $10 \times 10^{-3}\%$ , чувствительность определения кобальта  $1 \times 10^{-3}\%$ . Отношение  $\text{Co:Ni} = <1 : 10 = <0,1$ . Точка на гистограмме располагается в интервале 0,05—0,1.



Фиг. 30. Гистограмма распределения величины отношения Co:Ni в пиритах метаморфических пород, не сопровождающих локализованное оруденение



Фиг. 31. Гистограмма распределения величины отношения Co:Ni в пиритах Саратинских золоторудных месторождений



Фиг. 32. Гистограммы распределения величин (в мкв/град) темоэлектро-движущих сил (ТЭДС)

*I* — пириты редкометальных месторождений; *II* — пирит рассеянной минерализации из метаморфических пород, не сопровождающий локализованное оруденение; *III* — пирит ореолов рассеяния колчеданных месторождений; *IV* — пирит Саралинских золоторудных месторождений

3. Пробы, в которых содержание обоих элементов ниже чувствительности анализа, для построения гистограмм не используются.

Рассмотрение гистограмм величин отношений пар родственных элементов в пиритах различных месторождений позволяет сделать следующие выводы.

Все гистограммы имеют по одному ясно выраженному пику, особенно четкому для пиритов золоторудных месторождений.

Для большинства гистограмм характерно симметричное или близкое к симметричному строение, что, если принять во внимание логарифмический масштаб гистограмм, свидетельствует о дисперсии величин отношений, близкой к логарифмически нормальней.

Мы не приводим исследования степени соответствия реально наблюдаемой дисперсии с упомянутыми выше законами, так как фактическая, статистически выявленная картина распределения величин отношений при достаточно большом количестве анализов по сравнению с любыми идеализированными схемами распределений более полно и более точно отражает природу и особенности объектов (Хокс, Уэбб, 1964).

Плавная кривая, ограничивающая гистограмму, принимается нами за приближенную к истинной вариационной кривой распределения величин отношений элементов в пирите. Сравнение реальной частоты встречаемости различных значений величин отношений, вычисленной по гистограммам и рассчитанной по усредненной кривой, приведено на каждой фигуре.

Предположение, что для каждого типа пиритов мы имеем один закон рассеяния примесей, дает нам основание считать, что отдельные «выбросы» и пропуски на гистограммах объясняются только недостаточным количеством анализов, и поэтому графическое усреднение в общем более соответствует истинному распределению.

Рассмотрение приведенных гистограмм показывает, что величины отношений содержания родственных элементов колеблются для пиритов месторождений одного типа в довольно широких пределах, однако, если сравнивать вариационные кривые частот встречаемости этих отношений, хорошо видно преобладание одних элементов над другими в определенных типах пиритов. Наиболее высокие величины отношений  $Pb : Zn$ ,  $Co : Ni$  характеризуют пириты золоторудных месторождений, в пиритах метаморфических пород эти отношения самые низкие. Пириты колчеданных месторождений имеют промежуточные значения этих величин. Величины  $Cu : Zn$  наибольшие в пиритах колчеданных месторождений.

Неодинаковая степень обогащения пиритов различных месторождений геохимически родственными элементами позволяет выработать методику объективного отнесения пирита к определенному генетическому типу, что представляет большой интерес для эоценки первичных ореолов рассеяния, при ведении шлиховой съемки, при оценке первичных ореолов рассеяния и т. д.

Сущность предлагаемого метода заключается в следующем. Пирит каждого генетического типа характеризуется определенными соотношениями элементов-примесей, величина этих соотношений может колебаться в определенных пределах, что видно из приведенных на фиг. 23—31 вариационных кривых. Максимумы на вариационных кривых отвечают наиболее характерному, наиболее часто встречающемуся для пиритов данного типа отношению. Большие и меньшие величины отношений встречаются реже.

Частоту встречаемости величин отношений различных пар эле-

ментов можно рассматривать как показатель вероятной принадлежности пирита с определенным отношением к отдельному генетическому типу.

Так, если на основании большого количества анализов установлено, что пирит с величиной отношения  $Cu:Zn > 2 < 5$  встречается: а) среди колчеданных месторождений в 5% случаев, б) среди метаморфических в 7, в) среди золоторудных в 20%, мы можем полагать, что вероятности отнесения пирита с величиной  $Cu:Zn = 1,5$  к данным типам оруденения будут соотноситься как 0,05 : 0,07 : 0,02. Иными словами, частная вероятность отнесения пирита с величиной  $Cu:Zn = 1,5$  к колчеданному типу  $P_K = 0,05$ , к метаморфическому  $P_M = 0,07$  и к золоторудному  $P_3 = 0,02$  (Налимов, 1940; Гнеденко, 1954).

Установив по вариационным кривым вероятности принадлежности к определенным типам оруденения ряда образцов, можно, суммируя частные вероятности, определить общую вероятность.

Рассмотрим два случая.

При суммировании вероятностей по одному признаку при большом количестве образцов в шести пробах пирита из кварц-серicitовых сланцев висячего бока Дегтярского месторождения (в удалении до 250 м) определено содержание меди и цинка. Вероятности отнесения каждой пробы, определенные по величине отношения  $Cu:Zn$ , сведены в табл. 13.

Таблица 13

Содержание меди и цинка в пиритах и вероятности появления таких значений среди золоторудного ( $P_3$ ), колчеданного ( $P_K$ ) и метаморфического ( $P_M$ ) типов

$Cu \cdot 10^{-3}$	$Zn \cdot 10^{-3}$	$Cu:Zn$	$P_3$	$P_K$	$P_M$
300	5	60	0,02	0,16	0,03
20	<1	20	0,06	0,21	0,05*
20	3	7	0,15	0,10	0,11
40	5	8	0,15	0,10	0,11
70	10	7	0,15	0,10	0,11
70	2	35	0,06	0,21	0,05

\* Согласно принятому выше при построении гистограмм правилу, величина  $Cu:Zn > 20$  приравнивается к значению интервала 20–50°.

Сумму частных вероятностей находим как сумму независимых событий по формуле Байеса, принимая априорные вероятности отнесения пирита к каждому типу равными: т. е.  $P_3^i = P_K^i = P_M^i = 0,33$  (Гнеденко, 1954).

Общая вероятность отнесения пирита к золоторудному типу будет равна:

$$A_3 = \frac{0,33 \times P_3^1 \times P_3^2 \times P_3^3 \times P_3^4 \times P_3^5 \times P_3^6}{0,33 \times P_3^1 \times P_3^2 \times P_3^3 \times P_3^4 \times P_3^5 \times P_3^6 + 0,33 \times P_K^1 \times P_K^2 \times \dots \times P_K^6 + 0,33 \times P_M^1 \times \dots},$$

или после сокращения:

$$A_3 = \frac{P_3^1 \times P_3^2 \times \dots \times P_3^6}{P_3^1 \times P_3^2 \dots P_3^6 + P_K^1 \times P_K^2 \times \dots \times P_K^6 + P_M^1 \times P_M^2 \times \dots \times P_M^6}.$$

Подставляя значения  $P$  из табл. 13, определим величину  $A$ :

$$A_3 = \frac{2,4 \times 10^{-6}}{7,15 \times 10^{-5}} = 0,033;$$

$$A_K = \frac{6,9 \times 10^{-5}}{7,15 \times 10^{-5}} = 0,966;$$

$$A_M = \frac{1,0 \times 10^{-7}}{7,15 \times 10^{-5}} = 0,001.$$

Округленно вероятность отнесения данных проб к колчеданному типу  $A_K$  равна 0,97, вероятность, что этот пирит сопровождается золотое оруденение  $A_3$ , равно 0,03, т. е. в 30 раз меньшая, а вероятность отнесения его к метаморфическому типу, не связанному с локализованным оруденением  $A_M$ , составляет всего 0,001.

Очень важно отметить, что если рассматривать вероятности отнесения проб к названным типам оруденения по отдельности, не суммируя, то по крайней мере по четырем из них будут сделаны неверные заключения. Суммирование вероятностей по нескольким пробам позволяет повысить достоверность определения. Достоверность эта будет тем выше, чем большее число проб суммируется. Последнее не всегда доступно, так как количество образцов, подлежащих определению в начальной стадии разведки или поисков, ограничено, а именно в этот период сведения о генетической принадлежности пиритов представляют наибольшую ценность. Для большей полноты использования информации, получаемой нами через анализы, можно рекомендовать суммирование частных вероятностей отнесения пробы к определенным типам месторождений по различным признакам. Так, в нашем случае могут быть использованы отношения: Pb : Zn, Co : Ni, Cu : Zn.

В теории вероятностей формула Байеса применяется для суммирования независимых событий. Использование ее для зависимых величин (в нашем случае содержание свинца в пробе находится в определенной, но не прямой зависимости от содержания меди и цинка) снижает достоверность критерия, но не исключает возможностей применения.

Оценка возможности применения критерия Байеса для уста-

новления принадлежности пиритов к определенному генетическому типу с использованием величин отношений Cu:Zn, Pb:Zn, Co:Ni, проведенная на многочисленных примерах, показала достаточно высокую достоверность.

Ниже приведены примеры применения формулы Байеса для второго случая, когда в распоряжении исследователя имеется ограниченное число проб, принадлежность которых к одному из приведенных ранее типов необходимо определить.

1. Проба 380, Султановское колчеданное месторождение. Содержание элементов-примесей в пирите (в %) : Cu 0,04; Zn 0,001; Pb 0,001; Co 0,001; Ni 0,001.

Отношения элементов в разных типах пирита:

	$P_3$	$P_K$	$P_M$
Cu : Zn = 40	0,06	0,21	0,05
Pb : Zn = 1	0,22	0,09	0,05
Co : Ni = 1	0,23	0,29	0,09

Вероятность отнесения к тому или иному типу:

$$A_3 = \frac{6 \times 22 \times 23}{6 \times 22 \times 23 + 21 \times 9 \times 29 + 5 \times 5 \times 9 \times 10^{-6}} = 0,34;$$

$$A_K = \frac{21 \times 9 \times 29}{6 \times 22 \times 23 + 21 \times 9 \times 29 + 5 \times 5 \times 9} = 0,64;$$

$$A_M = \frac{5 \times 5 \times 9}{6 \times 22 \times 23 + 21 \times 9 \times 29 + 5 \times 5 \times 9} = 0,02.$$

2. Дорудный пирит из вмещающих пород Ридерского колчеданно-полиметаллического месторождения (анализ заимствован из работы Ю. Ю. Воробьева «Геолого-генетические особенности и золотоносность Иртышского полиметаллического месторождения на Алтае», 1963).

Содержание в пирите (в %) : Cu 0,05; Zn 0,4; Pb 0,031; Co 0,034; Ni 0,05.

Отношения элементов в разных типах пирита:

	$P_3$	$P_K$	$P_M$
Cu:Zn=0,12	0,05	0,01	0,09
Pb:Zn=0,08	0,03	0,09	0,22
Co:Ni=0,6	0,19	0,21	0,19

Вероятность отнесения к тому или иному типу:

$$A_3 = \frac{5 \times 3 \times 19}{5 \times 3 \times 19 + 1 \times 9 \times 21 + 9 \times 22 \times 19} = 0,07;$$

$$A_K = \frac{1 \times 9 \times 21}{5 \times 3 \times 19 + 1 \times 9 \times 21 + 9 \times 22 \times 19} = 0,04;$$

$$A_M = \frac{9 \times 22 \times 19}{5 \times 3 \times 19 + 1 \times 9 \times 21 + 9 \times 22 \times 19} = 0,89.$$

3. Мехманинское колчеданное месторождение. В пирите из вмещающих пород содержится (в %): Cu 0,06; Zn < 0,001; Co 0,001; Ni 0,002.

Отношения элементов в разных типах пирита:

	$P_3$	$P_K$	$P_M$
Cu : Zn =	60	0,02	0,16
Co : Ni =	0,5	0,19	0,21

Вероятность отнесения к тому или иному типу:

$$A_3 = \frac{2 \times 19}{2 \times 19 + 16 \times 21 + 21 \times 19} = 0,09;$$

$$A_K = \frac{16 \times 21}{2 \times 19 + 16 \times 21 + 21 \times 19} = 0,81;$$

$$A_M = \frac{21 \times 19}{2 \times 19 + 16 \times 21 + 21 \times 19} = 0,09.$$

4. Четыре пробы пирита из кварцевой жилы Саралинского золоторудного месторождения. В обр. С = 1201 содержится (в %): Cu 0,46; Zn 0,140; Pb 0,3; Ni 0,001; Co 0,002.

Отношения элементов в разных типах пирита:

	$P_3$	$P_K$	$P_M$
Cu : Zn =	3	0,19	0,06
Pb : Zn =	2,5	0,16	0,06
Co : Ni =	0,2	0,12	0,09

В обр. С-1214 содержится (в %): Cu 0,3; Zn 0,125; Pb 0,03; Ni 0,087; Co 0,012.

Отношения элементов в разных типах пирита:

	$P_3$	$P_K$	$P_M$
Cu : Zn =	2,4	0,19	0,06
Pb : Zn =	0,24	0,12	0,29
Co : Ni =	0,14	0,03	0,04

В обр. С-1204 содержится (в %): Cu 0,1; Zn 0,015; Pb 0,03; Ni 0,047; Co 0,022.

Отношения элементов в разных типах пирита:

	$P_3$	$P_K$	$P_M$
Cu : Zn =	6,6	0,15	0,10
Pb : Zn =	2	0,16	0,06
Co : Ni =	0,45	0,12	0,09

В обр. С-1204<sup>a</sup> содержится (в %): Cu 0,05; Zn < 0,001; Pb 0,015; Ni 0,017; Co 0,04.

## Отношения элементов в разных типах пирита:

	$P_3$	$P_K$	$P_M$
$Cu : Zn = > 50$	0,03	0,16	0,03
$Pb : Zn = > 15$	0,04	0,02	0,01
$Co : Ni = 2,3$	0,25	0,24	0,05

Как видно из приведенных данных, вероятности отнесения пиритов по отдельным признакам к золоторудному типу далеко не всегда превышают соответствующие вероятности отнесения этих пиритов к другим типам оруденения, однако суммирование всех частных вероятностей приводит к совершенно однозначному решению:  $A_3=0,962$ ;  $A_K=0,034$ ;  $A_M=0,004$ .

Приведенные примеры установления вероятной принадлежности пиритов к определенному генетическому типу достаточно наглядно свидетельствуют о возможностях метода, которые могут быть еще более расширены с расширением круга используемых параметров. Принципиально для определения принадлежности минерала могут быть использованы любые отличающие минерал свойства, находящие выражения в конкретной числовом характеристике: удельный вес, электропроводность, термоэлектрические свойства, содержание элементов-примесей и т. д. (см. фиг. 23—31).

## Термоэлектрические свойства пирита

Впервые на возможности использования полупроводниковых свойств минералов для их диагностики обратил внимание С. И. Голосов (1939). Позднее Смит (Smith, 1947) высказал предположение о наличии зависимости между температурой образования пирита и величиной термоэлектродвижущей силы. На основании этого экспериментально не проверенного предположения Смит составил шкалу величин ТЭДС, отвечающую температуре образования пирита в интервале 125—500°. Согласно этой шкале, низкотемпературные пириты имеют большое положительное значение ТЭДС, высокотемпературные — большое отрицательное. Пириты среднетемпературные (350—400°) имеют близкие к нулю значения ТЭДС.

Смит оценивал точность определения в пределах  $\pm 20^\circ$  для низкотемпературных пиритов и  $\pm 60^\circ$  для высокотемпературных.

Более осторожно к решению данного вопроса, но в принципе разделяя взгляды Смита на природу ТЭДС, подходит Г. А. Горбатов (1957). Исследуя величины термоэлектрических сил пиритов и галенита из месторождений, образованных при разных температурах, Г. А. Горбатов приходит к выводу, что величина ТЭДС минерала зависит не от наличия элементов-примесей (до 1%), а только от температуры образования минерала и структуры (блочности) кристалла.

На отсутствие прямой зависимости между температурой кристаллизации и термоэлектрическим эффектом указывает Сузуки (Susuki, Terio, 1963). Вместе с тем он отмечает, что характер термоэлектрических свойств (тип проводимости) определяется условиями кристаллизации и рекристаллизации пирита.

О невозможности использовать термоэлектрические свойства пирита для определения температуры его кристаллизации пишет Такенака Шанго (Takenaka Shango). Также отрицает возможность различать высокотемпературные и низкотемпературные пириты по величине ТЭДС Гилфилан (Gilfilan, 1963).

Отсутствие единого мнения по данному вопросу побудило нас провести экспериментальную работу, целью которой было выяснить причину, определяющую возникновение электронной и дырочной проводимости, влияние температуры на тип проводимости и величину термоэлектрического эффекта.

Ниже излагаются некоторые данные по результатам исследования. Более подробные сведения о проведенных экспериментах приведены в методическом разделе.

Синтез пирита осуществлялся в токе сухого сероводорода при температуре 400—450°. Исходное соединение железа FeO смешивалось с NH<sub>4</sub>Cl в пропорции 3 : 1, время синтеза 4 час. Полученный пирит отмывался водой от непрореагировавшей окиси железа. Синтезированный пирит представляет собой мелкий кристаллический порошок латунно-желтого цвета с размерами зерен 0,1—0,5 мм. Зерна кубического габитуса, реже сростки кубических кристаллов.

Зависимость термоэлектрических свойств от элементов-примесей иллюстрируется табл. 14.

Таблица 14

Зависимость термоэлектрических свойств  
от элементов-примесей при температуре  
400—500° С

Примеси, введенные в шихту	Примеси в пирите, %	Тип проводимости
—	Следы Cu, Pb 0,03 V, 0,03 Ni, 0,01 Cu	P (+)
—		n (-)
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1 La	-36 мкв/г
TlCl	1 Tl	+10 мкв/г
AgNO <sub>3</sub>	1 Ag	+ 5 мкв/г

Изменение температуры синтеза в пределах от 200 до 800° не изменило характера дырочной проводимости в пирите, синтезированном с примесью серебра, и, наоборот, в пирите, синте-

зированном с примесью лантана и ванадия, при любых температурах получалась электронная проводимость. Таким образом, устанавливается, что характер проводимости зависит от валентности замещающих железо примесей (Карякин и др., 1963).

Собственная проводимость пирита (проводимость пирита без примесей) дырочная, изменение ее на электронную возможно только при условии замены части ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ионами с большей валентностью. Вхождение в решетку пирита двухвалентных элементов не меняет собственной дырочной проводимости минерала, одновалентные элементы увеличивают дырочную ( $P$ ) проводимость.

Поскольку возможности изоморфного вхождения среди прочих факторов определяются и температурой, увеличиваясь с ее ростом, то естественно ожидать нахождение пиритов с дырочной проводимостью в низкотемпературных, а с электронной — в высокотемпературных месторождениях. Следует подчеркнуть, что определяют полупроводниковые свойства только элементы, входящие в решетку минерала в виде изоморфной примеси. Элементы-примеси, находящиеся во включениях чужеродных минералов, на характер термоэлектрических свойств не влияют (Войткевич и др., 1965).

В свете сказанного понятна дырочная проводимость осадочных пирита и марказита и электронная проводимость пиритов контактово-метасоматических месторождений, пиритов ореолов рассеяния колчеданных месторождений, пиритов из метаморфических пород.

Несколько неожиданным явилось установление дырочной проводимости пиритов Березовского и Саралинского золоторудных месторождений. Исключительное постоянство полупроводниковых свойств пиритов Саралинского месторождения (см. фиг. 32) позволяет полагать, что данный признак может быть с успехом использован для диагностики пиритов золото-кварцевых жил и отличия их от других типов.

Различить между собой пириты ореолов рассеяния колчеданных месторождений, скарновых, редкометальных месторождений и пириты метаморфических пород, не несущих локализованного оруденения, на основании изучения термоэлектрического эффекта не удается.

### Декрепитационные особенности пиритов

При определении температуры декрепитации необходимо учитывать возможности искажения результатов при температурах нагрева выше  $400^\circ$ , связанных с загоранием пирита. Для исключения этих помех нагревание проводилось в атмосфере североводорода, что позволило расширить достоверный диапазон

Таблица 15

## Декрепитация пиритов из ореолов рассеяния колчеданных месторождений

№ пробы	Температура, ° С		Месторождение
	декрепитации	образования	
П-200 4/9	300—400	120—220±20	Прохоровское, редкометальное Березовское, золоторудное
	350—450	170—270±20	
К о л ч е д а н н ы е			
K-46	300—500	120—320±20	Зюзельское
K-43	450—500	270—320±20	»
C-353	300—600	120—420±20	Султановское
C-155	400—500	220—320±20	»
M-2	500—550	320—370±20	»
C-149	400—500	220—320±20	»
C-559	400—500	220—320±20	»
C-723	300—450	120—270±20	»
C-857	400—500	220—320±20	»
K-198	350—450	170—270±20	Дегтярское
4-375	400—550	220—375±20	Карабашское
K-347	550—650	370—470±20	Карабаш, Ворошиловское
M-1	350—450	170—270±20	Молодежное
33/10	550—600	370—420±20	Шайтанка
53	500—550	320—370±20	»
32/34	500	320±20	»
C-370	Не декрепитирует		Саралинское, золоторудное
И-350	То же		Жила Ивановская, золоторудная
K-270	»		Жила Каскадная, золоторудная
4374	»		Султановское, массивный колчедан
4383	»		Султановское, колломорфный серный колчедан
4238	»		Массивный серный колчедан
4262	»		То же

температур до 680—700°. Более подробное описание методики работы приведено в разделе «Методика декрепитации».

О различиях в температуре декрепитации пиритов различных месторождений можно судить на основании данных табл. 15.

Как видно, самые низкие значения температур (300—450°) характеризуют пириты золоторудных и редкометальных месторождений. Декрепитация пиритов из ореолов рассеяния колчеданных месторождений лежит в широких пределах — от 300 до 600°.

Метаморфические пириты декрепитируют в диапазоне температур 500–600°.

Таким образом, судя по приведенным данным, мы не можем уверенно отличать пириты из ореолов рассеяния колчеданных месторождений от метаморфических пиритов, не связанных с локализованным оруденением. Пириты, слагающие массивные руды колчеданных месторождений, и некоторые пириты золоторудных месторождений не декрепитируют, что указывает на их образование при температурах, более низких, чем наложенный метаморфизм.

### Форма нахождения элементов-примесей в пирите

Установление формы нахождения элементов-примесей в пирите осложняется весьма малыми концентрациями примесей. При изоморфном вхождении в решетку в концентрациях сотые и тысячные доли процента примеси не вызывают заметной деформации решетки минерала, улавливаемой рентгеноструктурным анализом. Отличить изоморфное вхождение от механической примеси можно лишь при проведении фазового анализа. Простейшим приемом является частичное растворение пробы.

Согласно геоэнергетической теории А. Е. Ферсмана, изоморфный захват иона происходит в том случае, если это энергетически выгодно, т. е. если связи, возникающие в кристалле между захваченным ионом и окружающими ионами, более прочны, чем между ионами минерала-хозяина.

#### Таблица

№ пробы	$\frac{\text{Pb}_{\text{раств.}}}{\text{Pb}_{\text{нераст.}}}$	Месторождение	№ пробы	$\frac{\text{Pb}_{\text{раств.}}}{\text{Pb}_{\text{нераст.}}}$	Месторождение
К о л ч е д а н н ы е			М е т а м о р ф и чес к ие		
K-43	1,2	Зюзельское	40/5	0,13	Шайтанка
K-198	1,3	Дегтярское	61	0,7	"
K-403	3,0	Карабашкое	44	0,8	"
K-419	1,2	"	6/1A	0,42	"
K-517	1	Калата			
C-727	1	Султановское			
Р е д к о м е т а л ь н ы е			Ю. Конево		
			K-4	0,06	Ю. Конево
			K-2	0,8	"
			П-220	0,09	Пороховское

При вхождении в решетку пирита, кобальта, никеля, цинка энергия решетки растет, что видно из величин ЭК этих элементов: Fe 2,12; Co 2,15; Ni 2,18; Zn 2,20.

В связи с этим переход данных элементов в раствор возможен только при полном разрушении решетки пирита.

Подбирая соответствующие растворители, можно установить, входит ли данный элемент в решетку или находится в минерале в виде механической примеси. Для цинка в гипогенных условиях наиболее характерен минерал сфалерит, растворимый в соляной кислоте (1:3), в которой практически нерастворим пирит. Следовательно, если при обработке соляной кислотой из пирита в раствор перешел цинк, необходимо предположить, что он находился в пирите не в виде изоморфной примеси, а как самостоятельный минерал, вероятнее всего, сфалерит. Для определения формы нахождения свинца пригоден тот же растворитель. Исследование пиритов различных месторождений выявило четкое различие в соотношении количеств растворимых и нерастворимых в соляной кислоте цинка и свинца. Особенно резко отличаются пириты по свинцу (табл. 16).

### Удельные веса пиритов

Удельный вес изучавшихся пиритов колеблется в широких пределах — от 3,58 до 5,07. Установить какую-либо зависимость между удельным весом пирита и его генезисом не удается. Более того, колебания удельного веса для пиритов одного месторождения и даже для отдельных частей одного кристалла достигают значительных величин. Так, пириты Султановского месторождения, измеренные нами, показали удельные веса в пределах от 3,58 до 5,00.

### Отражательная способность

Попытка установить закономерности между отражательной способностью и генезисом пирита при сравнении образцов в белом и желтом свете также не привела к ощутимым результатам.

### Выводы

Проведенные исследования позволили выявить ряд особенностей, отличающих пириты ореолов рассеяния колчеданных месторождений от макроскопически сходных пиритов метаморфических пород, не несущих локализованное колчеданное оруденение, а также от пиритов золоторудных месторождений. Особенно четко данные различия проявляются в комплексе элементов-примесей. Предложенная методика объективной оценки вероятности отнесения пирита к одному из трех (золоторудному, колчеданному, метаморфическому) типов оруденения находит подтверждение при проверке на образцах из других районов страны.

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА,  
ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
ПОРОД И МИНЕРАЛОВ**

Проведение геохимических исследований возможно лишь при наличии быстрых, высокочувствительных и точных методов определения состава вещества. Само развитие геохимии стало возможным только с внедрением в практику различных методов анализа, среди которых спектральный анализ, несомненно, занимает одно из ведущих мест. Вместе с тем потребности геохимии стимулировали совершенствование аналитических методов. Большую роль в развитие спектрального анализа внесли работы основоположников геохимии В. И. Вернадского и В. М. Гольдшмидта.

Фундаментальным вкладом в теорию и практику спектрального анализа явились работы А. К. Русанова, Я. Д. Райхбаума. Труды этих исследователей, а также многих других спектрископистов, работающих в области анализа минерального сырья, сделали спектральный анализ ведущим аналитическим методом в большинстве отраслей производства и науки.

Развитие геохимии повлекло за собой разработку многочисленных методик химического анализа, среди которых особое место занимает фазовый, или рациональный анализ. Потребность в определении сверхмалых концентраций элементов в породах, минералах, водах вызвала создание методов, основанных на предварительном химическом или термическом обогащении. Методы химико-спектрального и спектрального анализа с камерными электродами, позволяющие определить многие элементы с чувствительностью  $10^{-6}$ — $10^{-7}\%$ , нашли широкое применение в работе геохимиков.

Без преувеличения можно сказать, что в настоящее время на вооружении геохимиков находятся все современные методы изучения состава вещества, используемые в смежных областях науки и техники, а также те, которые геохимики разрабатывают и внедряют самостоятельно.

Радиоактивность, изотопный состав, термоэлектрические и магнитные свойства, строение кристаллической решетки и многие другие параметры, характеризующие особенности происхождения минералов и пород, стали предметом изучения геохимии.

В своей работе автор не отделяет методическую сторону работы от геологической интерпретации. Более того, в настоящее время он склонен признать за методикой анализа ведущую роль, ибо лишь с внедрением новых методов можно получать новые сведения о природе изучаемых объектов, недоступные для исследователя, не владеющего современными методами анализа.

Данная часть работы посвящена методике анализа и опытам по синтезу некоторых минералов, которые предназначались для получения сведений об условиях их возникновения в природе.

### СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАВНОГО ЛОГАРИФМИЧЕСКОГО СЕКТОРА-ОСЛАБИТЕЛЯ

Основным недостатком методов приближенно-количественного анализа, основанного на визуальной оценке интенсивностей спектральных линий или соответствующих им почернений фотоэмulsionии, является необходимость сопоставления двух различных масштабов измерения, двух шкал — арифметической, в которой мы выражаем концентрацию элемента, и логарифмической, в которой выражается почернение соответствующей спектральной линии.

Сказанное легко понять из рассмотрения зависимости между концентрацией элемента и почернением соответствующей спектральной линии:

$$S = (b \lg C + \lg a + \gamma i), \quad (1)$$

где  $S$  — почернение линии;  $C$  — концентрация элемента;  $a$  и  $b$  — коэффициенты, характеризующие свойства спектральной линии;  $\gamma$  — контрастность пластинок;  $i$  — инерция пластинок.

В общем виде эту формулу можно переписать:

$$S = k \lg C. \quad (2)$$

При интерпретации «на глаз» можно оценивать почернение в порядке 1—2—4 и т. д. Такое изменение почернений будет соответствовать ряду концентраций 1, 10, 100, так как при изменении концентрации в 10 раз почернение соответствующей линии изменяется лишь в 2 раза. Нелинейность сопоставляемых масштабов  $S$  и  $C$  приводит к невозможности сколько-нибудь удовлетворительно решить вопрос количественной оценки, пользуясь методом сравнения почернений. В этом отношении визуальный анализ на стилоскопе имеет перед фотографическими методами несомненные преимущества, поскольку в этом случае мы

имеем дело с более простой связью между измеренной величиной, интенсивностью  $I$  и концентрацией  $C$ . Эта зависимость выражается формулой:

$$I = aC^b \quad (3)$$

Поскольку величина  $b$  обычно близка к 1 (до 0,8), имеется практически линейная связь между интенсивностью и концентрацией.

Приведенные выше соображения показывают принципиальную невозможность повышения точности анализа при визуальной оценке почернений, поэтому в своей работе мы обратились к другим методам, позволяющим добиться большей точности при сохранении высокой производительности и простоте самого процесса анализа. Таким методом является метод логарифмического сектора, впервые примененный Шейбе и Твайманом в 1929—1930 гг.

Сущность метода заключается в следующем. Перед щелью спектрографа устанавливается металлический диск, по окружности которого сделан вырез. Форма выреза подбирается таким образом, чтобы при вращении диска перед щелью освещенность вдоль щели изменялась от 100 до 0 %.

Форма выреза ослабителя рассчитана по формуле:

$$-\lg \theta = 0,3 + l 0,2, \quad (4)$$

где  $\theta$  — дуга в частях целой окружности;  $l$  — соответствующая высота выреза окружности, в мм.

Величина  $\lg \theta$  изменяется от  $-0,3$  до  $-3$ , т. е. от 180 до  $0,36^\circ$ , при этом высота выреза изменяется от 0 до 13,5 см. Коэффициенты в формуле подобраны опытным путем.

А. Н. Филиппов (1937) в своей классической монографии высоко оценивал возможность спектрального анализа при помощи логарифмического сектора, считая достижимым точность  $\pm (5-10)\%$ . Однако в последующие годы в практике работ спектральных лабораторий Советского Союза логарифмический сектор не нашел сколько-нибудь широкого применения.

Лишь в 1952—1954 гг. наметилась тенденция к воскрешению данного метода. Последнее связано с работами М. М. Клерса, предложившего десятиступенчатый сектор, дающий ослабление интенсивности света на три порядка. Эта методика в последнее время нашла довольно широкое распространение в спектральных лабораториях, обслуживающих геологические партии.

В конструкции сектора-ослабителя М. М. Клерса вырез, в отличие от секторов, применявшихся ранее, не плавный, а ступенчатый, в связи с этим ослабление линии происходит ступенями. Каждая последующая ступень дает ослабление света в 2 раза. При десяти ступенях степень ослабления последней ступени составит  $2^{10}$  или  $\approx 1000$ .

На спектограмме линия также имеет вид клина, одна ступень не отличается от другой. Для разделения ступеней обычно пользуются специальной палеткой или устанавливают перед щелью растр. Для оценки концентраций элемента по палетке сосчитывается количество ступеней ослабителя, укладывающихся вдоль данной линии, последняя ступень (обычно еле видимая) оценивается в долях. М. М. Клер считает, что при известном навыке можно проводить оценку ступени с точностью  $1/4$  (последнее вызывает сомнение). Как видно из сказанного, метод М. М. Клера вобрал в себя положительные стороны метода логарифмического сектора и недостатки, присущие методу визуальной оценки интенсивностей, причем последние в значительной мере ограничивают возможность увеличения точности спектрального анализа.

Форма сектора, предложенная Твайманом, не удовлетворительна по чисто практическим соображениям. Высота выреза 13,5 мм позволяет делать на спектограмме только пять снимков, поэтому вначале был проведен простой перерасчет размеров диска. На основании формулы Тваймана (4) полная высота выреза была принята 1,35 мм (т. е. в 10 раз меньше, чем у Тваймана). При полной высоте выреза ослабителя ( $l$ ), равной 1,35 мм, высота спектра для прибора ИСП-28 составляет  $1,35 \times 1,20 = 1,62$  мм, что позволяет производить фотографирование 40 спектров на одну фотопластинку.

Недостатком данного сектора является то, что окружность его используется на 50%, т. е. при полном обороте диска ослабителя половину времени щель полностью перекрыта. Это увеличивает опасность возникновения стробоскопического эффекта, основного недостатка, присущего вращающимся секторам. Уменьшить влияние этого эффекта можно, исключив холостой ход сектора. Для этого нужно изготовить сектор такой формы, чтобы его высота плавно изменялась по всей окружности диска от 0 до  $360^\circ$ . Наилучшей формой выреза следует считать симметричную, не дающую резких прерывистых световых импульсов. Такая форма выреза лучше обеспечивает интеграцию светового потока.

Для расчета формы выреза проще всего использовать графический метод. Расчетный график строится в координатах  $\lg V - h$  ( $V$  — дуга в частях окружности;  $h$  — соответствующая последней высоте выреза сектора). Масштаб координат графика выбирается из расчета 1 порядок ослабления —  $1/3$  полной высоты выреза. Для спектрографов ИСП-28 наиболее удобна полная высота выреза:  $h = 1,5$  мм.

Форму выреза для любой высоты сектора можно подсчитать по следующей формуле:

$$-\lg V = \frac{\lg n}{h}, \quad (5)$$

где  $V$  — дуга в частях целой окружности;  $l$  — соответствующая

высота выреза сектора;  $h$  — полная высота выреза сектора;  $n$  — коэффициент полного ослабления ослабителя (порядок ослабления).

Для ослабителя, ослабляющего на три порядка, формула имеет вид:

$$-\lg V = l \frac{3}{h}. \quad (5a)$$

### Исследование особенностей метода логарифмического сектора

Спектральная линия в спектре, сфотографированном через врачающийся сектор, имеет вид клина, интенсивность вдоль которого плавно уменьшается, сходя на нет. Окончание этого клина отвечает порогу чувствительности фотоэмulsionии ( $S_{\text{пор}}$ ), соответствующему определенной величине светового потока.

Являясь для данной фотоэмulsionии постоянной величиной, порог чувствительности связан с интенсивностью линии  $I$  и временем освещенности  $t$  следующей зависимостью:

$$S_{\text{пор}} = It^p, \quad (6)$$

где  $p$  — константа Швартшильда при числе оборотов диска выше 500—1000,  $P$  — 1. Перепишем зависимость в ином виде:

$$S_{\text{пор}} : I = t^p. \quad (6a)$$

Время освещенности в данной точке сектора ( $t$ ) пропорционально угловому расстоянию от начала выреза в частях окружности ( $V$ ).

Полное время освещенности в данной точке будет равно:

$$T = tn, \quad (7)$$

где  $T$  — экспозиция,

или

$$S_{\text{пор}} : I = (TV)^p. \quad (7a)$$

Приняв  $p$  за 1, преобразуем данное выражение:

$$\lg S_{\text{пор}} - \lg I = \lg T + \lg V. \quad (8)$$

Проводя замену величины  $\lg V$ , получим:

$$\lg I = -\lg T + \lg S_{\text{пор}} + l(\lg n/h). \quad (9)$$

Величины  $T$ ,  $S_{\text{пор}}$ ,  $n$ ,  $h$  — постоянные, поэтому формула может быть переписана в следующем виде:

$$\lg I = nl + k. \quad (10)$$

Интенсивность  $I$  связана с концентрацией  $C$  известной формулой:  $\lg I = b \lg C + a$ . Проведя замену в формуле (10), получим:

$$nl + k = b \lg C + a; \quad (11)$$

$$nl = b \lg C + k'. \quad (12)$$

Анализ полученного выражения показывает, что факторами, определяющими наклон графика при построении его в координатах  $I - \lg C$ , являются величина  $n$  (константа ослабителя) и  $b$  (величина реабсорбции).

Наклон графика не зависит от контрастности пластиинки. Это свойство графика чрезвычайно важно и представляет большой практический и теоретический интерес.

Действительно, раз наклон графика определяется только величиной реабсорбции, график должен быть прямолинеен в области концентраций от 0 до значений, где начинает влиять реабсорбция.

Для таких элементов, как медь, серебро, молибден, прямолинейные графики получаются в области концентраций от 0,0001 до 0,3—1%, для большинства других элементов в области 0,001—0,3%.

### Практические приемы работы с логарифмическим сектором

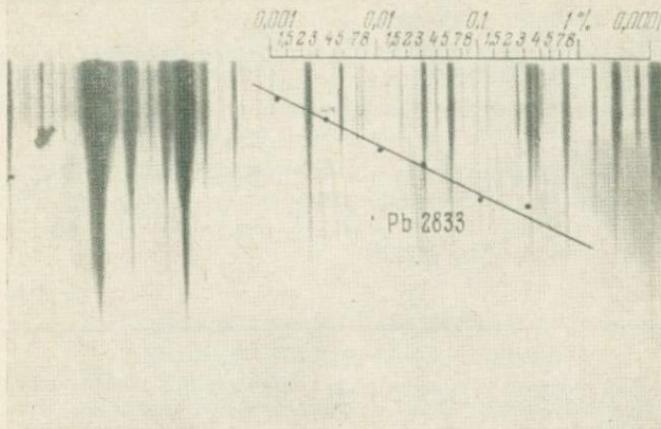
Наиболее простым и доступным является метод работы с построением градуировочных графиков непосредственно под спектропроектором. Графики строятся на отдельных небольших палетках на ватмане. Шкала концентраций вычерчивается в логарифмическом масштабе.

Один порядок концентраций для логарифмического сектора с вырезом 1,6 мм равен 2 см. При таком масштабе угол наклона графиков для большинства элементов 30—40°.

При интерпретации палетка совмещается с верхним основанием неослабленной границы спектра, затем палетка перемещается вдоль спектра до тех пор, пока график не совпадает с границей исчезновения спектральной линии (см. фиг. 35).

Момент исчезновения отвечает такому положению, когда спектральная линия выше графика еще видна, а ниже не обнаруживается. Этот момент устанавливается весьма четко, поскольку здесь приходится оценивать не степень почернения, а определить момент появления почернения. Эту задачу человеческий глаз решает вполне удовлетворительно при индивидуальной ошибке, не превышающей несколько процентов.

Отсчет концентрации проводится по шкале палетки в точке ее пересечения с основанием аналитической линии (фиг. 33, 34).



Фиг. 33. Определение содержания элемента под спектропроектором с применением градуировочных графиков. Палетка с вычерченным на ней графиком перемещается вдоль спектра до совмещения с концом аналитической линии. Концентрация считывается со шкалы палетки в месте касания ее аналитической линии. В данной пробе определено 0,4% Pb

Точность определения высоты линии лежит в пределе  $\pm (1-2)$  мм. При графике с углом наклона  $45^\circ$  это соответствует ошибке определения концентрации  $\pm (20-50)\%$ .

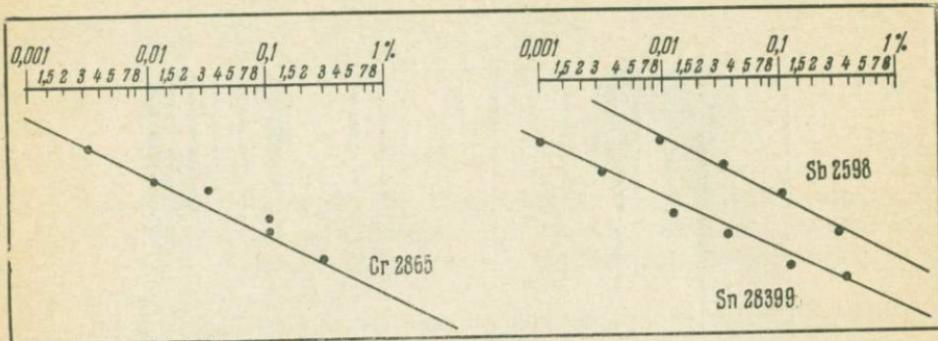
Поскольку при увеличении высоты сектора ошибка в нахождении конца спектрального клина не изменяется, оставаясь в пределах  $\pm (1-2)$  мм, ее доля в общем балансе ошибки определения концентрации падает. В связи с этим растет инструментальная точность метода.

Как видно из табл. 17, точность определения интенсивности линии при высоте сектора 9 мм мало уступает микрофотометрическому замеру.

Таблица 17

Точность определения интенсивности линии

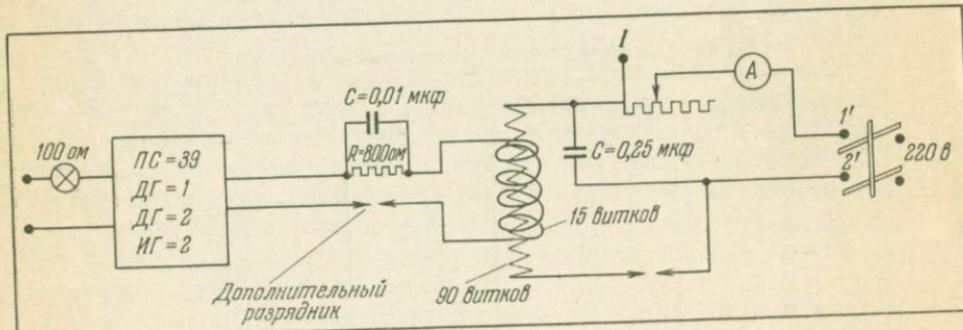
Высота выреза сектора, мм	Масштаб основания, мм	Ошибка отсчета, мм	Ошибка в определении концентрации, %
1,5	10	$\pm 1$	$\pm 20$
1,5	10	$\pm 2$	$\pm 50$
3	20	$\pm 1$	$\pm 14$
3	20	$\pm 2$	$\pm 23$
9	60	$\pm 1$	$\pm 4$
9	60	$\pm 2$	$\pm 8$



Фиг. 34. Градуировочные графики для определения хрома, олова и сурьмы

Все приближенно-количественные анализы, приведенные в данной работе, выполнены по методике, описанной выше. Метод интерпретации, предложенный автором, применяется в течение ряда лет в лабораториях центральной геохимической партии Уральского геологического управления, в лаборатории гидроэкспедиции и ряде других лабораторий.

Получение спектров осуществлялось на приборах ИСП-28, метод введения пробы в разряд — просыпка на аппарате АВР-2 (при анализе мономинеральных фракций пирита, карбоната и других минералов применялось испарение из кратера). Сила тока 18 а. Генератор ДГ-2. Пластиинки спектральные типа I и III. Наряду с генератором ДГ-2 в полевых условиях использовался генератор от стилоскопа СЛП-1. Поскольку этот генератор расчетан на силу тока не более 7 а (кратковременно!), он, естественно, не мог обеспечить необходимый режим при прямом включении. В связи с этим была применена приставка, позволяющая использовать этот генератор при работе с большим током. Электрическая схема приставки показана на фиг. 35. Приставка позво-



Фиг. 35. Приставка к другому генератору для работы при больших токах

ляет использовать для работы в дуговом режиме с силой тока более 30 а любой из выпускаемых промышленностью генераторов дуги, а также генераторы искры. Достоинством приставки является то, что она не требует никакой переделки в имеющихся генераторах. Генератор просто подключается к клеммам приставки, к другим клеммам подключается силовой ток.

Приставка нашла применение в работе как с генераторами ПС-39, ДГ-1, так и с генераторами ИГ-1, ИГ-2 при работе с силой тока до 30 а (Прохоров, 1958).

### Оценка воспроизводимости и точности спектрального анализа

Точность анализа определяется величиной систематической ошибки. Воспроизводимость определяется величиной случайной ошибки (Шаевич, 1960). Для геохимических поисков главное выявить относительное обогащение отдельных участков, превышение их над фоном, отсюда вытекает основное требование к спектральному анализу — высокая воспроизводимость.

Наличие систематической ошибки не мешает правильному выявлению ореолов рассеяния, участков с повышенной концентрацией элементов, а также установлению степени относительного обогащения отдельных пород.

Величина среднеквадратичной ошибки, характеризующей воспроизводимость, определяется по формуле

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots}{n-1}},$$

где  $\Delta x_1, \Delta x_2 \dots$  — отклонения результатов единичного анализа в серии параллельных определений от среднего значения. Для вычисления ошибки по данной формуле требуется провести много-кратный (не менее 20 раз) анализ одной пробы, поэтому при текущей работе удобнее пользоваться другой формулой:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta x^2}{2n}},$$

где  $\Delta x$  — расхождение между параллельными анализами.

Как показали В. В. Налимов и В. В. Недлер (1958), если ошибка спектрального анализа относительно велика и его результаты описываются не непрерывными, а дискретными величинами, ошибка подчиняется не гауссовскому закону, а соответствует распределению Пуассона.

Для вычисления ошибки анализа в этом случае нельзя прямо использовать приведенные выше формулы. Ошибка оценивается в долях интервалов, в которых ведется интерпретация.

Таблица 18

Среднеквадратичная ошибка по данным 20 параллельных анализов

№ пробы	С Pb <sub>1</sub>	С Pb <sub>2</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	ΔИ	ΔИ <sup>2</sup>
C-9	3	3	4	4	0	
C-12	2	3	3	4	+1	1
C-19	10	7	10	8	-2	4
C-1	200	150	21	20	+1	1
C-3	3	3	4	4	0	0
C-55	3	4,5	4	2	+2	4
C-53	3	2	4	3	+1	1
C-101	6	6	7	7	0	0
C-108	20	15	12	11	+1	1
C-113	5	7	6	8	-2	4
C-118	100	150	19	20	-1	1
C-128	3	3	4	4	0	0
C-132	30	30	13	13	0	0
C-136	10	10	10	10	0	0
C-181	—	4	—	1	-1	1
C-208	—	—	—	—	0	0
C-217	30	30	13	13	0	0
C-309	2	2	3	3	0	0
C-313	20	15	12	11	+1	1
C-332	100	1000	19	19	0	0

С Pb<sub>1</sub> — содержание свинца в тысячных долях процента; С Pb<sub>2</sub> — то же в параллельном определении; I<sub>1</sub> — содержание свинца, выраженное в условных интервалах; I<sub>2</sub> — содержание свинца Pb<sub>2</sub>, выраженное в условных интервалах.

При принятой нами шкале один порядок разбивается на девять примерно равных интервалов:

0,001	1	0,007	8	0,05	15
0,0015	2	0,003	9	0,06	16
0,002	3	0,01	10	0,07	17
0,003	4	0,015	11	0,08	18
0,004	5	0,02	12	0,1	19
0,005	6	0,03	13	0,15	20
0,006	7	0,04	14		и т. д.

Пример определения среднеквадратичной ошибки по данным 20 параллельных анализов приведен в табл. 18.

На основании данных табл. 18 можно записать:

$$\Sigma \Delta n^2 = 19;$$

$$\sigma_{\text{Pb}} = \pm \sqrt{\frac{19}{220}} = 0,69.$$

Как видно, среднеквадратичная ошибка определения не выходит за пределы одного интервала. Оценим ее в процентах, например, для концентрации 0,01 %:

$$0,01\% - 0,69 \text{ (} 0,01 - 0,007 \text{)} = 0,01 - 0,002 \text{ (или } 20\%) ;$$

$$0,01\% + 0,69 \text{ (} 0,015 - 0,01 \text{)} = 0,01 + 0,0035 \text{ (или } 35\%) .$$

Таким образом, ошибка определения свинца колеблется в пределах — (20 + 35) %.

Приводим среднеквадратичные ошибки определения других элементов (в интервалах):

Cu	0,40	Ti	0,69
Zn	0,42	Mn	0,73
Co	0,62	Ba	0,80
Ni	0,57	Sr	0,69
Cr	0,38	As	0,29
Ag	0,62	Mo	0,24

### ЭТАЛОНЫ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

При анализе горных пород, минералов на широкий круг элементов наибольшие трудности встречаются со стороны выбора соответствующих эталонов. Практика показывает, что лучшие результаты при количественном анализе дает использование в качестве эталонов химически проанализированных проб. К сожалению, подбор таких проб сопряжен с большими трудностями, особенно на редкие элементы, кроме того, природные пробы никогда не могут являться групповыми эталонами, это очень важно при спектральном анализе горных пород и минералов.

Нами для целей спектрального анализа эталоны готовились тремя различными способами.

1. Растирание «пустой» породы с соответствующими окислами и сульфидами по общепринятой методике (Русанов, 1948). Поскольку для групповых эталонов (на 6—8 элементов) невозможно найти «идеальную пустую породу», после изготовления эталонов в «пустой породе» определялось содержание интересующих элементов по методу добавок. Затем в эталоны вносились поправки.

Для проведения приближенно-количественного анализа с применением логарифмического сектора готовились три серии эталонов на основе кварцевого альбитофира, диабаза и серпентинита.

2. Приготовление эталонов из растворов. Этот метод отличается высокой производительностью, он позволяет готовить большие количества эталонов — до 100—500 г. Изготовление эталонов возможно как на основе искусственных смесей, так и на природных объектах — горных породах, минералах, почве (Прохоров, 1959).

*Приготовление эталонов.* В химические стаканы помещают необходимое количество пустой породы и заливают ее дистиллированной водой. Породу перемешивают, доводят до состояния пульпы, в которую при помешивании приливают расчетное количество стандартных растворов интересующих элементов. Этalon каждой концентрации готовят индивидуально.

Приливая в пульпу растворы различных элементов, можно приготовить групповые эталоны. После введения всех растворов в пульпу добавляют осадитель, назначение которого перевести растворимые соединения в форму, наиболее близкую природной.

В породах, вмещающих колчеданные месторождения, такие элементы, как медь, цинк, кобальт, свинец, молибден и другие халькофильные, в большей своей части находятся в виде сульфидов.

Добавляя в пульпу сернистый аммоний или пропуская через нее сероводород, переводят халькофильные элементы в сульфидную форму, наиболее близкую природной. После осаждения элементов пульпу высушивают на водяной бане и затем перемешивают в шаровой или стержневой мельнице.

Расчет эталонов проводится по формуле:

$$cM = Cm \text{ или } m = \frac{cM}{C},$$

где  $C$  — содержание элемента в растворе;  $c$  — содержание элемента в эталоне;  $m$  — потребное количество (в мл или г) эталонного раствора;  $M$  — количество приготовляемого эталона, в г.

Как видно из формулы, в ней не учитывается вес вводимых солей, что приводит к небольшой систематической ошибке. Избежать ее можно, определив вес эталона после его высушивания. Тогда концентрация элементов в эталоне может быть определена по формуле:

$$c_{\text{эт}} = \frac{Cm}{M_{\text{эт}}},$$

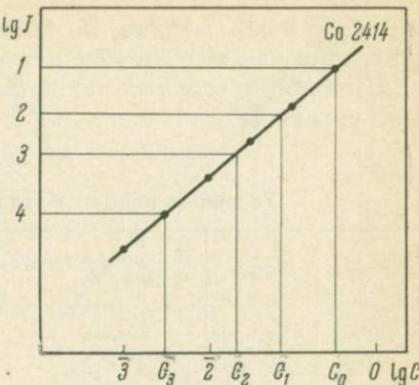
где  $c_{\text{эт}}$  — содержание элемента в эталоне;  $C$  — концентрация эталонного раствора;  $m$  — объем эталонного раствора;  $M_{\text{эт}}$  — вес приготовленного эталона.

З. Метод головного условного эталона (Прокоров, 1962). Зависимость между интенсивностью спектральной линии и концентрацией элемента в пробе выражается формулой:

$$\lg I = a \lg C + \lg b,$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные величины при работе в пределах прямолинейного отрезка графика. Фотографируя серию эталонов, получают на фотопластинке последовательный ряд почернений эмульсии, соответствующих интенсивностям спектральных линий.

Фиг. 36. График для вычисления условных концентраций  
 1 — неослабленная линия  $C_0 = 0,3\%$ ; 2 — первая ступень ослабления  $C_1 = 0,07\%$ ; 3 — вторая ступень ослабления  $C_2 = 0,02\%$ ; 4 — третья ступень ослабления  $C_3 = 0,003\%$



По этим почернениям, замеряя их на микрофотометре или иным способом, строят градуировочный график, показывающий зависимость между почернением линий и концентрацией элемента в эталонах.

Та же задача построения градуировочного графика может быть решена иным путем. Сфотографируем на одной пластинке серию эталонов обычным путем и один эталон с максимальным содержанием элементов через ступенчатый ослабитель. Линии спектров, сфотографированные через ступенчатый ослабитель, отвечают условно  $\lg J = a \lg C + b$ , так же как и линии неослабленных спектров, поскольку величины  $a$  и  $b$  постоянны в пределах прямолинейного отрезка графика. Следовательно, каждая ступень ослабителя может быть приравнена к определенной концентрации. Величина этой, назовем ее условной, концентрации определяется по графику, построенному по эталонам, снятым на той же фотопластинке (фиг. 36).

Определив с максимальной тщательностью величины условных концентраций, мы в дальнейшем избавляемся от необходимости фотографировать всю серию эталонов для построения градуировочного графика. График строится по условным концентрациям.

*Выбор ослабителя.* Для ослабления спектра могут быть использованы трех- и девятиступенчатые ослабители, прилагаемые к спектрографу ИСП-28.

При работе с логарифмическим сектором эти ослабители не применимы. Для ослабления светового потока в этом случае использовались металлические сетки различной плотности.

Нами применялся набор почвенных сит, состоящий из комплекта 1; 0,5; 0,25 мм. Спектры головного эталона с концентрацией 0,3% последовательно фотографировались без ослабления через сито 0,5 мм (I), затем через сито 0,5 мм + 0,25 мм (II), далее через сито 0,5 мм + 0,25 мм + 1 мм (III). На той же пластинке фотографировался весь комплект эталонов. По этало-

нам строились графики, по которым определялись условные концентрации каждого ослабленного спектра.

Величина условных концентраций для некоторых элементов дана в табл. 19.

Таблица 19

Условные концентрации меди, цинка и кобальта

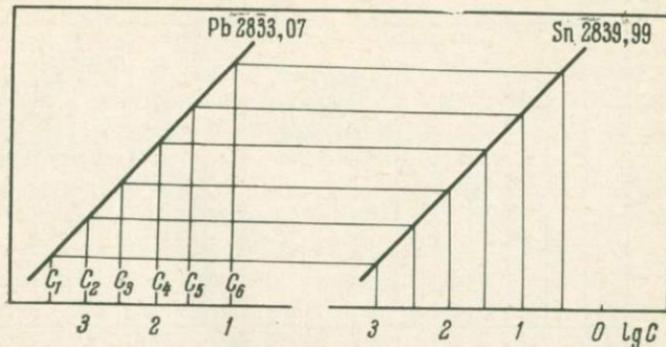
Элементы	Линия	Исходная концентрация, %	Условная концентрация, %		
			I	II	III
Cu	2321,37	0,3	0,15	0,07	0,03
Zn	3345,02	0,3	0,1	0,03	0,01
Co	2414,46	0,3	0,1	0,03	0,01

Пользуясь вычисленными условными концентрациями, можно строить градуировочные графики, фотографируя через тот же набор сит только один головной эталон.

Поскольку проще изготовить один головной эталон, чем весь комплект, мы, расходуя только этот эталон, получаем определенный экономический эффект. Однако этот эффект не настолько значителен, чтобы уделять ему серьезное внимание, если бы предлагаемый метод условного эталона не открывал иных возможностей. Кратко остановимся на них.

Проводя анализ минерального сырья, часто приходится определять до 30—40 элементов в пробе. Приготовить единый групповой эталон на все элементы нельзя, приходится пользоваться несколькими комплектами эталонов, которые, будучи сожжены на одну пластинку, не оставляют место для проб. Кроме того, необходимо учитывать дефицитность ряда редких элементов, не позволяющую расходовать их эталоны для рядовых анализов.

Перечисленные неудобства могут быть в значительной мере устранены использованием следующего приема. Для каждой аналитической линии определяемого элемента подбирается гомологичная линия элемента сравнения, причем число элементов сравнения сводится к возможному минимуму. Фотографируется комплект эталонов, по которым строятся градуировочные графики для аналитических линий определяемых элементов и линий элемента сравнения. На фиг. 37 показан аналитический график для линии свинца 2833,07 и график для линии олова 2839,99. Параллельность графиков, построенных в координатах  $\lg J - \lg C$ , указывает на гомологичность линий. Определяется, какие концентрации свинца дают линии, по интенсивности равные линиям олова в эталонах с определенной концентрацией последнего, т. е. каждый эталон олова приравнивается условно к определенной концентрации свинца. В дальнейшем графики для определения



Фиг. 37. График для метода условного эталона с заменой одного элемента другим. Взяты две гомологичные линии

Pb — 2833,07 и Sn — 2839,99

свинца могут быть построены по эталонам олова. Таким путем по эталону, содержащему 5—6 элементов, подбирая по несколько гомологичных линий различных элементов, можно строить градуировочные графики для определения концентрации 20—30 элементов.

Выразим интенсивности, соответствующие всем концентрациям свинца, через концентрации олова.

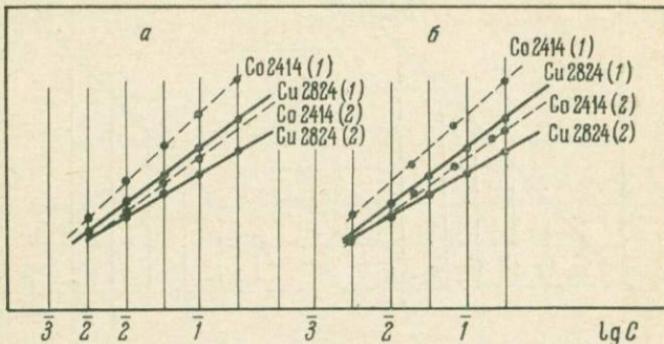
Из графика видно, что интенсивность линии свинца 2833,07 в эталоне 0,1% равна интенсивности линии олова 2839,99 в эталоне 0,3%. Соответственно интенсивность свинца в эталоне 0,01% равна интенсивности олова в эталоне 0,03% и т. д. (см. фиг. 37).

Таблица 20  
Условные концентрации (в %) некоторых элементов

Олово	Медь, 2824,37	Свинец, 2833,07	Мышьяк, 2349,84	Сурьма, 2311,47	Молибден, 3132,59	Германий, 2651,18
0,001	0,003	0,0003	—	—	—	—
0,003	0,01	0,001	0,0025	0,002	0,001	0,001
0,01	0,05	0,003	0,01	0,01	0,003	0,003
0,03	0,2	0,01	0,03	0,03	0,002	0,014
0,1	0,5	0,03	0,12	0,2	0,006	0,045
0,3	2,0	0,1	0,5	0,5	0,02	0,18

Линии олова, по которым вычислены условные концентрации

Олово	2839,99	2839,99	2429,50	2429,50	3034,12	2839,99



Фиг. 38. Воспроизведимость построения градуировочных кривых по условным эталонам

*а* — графики по обычным эталонам; *б* — графики по условным эталонам; 1 — пластина диапозитивная 1,4 ед., проявитель контрастный; 2 — пластина спектральная тип I, проявитель нормальный

В табл. 20 в качестве примера приводятся величины условных концентраций некоторых элементов, для которых графики строятся по гомологичным линиям олова.

Пользуясь предложенным методом, можно по комплекту эталонов с 5—6 элементами строить графики на 30—40 элементов.

Этот метод особенно удобен при необходимости провести определение элементов по архивным спектrogramмам, на которых не были сфотографированы эталоны определяемых элементов. Так, нами определено содержание стронция, титана, марганца по спектrogramмам, на которых не было эталонов этих элементов. Этalonы строились по барнию и кобальту.

Проверка правильности определения, проведенная позднее, показала, что расхождения между обычным определением и определениями по графикам, построенным по условным эталонам, лежат в пределах, допустимых для приближенно-количественного анализа (фиг. 38).

### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИРИТА, ГАЛЕНИТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭТИХ СВОЙСТВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДАННЫХ МИНЕРАЛОВ

**Синтез галенита.** Синтез галенита осуществлялся по методу Дюраше, описанному П. Н. Чирвинским (1903—1906) и В. В. Васильевым (Васильев, Муратова, 1962). В трубчатую печь, изготовленную из кварцевой трубы диаметром 40 мм и длиной

600 мм, устанавливаются фарфоровые лодочки со смесью PbO:NH<sub>4</sub>Cl в соотношении 1:1. Сквозь печь пропускается ток сухого сероводорода. Время синтеза галенита 2—4 час.

*Первая серия.* Синтез галенитов из шихты постоянного состава (с одним комплексом примесей) при различных температурах проводился для выяснения зависимости ТЭДС от температуры образования.

Для проведения этого опыта в печь помещается шесть фарфоровых лодочек со смесью PbO:NH<sub>4</sub>Cl (1:1). Расположение лодочек в различных температурных зонах позволяет одновременно получать галениты при температурах от 60 до 800°.

Галениты, образованные при температуре 500—800°С, представлены явно кристаллическими агрегатами. Преимущественно развиты скелетные кристаллы. Отдельные кристаллы имеют размеры 0,5—1,5 в сростках 2—5 мм. В зоне температур 200—300° образуется скрытокристаллический сульфид свинца. Еще более тонкий, возможно, аморфный сульфид свинца образуется при температуре 60—100°. Величины ТЭДС галенитов, синтезированных при различных температурах, приведены в табл. 21.

Таблица 21

Величины ТЭДС галенитов

Зона	Температура образования, °С	(+) ТЭДС, мкв/град	Зона	Температура образования, °С	(+) ТЭДС, мкв/град
1	60	0	7	750	144
2	100	34	8	600	144
3	400	100	9	500	130
4	650	170	10	150	40
5	750	170	11	60	0
6	800	165			

Как видно, экспериментальные данные свидетельствуют о наличии четкой зависимости между величиной ТЭДС и температурой образования галенита.

Однако это только кажущаяся простота. Уже сопоставление знака ТЭДС синтезированных нами галенитов с природными показывает, что объяснить различия в величинах ТЭДС одной температурой нельзя. Все исследованные нами природные галениты (Султановское месторождение, Березовское месторождение — Средний Урал, Саралинское, Коммунар — Кузнецкий Алатау) имеют электронную (*n*) проводимость, в то время как синтезированные галениты имеют «дырочную» (*P*) проводимость.

Поскольку образование природных галенитов не могло проходить при температурах, лежащих вне пределов, охваченных спектром (60—800°), мы должны предположить, что характер проводимости, т. е. полупроводниковые свойства, определяются не

температуру, а какими-то иными факторами. Наиболее вероятно предположение о влиянии на характер проводимости элементов примесей.

Для проверки этого предположения проведена *вторая серия опытов*.

В этой серии опытов предполагалось синтезировать галениты с различными примесями при постоянной температуре для выяснения зависимости характера полупроводниковых свойств галенита от примесей.

Синтез галенита осуществлен по методике, описанной ранее, только в качестве исходного свинцового соединения бралась не окись свинца, х. ч., а  $PbSO_4$  и  $PbCl_2$ , приготовленные из окиси свинца. В ходе приготовления проводилась тщательная химическая очистка соединений свинца от следов меди, серебра и других примесей. Состав шихты:  $PbSO_4 : PbCl_2 : NH_4Cl = 5 : 1 : 5 : 0,5$ ;  $M$  — количество вводимых примесей в расчете на металл. Примеси вводились в шихту в виде следующих соединений:  $AgNO_3$ ,  $Tl_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $BaCO_3$ ,  $MnSO_4$ ,  $La(NO_3)_3$ ,  $BiO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $SiO_2$ . Температура синтеза во всех случаях равна  $600^\circ$ .

Характер проводимости и величины ТЭДС синтезированных галенитов приведены в табл. 22.

Таблица 22  
Проводимость и величины ТЭДС синтезированных галенитов

№ пп.	Примесь	Тип про- водимости	ТЭДС, $\mu\text{в}/\text{град}$	№ пп.	Примесь	Тип про- водимости	ТЭДС, $\mu\text{в}/\text{град}$
1	Без примеси	$n$	-48	7	$Mn^{3+}$	$n$	-22
2	" "	$n$	-40	8	$La^{3+}$	$n$	-40
3	$Ag^+$	$P$	+16	9	$Bi^{3+}$	$n$	-24
4	$Tl^+$	$P$	+40	10	$Sn^{4+}$	$n$	-26
5	$Cu^{2+}$ ( $Cu^{+}?$ )	$P$	+10	11	$Si^{4+}$	$n$	-32
6	$Ba^{2+}$	$n$	-10				

Рассмотрение экспериментальных данных показывает, что характер проводимости ( $P$ ,  $n$ ) зависит от примесей.

Галенит относится к группе так называемых примесных полупроводников, способных менять характер проводимости в зависимости от того, какие примеси входят в его решетку (Карякин и др., 1963). Собственная проводимость галенита электронная ( $n$ ).

Для примесных полупроводников различают донорные и акцепторные примеси. Донорные примеси определяют электронную проводимость. Донором может явиться элемент, обладающий большей валентностью, чем атом основного вещества, слагающего кристаллическую решетку. Так, введение в решетку галенита элемента с большим, чем у свинца, числом валентных электронов

обуславливает электронную проводимость. В случае  $M^{3+}$  два электрона в решетке галенита связаны с серой, один остается свободным. Этот свободный электрон является носителем тока, определяя  $n$ -проводимость.

Поскольку собственная проводимость галенита также электронная, введение примесей двух-, трех-, четырех-, пятивалентных элементов не меняет характера проводимости.

Иначе обстоит с примесью одновалентных элементов. При замещении в решетке галенита двухвалентного свинца одновалентным серебром одна связь оказывается незавершенной. Недостаток одного электрона обуславливает возникновение нескомпенсированного положительного заряда — дырки. Перемещение этой незавершенной связи (дырки) определяет  $P$ -проводимость галенита с примесью одновалентного серебра. Серебро в данном случае, как и всякий другой одновалентный элемент, входящий в решетку галенита, является акцептором.

Дырочная проводимость характеризует галениты, синтезированные с примесью серебра, таллия и меди. Последний факт заслуживает особо пристального внимания. Действительно, мы вводим в шихту медь в виде  $CuSO_4$ , т. е.  $Cu^{2+}$ , а полученный галенит обладает дырочной проводимостью, что возможно лишь при условии вхождения меди в виде  $Cu^+$ .

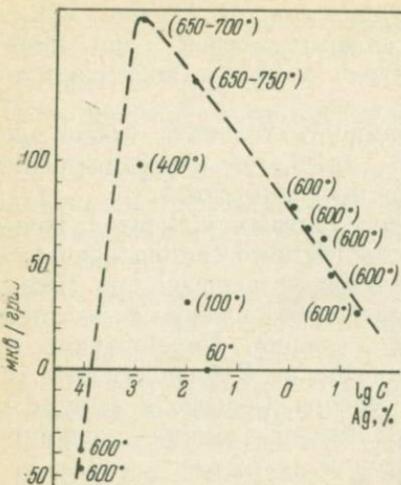
Таблица 23

**Величина ТЭДС синтезированных галенитов**

Ag в галените, %	(+) ТЭДС, $m\text{г/град}$
1,0	80
2	70
4	65
6	48
22	28

Таким образом, исследуя характер проводимости, мы получаем возможность устанавливать форму вхождения (валентность) элементов-примесей в полупроводниковых материалах, а также обнаруживать присутствие в полупроводниках определенных групп элементов. Так, дырочная проводимость галенитов свидетельствует, что они содержат в виде примесей серебро, таллий, медь (одновалентная). Или все элементы вместе, или один из них.

Третья серия опытов предполагала выяснить зависимость между величиной ТЭДС и количеством элементов-примесей. Синтез галенита проводился при температуре  $600^\circ$ . В качестве примеси вводили серебро в виде  $AgNO_3$ . В качестве исходной соли



Фиг. 39. Зависимость величины и знака ТЭДС в галените от содержания серебра и температуры синтеза. Смена электронной проводимости на дырочную проходит в интервале концентраций серебра  $10^{-4}$ — $10^{-3}\%$

брали  $PbCl_2$ ,  $PbSO_4$ , предварительно очищенные от следов тяжелых металлов. Величины ТЭДС синтезированных галенитов приведены в табл. 23.

Таким образом, экспериментальные данные показали, что с ростом содержания серебра величина ТЭДС галенита падает. Спектральный анализ галенитов, полученных в первых опытах, когда мы не вводили добавок, а синтез вели из  $PbO$  х. ч., показал, что в них содержится 0,001—0,01% серебра, но наряду с серебром содержится марганец, никель (0,01—0,001%), кремний и ряд других элементов.

Величина ТЭДС в этих галенитах зависит не от одного серебра, и поэтому на графике (фиг. 39) фигуративные точки располагаются без видимой закономерности, за исключением четырех, отвечающих галенитам, синтезированным при 650—750° (см. табл. 24, зоны 4,5), и галенитам из температурной зоны 750—600° (см. табл. 24, зоны 7,8).

Анализ графика зависимости ТЭДС от содержания серебра показывает следующее.

Галениты с примесью серебра (больше 0,0001% Ag) имеют дырочную проводимость.

Галениты без примеси серебра (меньше 0,0001% Ag) и других одновалентных элементов имеют электронную проводимость.

Переход от электронной проводимости к дырочной осуществляется в узком интервале концентраций серебра, скачкообразно.

Максимальные значения  $P$ -проводимости имеют галениты с содержанием серебра около 0,001%.

Увеличение содержания серебра ведет к падению величины ТЭДС.

На величину ТЭДС влияют все примеси, входящие в решетку галенита.

Мы должны констатировать, что наши эксперименты показывают невозможность использования галенитов в качестве геологического термометра для установления абсолютной температуры образования минерала.

Тем не менее исследование ТЭДС галенитов может с успехом применяться для выявления зональности строения рудных полей и отдельных рудных тел. По этой зональности может быть восстановлено направление минерализующих растворов и направление падения температуры минералообразования.

Кроме того, характер проводимости ( $P$ ,  $n$ ) может служить указателем нахождения в галенитах примеси тех или иных групп элементов (доноров и акцепторов), а также свидетельствовать о их форме вхождения.

### Синтез пирита и исследование свойств природных пиритов

Пирит синтезировался в трубчатой печи такой же конструкции, что использовалась при получении галенита. Методика работы такая же. В качестве исходных материалов бралась окись и закись железа. Лучшие результаты получаются при использовании шихты состава  $\text{FeO} : \text{NH}_4\text{Cl} = 3 : 1$ . Время синтеза 4 час, температура 400—500°. Полученный пирит отмывался от непреагировавшей окиси железа и элементарной серы водой. Искусственный пирит тонкозернистый, с зернами размером 0,1—0,5 мм кубического габитуса, реже сростки кубических зерен.

Собственная проводимость пирита дырочная. Донорными примесями, обусловливающими электронную проводимость пирита, будут являться трех-, четырех- и пятивалентные элементы, акцепторными — одновалентные элементы. Вхождение в решетку пирита двухвалентных элементов не изменяет собственной дырочной проводимости пирита.

Синтезированный пирит, по данным спектрального анализа, содержал около 0,01% Cu, 0,03% Ni, 0,03% V, следы свинца.

Проводимость пирита электронная, ТЭДС — 0,2 мкв/град. Пирит, синтезированный с примесью 1% Tl, имеет дырочную проводимость, ТЭДС + 10 мкв/град. Пирит, синтезированный с примесью 1% Ag, также обладает дырочной проводимостью, ТЭДС + 5 мкв/град. Дырочной проводимостью обладает пирит, полученный по методу Веллера<sup>1</sup>, спектральный анализ показал наличие в этом пирите следов меди, свинца.

Пирит, синтезированный с примесью 1% La, показал высокую электронную проводимость, ТЭДС — 35 мкв/град.

<sup>1</sup> Данный пирит был любезно передан П. Я. Ярошем. Температура синтеза пирита, по устному сообщению П. Я. Яроша, лежит в пределах 400—500°.

На примере синтеза галенита при различных температурах мы показали, что величина ТЭДС не может быть использована для определения абсолютной температуры образования этого минерала, но в пределах одного месторождения и одного рудного тела большие величины ТЭДС характеризуют галениты, отлагавшиеся при больших температурах.

Такого же рода закономерность справедлива и для пиритов, однако, с точки зрения термотермии, пирит оказывается более благоприятным минералом.

Низкотемпературные пириты и марказиты в подавляющем большинстве отличаются высокой чистотой, если же в них обнаруживаются примеси тяжелых металлов, то они образуют самостоятельные минеральные включения, не входя в решетку пирита. Поэтому осадочные марказиты и низкотемпературные пириты всегда имеют дырочную проводимость, т. е. собственную проводимость дисульфида железа.

Высокотемпературные пириты обычно характеризуются высоким содержанием элементов-примесей, причем нахождение их в изоморфной форме более типично. Вхождение примесей в решетку пирита меняет его полупроводниковые свойства. Когда двухвалентное железо замещается ионом с большей валентностью, пирит приобретает электронную проводимость.

Таким образом, электронная проводимость свидетельствует о наличии изоморфных железу примесей, что косвенно указывает на высокую температуру образования пирита.

Кроме осадочных пиритов, дырочная проводимость характерна для пиритов многих золоторудных месторождений: Березовского, Артемовского, Саралинского. Температура образования пиритов этих месторождений, определенная методом декрепитации и по совместно кристаллизовавшемуся сфалериту (методом Каллеруда), лежит в интервале 160—240°, т. е. они могут быть отнесены к низко- и среднетемпературным.

Все пириты этих месторождений, как уже отмечалось, имеют дырочную проводимость, последняя для Артемовского и Березовского месторождений объясняется отсутствием изоморфных примесей. Это нормально для низкотемпературных пиритов, для пиритов Саралинской группы месторождений, образовавшихся при средних температурах, и, вероятно, объясняется специфическим комплексом элементов-примесей, среди которых доминируют одно- и двухвалентные элементы. Эта особенность пиритов золоторудных месторождений чрезвычайно отчетливо проявляется в полупроводниковых свойствах и может быть использована для поисковых целей.

Возможность использования пирита как геотермометра для определения абсолютных значений температур, как это предлагал Смит, на основании наших экспериментов не подтверждается.

Определение температуры разрушения газово-жидких включений при нагревании минерала проводилось на установке, смонтированной в Красноярской лаборатории (Прохоров и др., 1965). Установка состояла из нагревательной печи, смонтированной на кварцевой трубке, приемника звуковых импульсов (микрофон типа МД), усилителя от радиометра В-2 и счетчика импульсов из комплекта того же радиометра. Микрофон помещен ниже вертикально расположенной печи. Такое положение обеспечивает хорошее охлаждение, позволяет располагать его в непосредственной близости от зоны нагрева. Кроме этого, установка при таком расположении микрофона менее чувствительна к боковым шумам.

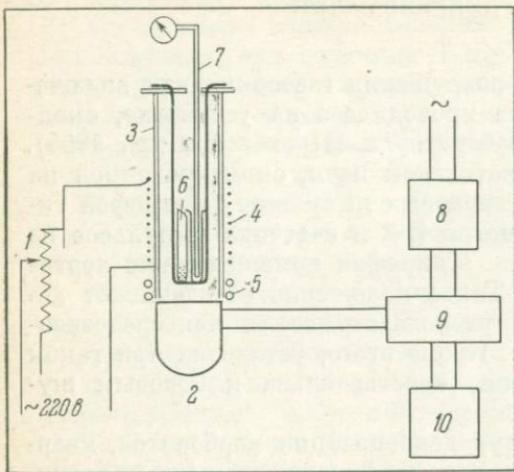
При определении температур декрепитации карбонатов, кварца, магнетита проба помещается в фарфоровую чашечку (крышка от тигля). Термопара помещается непосредственно в пробу. Вес пробы 1 г.

При изучении сульфидных минералов проба помещается в пробирку, заполненную сероводородом. Нагрев в атмосфере сероводорода предотвращает горение сульфидных минералов, которое для пирита начинается при температуре около 400°. Горение сопровождается звуковыми импульсами, которые могут быть ошибочно приняты за звуки разрушающихся газово-жидких включений (фиг. 40).

Заполнение пробирок с пробой сероводородом осуществляется следующим путем. Пробирки диаметром 10—12 мм растягиваются в пламени газовой горелки так, чтобы в средней части пробирки образовался пережим с внутренним диаметром 3—4 мм. В пробирку помещается проба (крупность пробы — 2 + 5 мм, в отдельных случаях бралась фракция — 1 + 0,5). Затем в пробирку до дна опускается стеклянная трубка, соединенная резиновым шлангом с аппаратом Киппа, заряженным для получения сероводорода. Током сероводорода из пробирки вытесняется воздух. Открытый конец пробирки прикрывается, и пробирка в месте пережима запаивается на пламени газовой горелки. При этом запаянный кончик оттягивается так, чтобы его можно было легко отломить перед началом работы.

Пробирка с пробой и пробирка такого же диаметра с термопарой опускаются в печь на проволочном держателе. Предварительно у пробирки отламывается тонкий кончик. Печь закрывается толстой асбестовой крышкой.

Нагрев ведется со скоростью 20 град/мин до тех пор, пока счетчик не зафиксирует первые звуковые импульсы — взрывы газово-жидких включений, затем повышение температуры ведется интервалами. Например, первые импульсы счетчика зафиксированы при 230°, поднимаем температуру до 250° и выдерживаем



Фиг. 40. Схема установки для декрепитации сульфидных минералов

1 — реостат; 2 — микрофон М-55; 3 — кварцевая трубка; 4 — нагревательная спираль; 5 — змеевик холодильника; 6 — пробирка с пробой; 7 — термопара с гальванометром; 8 — стабилизатор напряжения; 9 — усилитель; 10 — счетчик импульсов ТС-58

до тех пор, пока не прекратятся «щелчки» (каждый звуковой импульс, связанный с разрушением газово-жидкого включения, отмечается счетчиком и слышен как щелчок в счетном устройстве).

Практически достаточно выждать после последнего щелчка 20—30 сек. Считываем количество импульсов с циферблата счет-

Таблица 24

Количество импульсов при декрепитации

Температура, °C	C-353	Приведенное к 1 г	Количество включений на 50°	C-136	Приведенное к 1 г	Количество включений на 50°
0—50						
50—100						
100—150						
150—200	16	16	16			
200—250	30	30	14			
250—300	43	43	13			
300—350	83	83	40	10	2	2
350—400	333	333	250	20	4	2
400—450	500	500	167	70	14	10
450—500	566	566	66	90	18	4
500—550	616	616	50	110	22	4
550—600	650	650	34	110	22	—
600—650	680	680	30	110	22	—
650—700	683	633	3	110	22	—
Вес, г . . .	1	1		5	1	

чика и заносим данные в таблицу в интервал 200—250°. Затем поднимаем температуру до 300° при скорости нагрева 10 град/мин. Выдерживаем при такой температуре до прекращения взрывов включений и т. д.

По данным табл. 24 строятся декрепитационные диаграммы. Для удобства сопоставления количество импульсов приводится к величине павески в 1 г.

Таблица 25

**Результаты повторной декрепитации пиритов**

Темпера- тура, °C	4/9	4/9	4/9	C/155	C/155	Темпера- тура, °C	4/9	4/9	4/9	C/155	C/155
0—50						300—350				1	
50—100						350—400					1
100—150	10	14	14			400—450				7	8
150—200	70	74	75			450—500				10	10
200—250	30	10	10			500—550				3	5
250—300	4			4	1	550—600				3	1
						600—650					
						650—700					

Проверка воспроизводимости результатов анализа осуществлена повторной декрепитацией пирита одного монокристалла. Повторные данные показывают хорошее совпадение. В качестве примера сошлемся на результаты повторной декрепитации пиритов Березовского (обр. 4/9) и Султановского (обр. С/155) месторождений (табл. 25).

**Оценка температуры образования кристалла  
по данным декрепитации**

Среди исследователей, занимающихся вопросом применения декрепитационного анализа к определению температур минералообразования, нет единого мнения. Одни полагают, что правильнее вообще говорить не о температуре образования минерала, а только о температуре декрепитации как о свойстве, характеризующем данный минерал. Другие считают, что с определенной степенью точности можно оценивать по данным декрепитации температуру минералообразования, но расходятся в методике этой оценки. Количество фиксируемых прибором импульсов — взрывов включений распределяется обычно неравномерно, образуя один или несколько максимумов. Неправильная форма очертания гистограмм, построенных в координатах температура — количество

разрушенных включений, обусловливается обычно наличием включений других минералов или превращений, связанных с перестройкой решетки исследуемого минерала.

При гистограммах с одним максимумом температура начала и конца разрушения включений может отличаться на 100—200° и более. Естественно, встает вопрос, какую же температуру принять за наиболее близкую к действительной температуре образования минерала. Температуру разрушения газово-жидких включений определяет большое количество факторов, которые не всегда могут быть учтены. Главными из них будут: температура, при которой произошел захват материнской среды, механическая прочность кристалла, размеры включения, наличие вторичных включений, при возникновении которых произошло перераспределение жидкой и газообразной фаз.

Наличие в минерале включений различного размера определяет широкий разброс температур разрушения включений. Полагая, что разрушение включения, имеющего форму сферы, проходит по окружности с максимальным диаметром, нетрудно подсчитать, что при равном давлении газа напряжение по линии разрыва будет большим в пузырьке с большим диаметром. Величина этого напряжения может быть выражена уравнением:

$$B = ps,$$

где  $B$  — разрывное напряжение, в кг;  $p$  — давление в пузырьке, в кг/см<sup>2</sup>;  $s$  — сечение пузырька по большому диаметру, в см<sup>2</sup>.

Следовательно, при равном усилии ( $B$ ), необходимом для разрушения зерна минерала, величины разрушающего давления будут связаны с размером включений соотношением:

$$B = p_1 \cdot \pi D_1^2 = p_2 \cdot \pi D_2^2$$

или

$$p_2 = p_1 \cdot D_1^2 / D_2^2.$$

Величина разрушающего давления обратно пропорциональна квадрату диаметра сферического включения.

Эта зависимость в основном и определяет разброс в температурах разрушения включений. Также влияют на температуру разрушения колебания в степени заполнения включений жидкой фазой, обусловленные вторичным перераспределением содержащего включений. Очевидно, что первые взрывы будут относиться к разрушению включений с наименьшим количеством газовой фазы — это могут быть вторичные включения или включения наибольшего размера. Если бы существовала уверенность, что в минерале нет вторичных включений, следовало бы данную температуру и принимать за наиболее близкую к температуре минералообразования. Однако установить это сложно, и кроме того, трудно по гистограмме определить начало растрескивания,

так как единичный импульс всегда может быть обусловлен посторонними причинами. Поэтому удобнее принимать за температуру декрепитации температуру, при которой происходит максимальное количество взрывов включений.

Температуру минералообразования, вернее, ее порядок, можно определить на основании сопоставления температуры декрепитации с данными, полученными для образца по иным методам. Так, для осадочных пиритов температура декрепитации определена нами равной  $150-200^{\circ}$  при максимуме  $180^{\circ}$ . Полагая, что температура образования их лежала в пределе  $+ (5-10)^{\circ}$ , можно оценить поправку равной  $170-175^{\circ}$ . Естественно, что эта поправка не может быть распространена на любой диапазон температур, но она дает представление о порядке расхождения между температурой декрепитации и температурой минералообразования.

Вторым дискуссионным вопросом декрепитационного анализа является выяснение причины звуковых импульсов: разрывы включений или деформация решетки минерала, растрескивание по спайности и т. д.

В прозрачных минералах этот вопрос решается непосредственным наблюдением; при исследовании непрозрачных минералов необходимо искать косвенные пути.

Для того чтобы выяснить причину возникновения звуковых импульсов в пирите при его нагревании, нами были проведены следующие опыты.

Проба пирита помещалась в пробирку с пережимом в средней части и выдерживалась в сушильном шкафу при температуре  $120^{\circ}$  в течение 2 час. Затем пробирка прикрывалась ваткой, и проба нагревалась в пламени газовой горелки до температуры  $500^{\circ}$ . После прокаливания некоторых проб на стенках пробирок в средней части хорошо видны капельки сконденсированнойся влаги. Осторожным нагревом на пламени спиртовки влагу перегоняют в верхнюю часть пробирки, которая после этого закрывается резиновой пробкой, затем верхняя часть пробирки отпаяется. Отпаянная часть пробирки взвешивается на аналитических весах, затем пробирка открывается, высушивается до постоянного веса и вновь взвешивается. Разница в весе показывает количество жидкости, содержащейся во включениях (табл. 26), разрушение которых происходит при температуре выше  $120^{\circ}$  (температура высушивания).

Таким образом, опыты подтверждают предположение о наличии в пирите включений, содержащих жидкую фазу.

Все данные по температуре декрепитации минералов, приведенные в настоящей работе, получены на аппаратуре и по методике, описанной выше. Со времени этих исследований прошло более трех лет, работы, проведенные автором за это время, позволили внести ряд усовершенствований в аппаратуру.

Проведена замена магнито-динамических микрофонов пьезоэлектрическими кристаллами. Применена печь, в принципе аналогичная описанной в работе Б. И. Малышева, В. Б. Наумова, Г. И. Панова (1964). Отличие заключается в расположении пьезоэлектрического кристалла под нагреваемой пробой. Это, как и в нашей прежней модели с динамическим микрофоном, обеспечивает меньший нагрев приемника импульсов. Последнее очень важно для пьезоэлектрических кристаллов, так как уже при нагреве до 50° кристалл теряет чувствительность. Усилители и счетное устройство использованы от радиометра Б-2, т. е. те же, что и в старой установке. Система записи импульсов автоматизирована следующим образом. На оси счетчика импульсов надет

Таблица 26

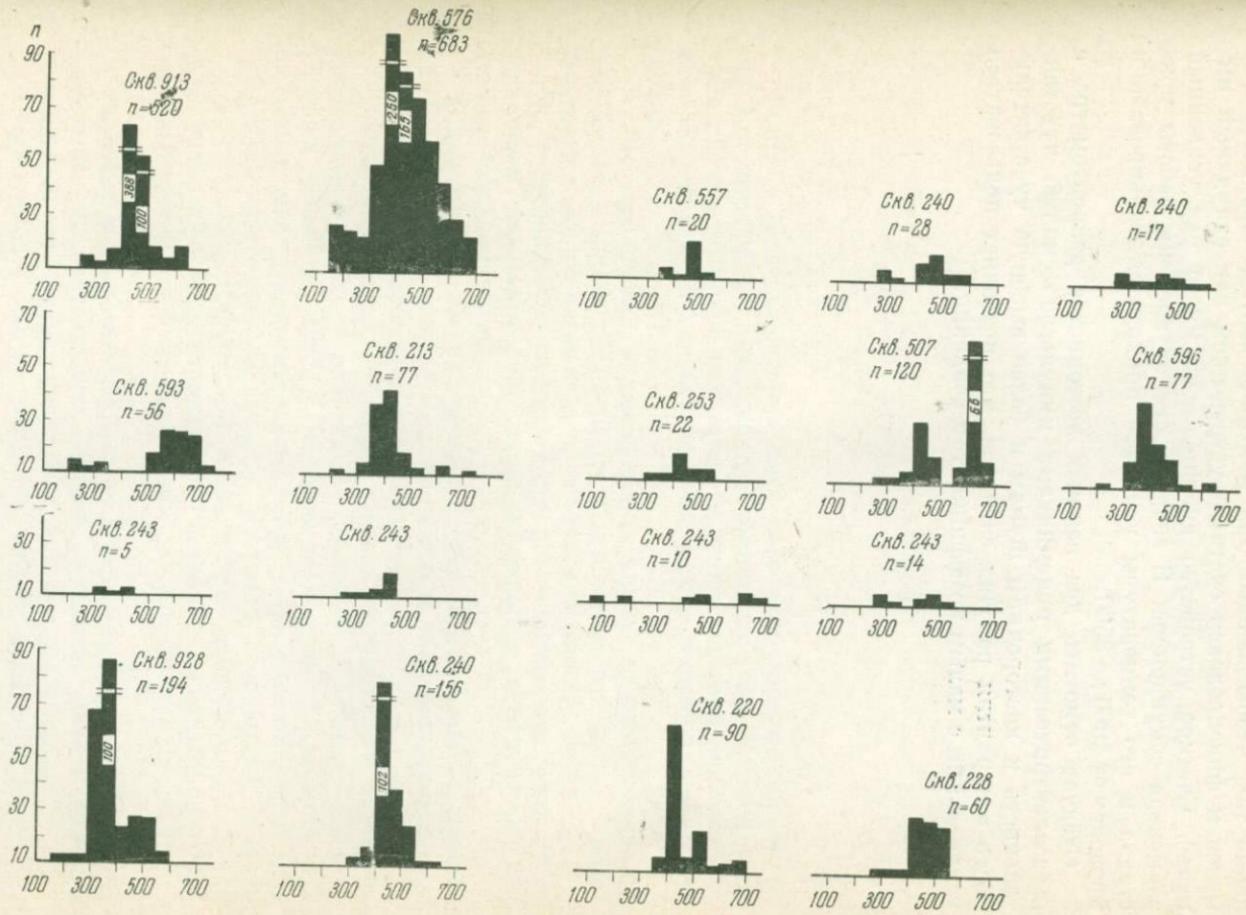
Количество жидкой фазы в пиритах

№ пробы	Образец	Вес жидкой фазы, %
C-136	Массивный медистый колчедан с содержанием халькопирита до 30%	1,2
C-727a	Кубические кристаллы пирита из туфа кварцево-го альбитофира	0,5
C-857	Кубические кристаллы пирита из кварц-хлорито-вого сланца	0,7
C-921	Пирит-халькопиритовый прожилок	0,5

шкивок, который ведет резиновый ремешок, врачающий шкив большего диаметра. На оси ведомого шкива крепится ползунок, двигающийся по замкнутому реохорду, находящемуся под напряжением. Напряжение между ползунком и началом реохорда пропорционально числу импульсов, которое воспринял счетчик. Это напряжение записывается на ленте самописца ЭПП-0,9. Одновременно на трехточечном самописце пишется температура нагрева образца. Схема работает очень стабильно. Полученная кривая является аккумулятивной кривой числа импульсов и может быть легко трансформирована в принятые нами ранее гистограммы (фиг. 41).

Следует отметить еще один существенный методический момент — стандартизацию чувствительности установки. Чувствительность кристалла со временем изменяется, и поэтому для определения общей чувствительности установки необходимо варьировать коэффициент усиления (в установке типа «Сирень» усиление может измениться от 150 до 15 000).

Подбор усиления осуществляется при использовании внешнего звукового стандарта — секундомера. Помещая секундомер на



Фиг. 41. Декрепитационные диаграммы. По оси абсцисс отложены значения температуры, по оси ординат — количество зафиксированных взрывов

основание коромысла держателя пьезокристалла, подбираем усиление так, чтобы каждый ход маятника секундомера воспринимался и фиксировался счетным устройством как единичный импульс. Счетное устройство дублирует во много раз усиленный звук хода секундомера. В зависимости от времени работы кристалла и его температуры усиление приходится варьировать в пределах от 1000 до 3500.

Следует отметить два важных достоинства декрептометра с пьезоэлектрическими приемниками импульсов — малую чувствительность к посторонним шумам и более высокую чувствительность восприятия рабочих сигналов, что позволяет пользоваться усилителями с малым коэффициентом усиления.

## К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Вопросу генезиса колчеданных месторождений посвящена обширная литература, ежегодно пополняющаяся все новыми работами. Существующие гипотезы, опираясь на различные геологические факты, в основе сводятся к утверждению двух положений.

1. Месторождения и вмещающие породы являются звенями одного геохимического процесса, возникая в результате дифференциации одного магматического (вулканического) очага.

2. Месторождения не имеют прямой генетической связи с вмещающими породами, роль которых сводится к структурно-тектоническому контролю.

Таков геохимический смысл гипотез, отстаивающих сингенетичное и эпигенетичное, по отношению к вмещающим породам, образование колчеданных месторождений.

Впервые детально вопросы генезиса колчеданных месторождений разбираются в работах А. Дюшарка, Г. Сигга (1914) и Стикней (Stichnei, 1915). Последовательность образования колчеданных месторождений на примере Карабашской группы, по представлениям данных авторов, рисуется следующим образом.

Заложение в эфузивной толще тектонических зон, по которым проходили гидротермальные растворы, вызывающие обильную серицитизацию пород, вплоть до образования серицитовых сланцев.

Замещение серицитовых сланцев рудными минералами, отлагавшимися из последующих порций растворов. Источником гидротермальных растворов являлись гранитоидные интрузии.

Сущность взглядов упомянутых геологов разделяют Е. А. Кузнецов, Е. Е. Захаров, А. А. Амиросланов, А. Д. Ракчеев, М. И. Бородаевская.

Согласно представлениям указанных исследователей, отложе-

ние руд во времени отделено от эпохи накопления вулканогенных толщ, в которых они залегают, складчатостью, сопровождавшейся рассланцеванием пород и заложением тектонических разломов. Последние явились рудоподводящими каналами. За источник рудоносных растворов Е. А. Кузнецов принимает нормальные калиевые граниты, Е. Е. Захаров связывает их с плагиогранитами габбро-перидотитовой формации, А. Д. Ракчеев видит связь серноколчеданного оруденения с диорит-порфировыми магмами, а наложенную полиметаллическую фазу связывает с плагиогранитами и т. д.

Такое различие мнений обусловлено трудностью и неопределенностью установления пространственной и генетической связи интрузий с колчеданными месторождениями. По мнению С. Н. Иванова (1958), ни для одного колчеданного месторождения Урала такая связь не может считаться установленной.

Принципиально отличную точку зрения на образование колчеданных месторождений высказал в 1936 г. А. Н. Заварицкий. По А. Н. Заварицкому, отложение руд происходило в период формирования вулканогенных толщ путем замещения пород и заполнения полостей в них сульфидами железа и в подчиненном количестве сульфидами других тяжелых металлов, отлагавшихся из термальных растворов вулканического происхождения.

Выдвинутая А. Н. Заварицким гипотеза, объясняя связь колчеданных месторождений с древним вулканизмом, открыла новую эпоху в поисках. В результате отказа от представлений об обязательной связи месторождений с зонами серицитовых сланцев, сопровождающих рудоподводящие каналы, т. е. разломы, стало возможным проведение широких поисковых работ в районах Южного Урала, увенчавшихся открытием уникальных месторождений (Сибай, Учалы).

Гипотеза А. Н. Заварицкого нашла подтверждение и развитие в работах многих исследователей (Иванова, 1943, 1955; В. А. Заварицкий, 1950; Шадтун, 1950; Лениных, 1959).

В последние годы среди исследователей, придерживающихся этой гипотезы, появляется все большее сторонников экспансационно-осадочного образования руд в прибрежных морских или озерно-кратерных условиях.

Образование руд, по мнению некоторых исследователей (Ofte-dahl, 1958; В. И. Смирнов, Гончарова, 1959; Скрипченко, 1963; Герман, 1964), происходит на дне водоемов в результате взаимодействия кислых термальных растворов, несущих железо, с нейтральными или слабощелочными водами, содержащими сероводород. В результате на дне водоема выпадает сульфид железа, скопление которого и образует колчеданные залежи. Дальнейший метаморфизм и различия в геологической истории района приводят к тому разнообразию форм и особенностей месторождений, которые мы наблюдаем.

Каждая из рассмотренных гипотез, трактующая генезис колчеданных месторождений, основывается на обобщении суммы особенностей геологического строения месторождений. Естественно предположить, что та гипотеза, которая наиболее правдоподобно и полно объясняет большее количество особенностей месторождений, должна быть признана наиболее близкой к истине. Попытаемся объективно рассмотреть, с упомянутых точек зрения, характерные особенности колчеданных месторождений.

### Приуроченность колчеданных месторождений к эфузивно-осадочным породам

В настоящее время бесспорно установлена пространственная связь колчеданных месторождений с эфузивно-осадочными породами.

С точки зрения эпигенетической гипотезы, эта связь трудно объяснима. Единственное объяснение—это существование предпочтительного замещения рудами определенных литологических разностей пород, что само по себе не является доказанным фактом, а может рассматриваться только как исходная предпосылка. Все имеющиеся в литературе данные о предпочтительном замещении сульфидами кислых эфузивных пород и особенно их брекчий по сравнению с породами диабазового состава или осадочными породами, включая известняки, не подтверждаются экспериментальным материалом. Обычный ход рассуждений сторонников эпигенетической гипотезы таков. Рудоподводящие трещины заложены после эпохи образования эфузивно-осадочных толщ. Эти трещины секут и вулканогенные комплексы, и вышележащие осадочные, и интрузивные породы. Руды же находятся только в определенных литологических разностях эфузивных пород (чаще всего в пирокластических породах кислого и смешанного состава). Следовательно, именно эти породы были более благоприятны для замещения, а в остальных породах, хотя рудоносные растворы и проходили по рудоподводящим каналам, замещения не происходило. Но, поскольку никто действительного факта лучшей замещаемости кислых эфузивов по сравнению с любыми осадочными породами не установил, равносильно и другое предположение. Так как руды лежат только в эфузивных породах (хотя тектонические разломы и секут вышележащие осадочные толщи), следовательно, рудные растворы по этим трещинам в эпохи, последовавшие за формированием эфузивно-осадочных толщ, не шли, т. е. образование руд относится только к эпохе накопления упомянутых толщ.

С позиций гипотезы Заваричского связь колчеданных залежей с вулканогенными породами закономерна.

Также не требует разъяснения природа связи вулканогенных пород с колчеданными залежами при принятии гипотезы экзогенально-осадочного происхождения. Здесь дополнительным подтверждением служит наличие в толщах вмещающих эфузивов линз нормальных осадочных пород — известняков, кремнистых сланцев, а также находки фауны в самих колчеданах (Щеглова-Бородина, 1956).

### Согласное залегание рудных тел с вмещающими породами

На огромном фактическом материале разведочных партий и эксплуатационных работ было установлено, что в подавляющем большинстве колчеданных месторождений, особенно это четко проявляется для месторождений Южного Урала, имеет место согласное залегание рудных тел с вмещающими породами. Один из лучших знатоков колчеданных месторождений С. Н. Иванов отмечает согласное залегание как характерную черту колчеданных месторождений.

С точки зрения эпигенетической гипотезы, объяснение согласного залегания рудных тел с вмещающими породами встречает большие трудности. Единственное объяснение — это предпочтительное замещение рудами определенных литологических разностей пород, что, как уже отмечалось выше, не является доказанным фактом.

С позиций вулканического происхождения согласное залегание рудных тел с вмещающими породами объяснять легче. Слои рыхлого туфогенного и пирокластического материала были более доступны для проникновения термальных рудоносных растворов, эти слои чередовались с потоками плотных эфузивов, среди которых особенно большие пространства могли покрывать жидкотекущие лавы базальтового состава. Движение растворов проходило под покровом плотных базальтов и спилитов, согласно с залеганием пород, поэтому и рудные тела имеют согласное залегание. Там, где тектонические трещины прорывали плотные покровы пород, явившиеся водоупорным горизонтом, или экраном, отложение руд могло происходить по зонам дробления с образованием несогласных залежей. Однако поскольку общее строение вулканогенно-осадочных толщ определяется их послойным отложением, несогласные тела в колчеданных месторождениях развиты в подчиненном количестве.

Лучше всего согласное залегание рудных тел объясняется с позиций экзогенально-осадочного образования. Элементы несогласия, имеющиеся в рудных телах, особенно в лежачем боку, хорошо объясняются неровностями дна водоемов, в которых проходило отложение руд. Трещины, оползни,

сбросы, с участием которых шло формирование рельефа дна водоема, могли обусловить несогласия, проявляющиеся как в форме секущих породы узких тел (заполненные трещины), так и в форме тупых выклиниваний. Показательно, что висячий бок рудных тел обычно имеет более правильные очертания, чем лежачий. Это легко объясняется с позиций экстрагационно-осадочного отложения колчеданов. Лежачий бок отражает неровности дна водоема, в котором шло осаждение руд, эти неровности в тектонически мобильном районе могли иметь самые причудливые формы. Кровля рудных тел имеет ровную поверхность, что свойственно кровле пласта осадочного происхождения.

### Шаровые лавы спилитов

Характерной чертой спилит-кератофировой формации, вмещающей колчеданные месторождения, является наличие шаровых лав спилитов (Заварицкий, 1950).

С точки зрения эпигенетического образования руд, нахождение шаровых лав в рудоносных толщах случайно.

С точки зрения вулканогенной теории, это объясняется расположением вулканов вблизи береговой линии, что определяло широкое развитие подводных излияний базальтовых лав.

Не требуется комментариев к объяснению связи шаровых лав с колчеданными месторождениями при принятии экстрагационно-осадочной гипотезы. Раз отложение руд проходило под водой, то естественно, что жидкотекущие лавы, участвовавшие в формировании рудоносной толщи, обязательно будут иметь шаровую отдельность.

### Наличие в висячем боку месторождений диабазов или спилитов

Эта особенность проявляется на подавляющем большинстве южноуральских месторождений (Сибай, Бурибай, Султановское, Гай). На месторождениях Среднего Урала, залегающих в интенсивно метаморфизованных породах, висячий бок также чаще представлен диабазами или сланцами, производными основных пород.

Постоянство нахождения месторождений под покровом основных эффузивов послужило многим геологам основанием, чтобы приписывать диабазам некую экранирующую роль. Понятие «экран» в большинстве случаев механическое, лишенное геохимического смысла. Так, М. Б. Бородаевская пишет: «Особо следует подчеркнуть значение структурных и литологических экранов, ограничивающих или прерывающих оруденение по верти-

кали... в большинстве колчеданных месторождений рудные залежи располагаются на границах пирокластических пород кислого и смешанного состава с перекрывающими их породами, неблагоприятными для замещения рудным веществом. В южноуральских месторождениях эти породы почти всегда представлены диабазами (исключением является месторождение им. XIX Партийного съезда, где кровля рудовмещающей толщи сложена известняками)» (Бородаевская, 1963, стр. 7).

Как видно из приведенной выдержки, автор не вкладывает в понятие «экран» физико-химического смысла, ограничиваясь констатацией факта (экран ограничивает или прерывает оруднение по вертикали).

Попытаемся прежде всего разобраться, что же такое экран с геохимических позиций и каким образом на границе с ним может проходить ограничение или прекращение развития оруднения.

Выпадение рудного вещества из гидротермальных растворов может происходить в результате различных причин. Среди них можно отметить следующие.

1. Изменение химических условий миграции элементов в растворе: изменение общего химизма растворов ( $pH$ ,  $Eh$ ) при взаимодействии с породами, растворами другого состава и газами;

при изменении формы миграции соединения — переходе его в менее растворимое соединение (разрушение комплексных соединений, гидролиз, старение коллоидов и т. д.);

протекание обменных реакций с твердой фазой, например, осаждение меди на сульфидах железа:  $2Cu^{2+} + FeS_2 \rightarrow 2CuS + Fe^{2+}$ ; свинца на карбонатах:  $Pb^{2+} + CaCO_3 \rightarrow PbCO_3 + Ca^{2+}$ ;

в результате сорбционных процессов — сорбция тяжелых металлов органическими остатками, глинами, гелями.

## 2. Изменение внешних условий:

падение растворимости при уменьшении температуры раствора;

разрушение комплексных соединений в результате резкого падения давления;

возрастание концентрации вещества в ходе упаривания раствора, в котором идет миграция;

выпадение вещества при повышении его концентрации за счет фильтрационного эффекта.

В зависимости от причин, обуславливающих выпадение вещества из гидротермального раствора, можно выделить экраны, или, по определению А. И. Перельмана (1965), «геохимические барьеры»:

кислотно-щелочный (выпадение вещества под влиянием изменения кислотности растворов);

окислительно-восстановительный (выпадение вещества в ходе его восстановления или окисления);

сероводородный (выпадение халькофильных элементов при образовании нерастворимых сульфидных соединений);

карбонатный (выпадение трудно растворимых солей угольной кислоты);

обменный (под этим термином мы объединяем все реакции между элементами, находящимися в растворе и в твердой фазе, протекающие аналогично следующим  $2\text{Zn}^{2+} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{ZnS} + \text{Fe}^{2+}$ ;  $2\text{Pb}^{2+} + \text{FeS}_2 \rightarrow 2\text{PbS} + \text{Fe}^{2+}$ ;

сорбционный (выпадение вещества под влиянием процессов сорбции);

фильтрационный (обогащение раствора катионами с большими размерами гидратированных радиусов, протекающие при фильтрации через микропористые породы) (Коржинский, 1936; Овчинников, 1948);

термический (выпадение соединений за счет падения растворимости в более холодных растворах);

барический (выпадение вещества при резком падении давления, сопровождающееся превращением перегретых растворов в пар).

Процессы, протекающие на всех геохимических барьерах, ведут к отделению рудного вещества от растворов, составляющих основную массу. Одновременно на геохимическом барьере происходит разделение элементов по их химическим свойствам. Так, на сероводородном барьере будут осаждаться халькофильные элементы и некоторые элементы группы железа, что определит их парагенезис в месторождении. На миграцию таких элементов, как кальций, магний, натрий, сероводородный барьер влияния не оказывает, т. е. он для них барьером не является, и они уйдут с «отработанными» растворами. Одним из определяющих условий отложения рудного вещества на геохимических барьерах является непрерывное удаление «отработанных» растворов, освобождающих место новым порциям гидротерм. Без этого отложение рудного вещества прервется. Следовательно, в любом случае образование скоплений рудного вещества не может быть вызвано водонепроницаемым экраном. Плотные слои пород могут лишь явиться водоупорным горизонтом, под которым происходит движение гидротермальных растворов, подобно тому как движутся межпластовые воды. Форма пласта не меняет условий миграции элемента в воде. Аналогично этому не оказывает прямого влияния на миграцию вещества в гидротермальных растворах и форма складок. Можно сравнивать движение гидротермальных растворов и процесс отложения рудного вещества из них с протеканием воды в батареях центрального отопления. По каким бы замысловатым изгибам труб (по форме вполне имитирующими и синклинальные, и антиклинальные структуры) ни шли горячие воды, из них не выпадают растворимые соли. Однако достаточно воде просочиться сквозь соединения труб, как в месте капежа начинается выпадение

ние гидроокисей железа. Отложение последнего происходит на границе испарительного и окислительного барьера. Если проделать в трубе, на любом ее участке, капилляр и вводить через него сероводород, через короткое время на месте контакта воды с газом образуется скопление сульфида железа, отложение которого не имеет никакого отношения к форме трубы, определяясь только наличием сероводородного барьера, по достижении которого становится невозможной миграция железа в воде.

Влияние геохимических барьера нельзя рассматривать в отрыве от химизма растворов и элементов. Например, для железа, мигрирующего в кислой среде, геохимическим барьером могут явиться породы, при взаимодействии с которыми происходит нейтрализация растворов. Такими породами могут быть известняки. Для металлов, мигрирующих в щелочных растворах, известняки будут химически инертными.

Характер кислотности растворов, в которых проходила миграция рудного вещества колчеданных месторождений, может быть установлен на основании химических особенностей металлов, входящих в состав руд, и на основании наблюдаемых взаимоотношений руд с вмещающими породами и обломками пород в рудном веществе. Основной элемент, слагающий колчеданные руды, — железо. Растворенные соединения железа могут существовать только в кислой среде. Гидролиз  $\text{Fe}^{3+}$  наступает уже при  $\text{pH } 2,4$ .  $\text{Fe}^{2+}$  гидролизует при  $\text{pH } 5,5$ . В сероводородной среде, которую мы можем предполагать для процесса образования колчеданных месторождений, отложение сульфидов будет проходить в слабокислых или нейтральных растворах, а миграция возможна только в кислой среде. В частности, миграция меди совместно с серой, а также цинка возможна только в кислой среде.

Нейтрализация кислых растворов может проходить при взаимодействии с породами основного состава, в первую очередь известняками. Кислые растворы, просачиваясь в известняки, нейтрализуются. При наличии в растворах тяжелых металлов может проходить замещение известняков с образованием псевдоморфоз карбонатов железа, меди, свинца и других тяжелых металлов. При наличии в растворе ионов серы возможно образование сульфидных псевдоморфоз. Примером такого замещения могут служить псевдоморфозы пирита по кораллам и другой фауне, неоднократно отмечавшиеся в массивных рудах Сибайского месторождения. Несомненно, что замещение карбонатного материала сульфидами в процессе рудообразования имеет гораздо большее развитие, чем это представляется на основании находок фауны. Об этом говорит отсутствие обломков известняков в колчеданных рудах. Карбонатные породы потому и не встречаются (или встречаются очень редко) в виде обломков, что целиком замещаются рудным веществом и, не оставляя после себя никакого следа, не могут быть

спознаны, в то время как обломки пород, устойчивых, слабо замещаемых рудным веществом, постоянно фиксируются.

Следующими после известняков по активности взаимодействия с кислыми растворами стоят породы основного состава — диабазы, спилиты (Удодов и др., 1959). Этим породам приписываются свойства, неблагоприятные для замещения рудным веществом, поскольку, как правило, сульфидная минерализация, доходя до них, прерывается. Здесь картина аналогична той, что мы нарисовали для известняков. Оруденение в виде вкрапленности потому и не проникает в породы основного состава, что растворы, достигнув этих пород, вступают с ними в химическую реакцию, нейтрализуются, и рудное вещество выпадает. По мере поступления новых порций растворов идет растворение породы и залечивание образовавшейся полости сульфидами по плоскости соприкосновения пород с реагирующими растворами.

Иной характер имеет проникновение растворов в породы инертные, не вступающие с ними во взаимодействие. Кислые растворы, несущие тяжелые металлы, могут далеко проникать в такие породы по порам и трещинам и, постепенно изменяя свой состав, сбрасывать рудные компоненты в виде рассеянной вкрапленности, прожилков, примазок.

Таким образом, широкое развитие минерализации вкрапленного и прожилкового типов свидетельствует об инертном поведении пород по отношению к рудоносным растворам, а не о замещении этих пород. Такими инертными по отношению к кислым растворам породами являются кварцевые альбитофиры и другие эфузивные и интрузивные породы кислого состава.

Роль диабазов висячего бока при локализации рудных тел колчеданных месторождений может быть объяснена с различных генетических позиций следующим образом.

С позиций эпигенетического отложения руд плотные покровы диабазов являлись водонепроницаемыми горизонтами, под которыми шло движение гидротерм по слоям более рыхлых водопроницаемых пород — пирокластических туфов и брекчий. Химически активные диабазы при соприкосновении с кислыми растворами нейтрализовали их, способствуя выпадению рудного вещества.

С позиций вулканогенной теории роль диабазов объясняется аналогично.

С позиций экзогенного-осадочного происхождения диабазам должна быть прописана роль экрана в прямом понимании этого слова. Излившиеся на дно водоема, в котором проходило отложение руд, потоки жидкотекущих базальтовых лав могли полностью перекрыть участок дна, где осуществлялась встреча глубинных терм, несущих железо, с сероводородным барьером бассейна. При достаточной мощности базальтовых покровов, термальные растворы не смогут пройти сквозь них, и отложение

ние рудного материала прекратится. Базальты экранируют вулканические термы от сероводородной среды бассейна. Иначе будет обстоять дело при извержениях, сопровождающихся выбросами туфогенного материала. Туфогенный материал, падающий в бассейн, может перекрыть отложившиеся колчеданные руды, но, не обладая плотностью базальтовых покровов, он не может экранировать термальные источники от сероводородной среды бассейна. Просачиваясь сквозь толщи туфов и брекчий, термальные воды постепенно залячат сульфидным материалом поры и пустоты туфового слоя, в результате образуются или вкрашенные, или колчеданные руды, насыщенные «незамещенными остатками» пород. За такие же незамещенные «останцы» могут быть приняты вулканические бомбы и обломки пород, захороненные в рыхлых массах сульфидного материала, отлагавшегося на дне водоема (Власов, 1960).

### Резкие контакты массивных сульфидных руд с вмещающими породами как характерный признак колчеданных месторождений

С позиций эпигенетического отложения объяснение наличия резких контактов между массивными сульфидными рудами и вмещающими породами встречает большие затруднения. Допуская наличие метасоматических процессов, трудно понять, почему в одних случаях они ведут к образованию вкрашенных руд и руд типа «перебой», в других показывают полную инертность растворов, являя картину, свойственную простому заполнению открытых трещин. Некоторые исследователи делают такое допущение, но поскольку признание самой возможности существования в недрах земли полостей, по объему равных рудным телам Сибая или Гая, трудно представить, предполагается, что такие полости приоткрывались постепенно и по мере приоткрывания заполнялись рудным веществом (Бородаевская, 1963).

По существу это предположение мало отличается от прямого признания открытых полостей. Приоткрывание полости «сундучной» складки, согласно описанию М. Б. Бородаевской и др. (1963), можно уподобить приподниманию крышки сундука. Если учесть, что размеры этой «крышки» составляют сотни тысяч квадратных метров, а амплитуда перемещения — сотни метров, невозможно представить, как могла сохраниться ее целостность и экранирующая роль?

В свое время отсутствие сколько-нибудь удовлетворительного объяснения резких контактов рудных тел с вмещающими породами побудило А. В. Пэка (1948) выдвинуть предположение о существовании неких «Х»-пород, которые были полностью замещены рудным материалом. Разумеется, такое предположение не

приближало к решению проблемы генезиса колчеданных месторождений, но данную особенность взаимоотношений рудных тел с вмещающими породами объясняло более правдоподобно.

С позиций вулканогенной теории наличие резких контактов руд с вмещающими породами также не находит достаточно обоснованных объяснений.

Существование резких и постепенных переходов легко объяснимо с позиций экскалиационно-осадочного образования колчеданных месторождений. Отлагающийся на дне водоемов рудный материал, естественно, имеет четкий контакт с подстилающими породами, каким бы материалом они ни были представлены. То же относится к висячему боку, если в кровле рудного тела залегают диабазы или спилиты. Одновременно с этим иногда могут возникать условия, порождающие образование зон густых вкрапленников, колчеданных руд типа «перебой». Это возможно, когда скорость накопления туфогенного материала соизмерима со скоростью отложения сульфидов. Плавное нарастание интенсивности отложения вулканического материала может даже дать картину постепенного перехода от массивных руд к вкрапленным. Известно, что такие переходы, хотя и не столь часто, как резкие, но встречаются.

Таким образом, с позиций экскалиационно-осадочного образования одинаково хорошо могут быть истолкованы и характерные, и мало распространенные типы взаимоотношений между рудами и вмещающими породами.

### Отношение колчеданных тел и жильных пород

Выяснение взаимоотношений рудных тел с дайками предстает с большой интересом для установления возраста оруденения и, следовательно, его генезиса. В связи с этим все геологи, занимавшиеся изучением колчеданных месторождений, уделяли этому вопросу большое внимание. Наиболее хорошо изучены в колчеданных месторождениях Урала взаимоотношения рудных тел и даек основного состава (Ленных, 1959; Пастухов, 1961; Куршакова, 1960; Скрипиль, 1960). Эти исследователи для ряда месторождений Южного Урала принимают отчетливо пострудный возраст даек основного состава. Л. Д. Куршакова (1960) для Бурибаевского месторождения признает пострудным возраст всех даек, и диабазов, и альбитофиров. К иным выводам по тем же месторождениям приходит М. Б. Бородаевская (1963). Она ставит под сомнение пострудный возраст диабазовых даек, а в отношении даек кварцевых альбитофиров прямо склоняется к признанию их дорудного возраста аналогично тому, как это сделал для Кабанского месторождения В. П. Логинов (1950).

Такое различие во взглядах на явления при использовании

одних и тех же приемов установления его природы может быть следствием необъективности метода или двойственности самого явления, т. е. наличием и дорудных, и пострудных даек. В связи с такой неопределенностью мы воздержимся от истолкования обеих точек зрения, отметив только, что нами для Бурибаевского месторождения отмечались лишь явно пострудные (секущие) дайки основного состава.

Возраст даек кварцевых альбитофиров чаще всего достоверно не устанавливается. Не исключено, что за такие дайки могут приниматься прослои и потоки эфузивов, перекрывающие рудное тело в период его отложения на дне водоема. Захороненный в толще колчедана, этот прослой может быть принят за пострудную дайку, если он был достаточно плотным и минерализация в нем не проникала, и за дорудную, если слагавший прослой материал был проницаемым и в нем могли просачиваться растворы, вследствие чего прослой содергит сульфидную минерализацию. В действительности в этом случае отложение материала прослоя относится к внутрирудному времени.

### О видимой приуроченности колчеданных месторождений к брахиантиклинальным структурам

Детальное изучение ряда южноуральских месторождений показало, что многие из них залегают в брахиантиклинальных складках. Впервые это было установлено для Сибаевского, а затем для Учалинского, Бакр-Узякского, Тубинского, Султановского месторождений (Иванов, 1955). Менее определена приуроченность к антиклинальным структурам сильно метаморфизованных месторождений Среднего Урала. Для большинства из них характерно залегание в изоклинальных складках или в крыле крупных антиклиналей, которые трудно параллелизовать с брахиантиклиналями, подобными вмещающей Султановское месторождение. Так, совершенно отчетливо моноклинальное залегание Дегтярского и Карабашского месторождений. Трудно представить, что в процессе динамического метаморфизма породы, слагавшие ранее брахиантиклинальную складку, были выпрямлены и превращены в моноклиналь. Кстати, последние исследования Гайского и Бурибаевского месторождений, проведенные М. Б. Бородаевской (1963), показывают, что брахиантиклинальные структуры в этих месторождениях явно не выражены, а локализация руд как будто определена тектоническими структурами.

Вопрос о связи колчеданных месторождений с антиклинальными структурами является частью чрезвычайно актуальной проблемы о приуроченности гидротермальных месторождений к сводам антиклиналей, причем в настоящее время мы, по-видимому, еще далеки от его разрешения.

Приуроченность жильных месторождений к сводам антиклиналей Ф. И. Вольфсон (1962) объясняет тем, что изгибание прочных слоев, образующих свод антиклиналии, приводит к уменьшению нагрузки вышележащих толщ на шарнир складки. В результате в замке складки могут возникнуть полости и отслоения, благоприятные для заполнения рудным материалом. Нет необходимости говорить, что представления о полостях, способных вместить Сибаевское или Учалинское месторождение, не выдерживают критики. Что же касается возникновения полостей, достаточных для проникновения рудоносных растворов, то здесь вряд ли могут быть возражения.

Очень интересные соображения о роли брахиантиклинальных складок в формировании сульфидных месторождений приводит А. И. Германов (1961). Согласно его представлениям, под куполами брахиантиклинальных складок скапливаются различные газы, в составе которых может оказаться и сероводород, являющийся осадителем тяжелых металлов. Гидротермальные или просто межпластовые воды, несущие в своем составе тяжелые металлы, сбрасывают их в форме сульфидов в участках скопления сероводорода, т. е. под сводами антиклиналей.

Источник сероводорода А. И. Германов видит в биогенных процессах, связанных с жизнедеятельностью бактерий. В районах вулканической деятельности можно отнести его за счет газовых струй вулканов. В областях, захваченных региональным метаморфизмом, сероводород может поставляться в больших количествах битуминозными известняками. Таким образом, складчатость, формируя антиклинальные структуры, готовляет участки, где могут длительное время существовать условия геохимического сероводородного барьера. Тектонические разломы могут способствовать рудоотложению, подводя к геохимическому барьеру рудоносные растворы, но могут также являться причиной нарушения условий рудоотложения. Последнее произойдет в том случае, если будет нарушена целостность кровли структуры и под ней перестанет скапливаться сероводород.

Рассмотренное выше объяснение приуроченности отложения сульфидных руд к антиклинальным структурам может быть использовано сторонниками эпигенетической гипотезы для таких месторождений, как Султановское, Сибаевское, но оно совершенно непригодно для трактовки возникновения рудных тел Дегтярского, Гайского, Блявинского месторождений.

С позиций экзогалакционно-осадочного образования колчеданных месторождений приуроченность некоторых из них к антиклинальным структурам может быть объяснена различными механическими свойствами пород, вмещающих месторождение.

Если в кровле рудного тела залегают диабазы — породы с высокой механической прочностью, то при наличии двухстороннего

бокового давления вначале произойдет уплотнение более податливых пород. Это породы лежачего бока, трещиноватые, измененные просачивающимися гидротермальными растворами, и, возможно, сами колчеданные тела, сложенные сажистым пиритом с прослойками самородной серы (Власов, 1960). Сдавливание пород, подстилающих диабазы, будет сопровождаться выпучиванием, подирианием и выгибанием вышележащего слоя, что создает благоприятные условия для образования антиклинальной складки с пегрибом в месте локализации колчеданных тел.

Если перекрывающие породы представлены не плотными диабазами, а податливыми породами, например туфами, вероятность возникновения в месте локализации колчеданных тел антиклинальной складки не выше вероятности образования синклиналии. При слишком энергичных динамических процессах породы, вмещающие колчеданные месторождения, могут быть смяты в изоклинальные складки и даже опрокинуты, как это предполагал для Дегтярского месторождения А. Н. Заварицкий.

### Наличие сульфидной вкрапленности во вмещающих породах и различие свойств пирита из массивных колчеданных руд и рассеянной сульфидной минерализации

Наличие вкрапленности пирита во вмещающих породах колчеданных месторождений можно считать характерной чертой. Особенно широко вкрапленность развита в породах кислого состава — кварцевых альбитофирах, их туфах, кварц-серитовых породах и сланцах. Породы основного состава — диабазы, спилиты, как правило, не содержат вкрапленников пирита. Это отчетливо проявляется и на детально изучавшемся нами Султановском месторождении и на других колчеданных месторождениях Урала (Иванов, 1958; А. Н. Заварицкий, 1950; Бородавская, 1963).

Так как эфузивы основного состава — диабазы, спилиты — часто залегают в висячем боку, а лежачий сложен кварцевыми альбитофирами, сульфидная вкрапленность шире развита в лежачем боку месторождений.

Пирит вкрапленников обычно представлен кристаллическими разностями, среди которых для южноуральских месторождений (Блявинское, Сибаевское, Учалинское, имени XIX Партийного съезда) отчетливо преобладает пирит пентагонального габитуса. В месторождениях Среднего Урала (Карабашское, Дегтярское, Зюзельское, Калатинское и др.) встречаются только кристаллы кубического габитуса, пентагондодекаэдрические формы отмечаются исключительно редко.

Султановское месторождение в этом отношении занимает промежуточное положение; в нем распространены, больше всего во

вкрапленниках, пентагональные кристаллы пирита, однако встречаются и кубические разности, последние несколько шире развиты в южной и центральной частях месторождения.

Преобладание кубических форм пирита в рудах среднеуральских месторождений, согласно А. Н. Заварицкому (1950), является показателем их метаморфизма. Это, по-видимому, относится и к вкрапленным во вмещающие породы порфиробластам.

Интересно отметить общность термоэлектрических свойств пиритов из вкрапленников во вмещающих породах и порфиробласт из массивных руд. Коломорфный, скрытокристаллический или массивный пирит, слагающий основную массу руд колчеданных месторождений, имеет иные свойства. Пириты вкрапленников Султановского месторождения характеризуются электронной проводимостью. Такую же проводимость показали все имевшиеся в нашем распоряжении пириты вкрапленников Дегтярского, Карабашского, Зюзельского, Калатинского и Ново-Ежовского месторождений.

Пирит, слагающий основную массу массивных руд Султановского месторождения, обладает дырочной проводимостью.

Проведенные экспериментальные работы по изучению полупроводниковых свойств пирита и синтезу пирита с заданной проводимостью показали, что электронная проводимость возникает при наличии в решетке пирита изоморфных примесей, замещающих железо, при условии, что их валентность выше валентности железа. Пириты, лишенные изоморфных примесей, имеют дырочную проводимость. Поскольку возможность изоморфного вхождения элементов-примесей в решетку минерала-хозяина растет с ростом температуры минералообразования, пириты, кристаллизовавшиеся при высоких температурах, будут содержать больше изоморфных примесей. Это обусловливает их электронную проводимость. Пириты низкотемпературные, лишенные изоморфных примесей, имеют дырочную проводимость (Соминский, 1961).

Таким образом, электронная проводимость пирита из вкрапленников в отличие от дырочной проводимости основной массы пирита, слагающего массивные руды, прямо указывает на различие в температурах их образования. В пользу последнего говорит и отсутствие газово-жидких включений в пирите, слагающем массивные колчеданные руды, в то время как пириты вкрапленников содержат их в значительном количестве.

С позиции эпигенетического происхождения руд наличие сульфидной минерализации объясняется выпадением пирита из гидротермальных растворов, просачивающихся в стороны отrudоподводящих каналов и рудных тел. Таким образом, предполагается, что вкрапленность пирита сингенетична пириту рудных тел. Но в таком случае невозможно объяснить, почему существуют различия в характере термоэлектрических свойств пирита, почему в пиритах из вкрапленников газово-жидкие включения сохранились, а в пиритах из массивного колчедана они от-

существуют. Все это, по нашему мнению, указывает на различие температур образования пиритов, причем на большую температуру образования пиритов вкрапленников.

Ряд исследователей выделяет несколько стадий образования пирита. Так, Н. В. Петровская (1963) для Гайского месторождения выделяет четыре стадии пиритовой минерализации. Пирит, слагающий основную массу рудных тел, отнесен к первой стадии. Поскольку образование пирита вкрапленников проходило при более высоких температурах, естественное было бы полагать, что именно они отлагаются в начале процесса. Далее, неясно, почему первая пиритовая стадия, с которой было связано отложение подавляющей массы пирита, не оставила после себя следов рассеянной минерализации.

С позиций гипотезы Заварицкого вкрапленность во вмещающих породах объясняется переотложением пирита в ходе совместного метаморфизма рудных тел и вмещающих пород.

Изучение термоэлектрических свойств пирита и особенностей их декрепитации, по нашему мнению, дает конкретный материал, подтверждающий предположения, заключающиеся в гипотезе А. Н. Заварицкого. Отсутствие газово-жидких включений в пирите, слагающем основную массу серноколчеданных руд Султановского месторождения, свидетельствует о том, что температура их метаморфизма была выше температуры образования. В ходе метаморфизма газово-жидкие включения в пирите были разрушены. Незначительная часть материала рудных тел была переотложена и образовала вкрапленники во вмещающих породах и порфиробласты пирита в колломорфных и тонкозернистых рудах. Пириты этих порфиробласт представлены кристаллами пентагонального, реже кубического габитуса. Данные декрепитации показывают наличие в них большого количества газово-жидких включений, разрушение которых происходит в температурном интервале 300—550°. Наличие большого количества газово-жидких включений установлено для пиритов из вмещающих пород всех изучавшихся нами месторождений (Дегтярское, Карабашское, Зюзельское, Молодежное). Кроме того, халькопирит из прожилков и массивного медистого колчедана всегда содержит большое количество газово-жидких включений, что также говорит о его перекристаллизации в ходе метаморфизма (или о его отложении при больших температурах).

Электронная проводимость, свойственная высокотемпературным пиритам, отмечается только для пиритов вкрапленников. Пирит, слагающий массивный колчедан, имеет дырочную проводимость, характерную для низкотемпературных пиритов.

С позиций экскгалиционно-осадочного образования колчеданных месторождений остается в силе все сказанное выше в подтверждение метаморфической природы вкрапленности и образования ее при больших температурах, чем отложение ос-

новной массы пирита колчеданных руд. В дополнение отметим, что высокая дырочная проводимость пиритов, слагающих массивные серно-колчеданные руды, может свидетельствовать о их осадочном происхождении, так как все осадочные пириты и марказит характеризуются высокой дырочной проводимостью.

### Состав и особенности сложения руд

Среди особенностей руд колчеданных месторождений А. Н. Заварицкий (1943), Т. Н. Шадлун (1959), С. Н. Иванов (1955) и другие исследователи отмечают как характерные следующие черты:

постоянный парагенезис основных рудных минералов гипогенных руд;

широкое развитие в рудах южноуральских месторождений сажистого пирита, марказита;

развитие колломорфных текстур в рудах южноуральских месторождений;

развитие полосчатых текстур в среднеуральских месторождениях.

Общность химического состава руд всех колчеданных месторождений свидетельствует о сходных условиях их образования. Основной чертой геохимического процесса образования колчеданных руд является высокий потенциал серы, определивший накопление огромных масс бисульфида железа — пирита. Отчетливое преобладание пирита над ненасыщенными серой сульфидами (пирротин) указывает на то, что в ходе отложения основной массы руд постоянно существовал избыток серы. Постоянным компонентом руд колчеданного типа являются медь, цинк; в подчиненных количествах, но всегда присутствуют мышьяк, селен, теллур, серебро, золото.

Полиметаллическое оруденение имеет явно наложенный характер, этим объясняется неравномерность его распределения (Петровская, 1963; Шмидт, 1959). Общность химического состава руд свидетельствует о сходном составе растворов, из которых они выпадали. Различные же формы обособления минералов свидетельствуют о различных условиях рудоотложения. Колломорфные текстуры, широко развитые в ряде южноуральских месторождений, по мнению А. Н. Заварицкого (1950), могли возникать за счет метасоматического замещения пород коллоидными растворами. Отсутствие их на среднеуральских месторождениях свидетельствует или об ином характере растворов, или о метаморфизме, уничтожившем первичные текстуры руд.

Полосчатые текстуры в колчеданных месторождениях Среднего Урала ряд исследователей считает результатом метаморфической перегруппировки сульфидного материала руд (А. Н. Заварицкий,

1936; Шадлун, 1950; Иванов, 1955), другие относят их возникновение за счет послойного замещения ранее рассланцованных пород (Кузнецова, 1939; Sticknei, 1915, и др.).

В последние годы полосчатость в строении массивных колчеданных руд все чаще стали отмечать и в слабо метаморфизованных месторождениях Южного Урала. Наиболее вероятно предположение, что эта слоистость является нормальной слоистостью осадочно-го происхождения (Ленных, 1959). Однако наряду с последней описана слоистость, ориентировка которой относительно контактов рудных тел с вмещающими породами позволяет предположить ее первично-метасоматическую природу.

Отсутствие в рудах среднеуральских месторождений марказита и вюрцита может указывать на различные условия отложения. Марказит выпадает в более кислой среде, чем пирит (Бетехтин, 1940). Возможно, в этом проявляется одно из различий условий образования средне- и южноуральских месторождений.

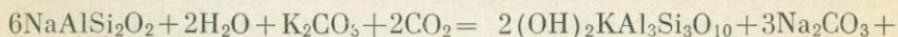
Мы ограничимся сделанными замечаниями, поскольку вопросы структурных особенностей и состава руд детально разобраны многими исследователями (А. Н. Заварицкий, 1936, 1943; Шадлун, 1950). Нахождение слоистых текстур в неметаморфизованных месторождениях и широкое развитие дисперсного пирита говорит об экскалиационно-осадочном образовании руд.

Удовлетворительного объяснения различий в структурах и минеральном составе с позиций эпигенетического образования колчеданных руд получить не удается, для этого необходимо исходить из того, что месторождения Южного и Среднего Урала возникли при принципиально различных процессах, т. е. генетически являются месторождениями различного типа.

### О вероятной форме переноса рудного вещества при образовании колчеданных месторождений и о многостадийности процесса рудоотложения

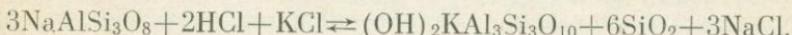
Выдвинутая в начале века гипотеза образования колчеданных месторождений путем замещения серицитовых сланцев сульфидным материалом (Sticknei, 1915) не была обоснована с точки зрения физико-химических возможностей протекания процесса. В сущности, нет достаточно убедительных обоснований и в настоящее время. Особенно это относится к рудной стадии образования месторождения, т. е. к замещению силикатных минералов пиритом и другими сульфидами.

Метасоматические процессы, ведущие к преобразованию кислых эффузивов в породы кварц-серицитового состава, могут проходить при воздействии на породы растворов, насыщенных углекислотой. Одновременно должен существовать привнос калия:



+12SiO<sub>2</sub>. Более основные плагиоклазы могут изменяться аналогичным образом, но в продуктах реакции, кроме кремнезема и серицита, будет присутствовать кальцит.

Кислые гидротермальные растворы, проникая в породы, могут привести к аналогичному преобразованию. Так, в лабораторных условиях Грунер (Gruner, 1944) получил серицит, воздействуя на альбит соляной кислотой в присутствии хлористого калия:



Развитие серицитизации под влиянием кислых вулканических терм в районах деятельности современных вулканов описала С. И. Набоко (1961). Обе приведенные реакции идут с соблюдением правила равенства молекулярных объемов исходных и конечных продуктов реакции (Lindgren, 1918).

Совершенно иначе обстоит дело при метасоматическом процессе замещения кварц-сериицитовых пород сульфидами. Прежде всего здесь понятие «метасоматическое замещение» не укладывается в рамки обменных реакций. Мы полагаем, что существовали некие химические растворы, способные полностью или частично растворять силикатные минералы и отлагать на их месте сульфиды тяжелых металлов. Таким образом, гидротермальные растворы должны одновременно обладать огромной агрессивностью по отношению к кислым силикатным породам и содержать в себе большое количество серы и железа, эквивалентное (по сумме молекулярных объемов) растворяемому количеству силикатных минералов.

Для силикатных пород типа кварцевых альбитафиров агрессивными могут быть щелочные растворы, в которых вынос основного элемента — кремния может осуществляться в форме хорошо растворимых соединений типа Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Алюминий в щелочных растворах может выноситься в виде алюмината натрия NaAlO<sub>2</sub>.

Однако щелочные растворы не могут переносить сульфиды тяжелых металлов. Растворимость последних измеряется миллиардными частями моля на литр. Не памного повышается их растворимость и в кислых растворах. Это послужило основанием А. Г. Бетхтину (1955) для отрицания возможности переноса тяжелых металлов в виде истинных растворов тех сернистых соединений, которые мы наблюдаем в виде минералов.

Попытка объяснить перенос сульфидов тяжелых металлов в форме коллоидов также встречает большие трудности. Коллоиды сульфидных соединений более устойчивы при низких температурах. Даже предполагая возможность образования коллоидов в «очагах» гидротерм, мы не можем объяснить, почему выпадение рудного материала происходит в зонах более низких температур, где устойчивость коллоидных систем растет.

В последнее время уделяется большое внимание изучению возможностей переноса тяжелых металлов в виде комплексных сое-

динений типа  $ZnS_2O_3$ ,  $FeS_2O_3$ , хорошо растворимых в растворах тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  (Ольшанский, Иваненко, 1958). Однако и этому противоречит большая устойчивость комплексных соединений при низких температурах, кроме того, приходится предполагать, что с глубиной растет окислительный потенциал среды, что трудно увязать с имеющимися представлениями о возрастающей роли кислорода на меньших глубинах.

Совершенно по-иному представляется картина переноса и отложение тяжелых металлов в гидротермальных растворах при принятии ведущей роли геохимических барьеров.

Выше мы останавливались на идеях А. И. Германова (1961), согласно представлениям которого перенос железа, меди и других тяжелых металлов проходит в форме легко растворимых хлоридов, сульфатов. Миграция серы в форме сероводорода идет отдельно от миграции тяжелых металлов. Осаждение сульфидов металлов происходит на месте встречи фронта вод, насыщенных сероводородом, и терм, несущих растворимые соединения этих металлов.

Предположения А. И. Германова не встречают никаких возражений с точки зрения возможности протекания таких химических реакций. Все продукты взаимодействия реально наблюдаются в природе. Это позволяет нам не погружаться в область гипотетических предположений о возможном переносе в форме тех или иных комплексных или коллоидных соединений, которые в природе не наблюдаются, но известны химикам. Уместно напомнить, что возможности природы неизмеримо более ограничены по сравнению с возможностями современной химии. Так, число известных нам минералов едва превышает 2500, число же искусственно синтезированных соединений (не считая органических) составляет десятки тысяч.

Гипотеза А. И. Германова о переносе и отложении сульфидов тяжелых металлов с образованием залежей колчеданных руд в антиклинальных структурах под покровом диабазов не рассматривает вопроса о растворении огромной массы пород, на месте которых отложились массивные колчеданные руды, и, с этой точки зрения, также несостоятельна. Ответ на это, нам кажется, заключается в признании экспансационно-осадочного отложения руд на дне водоемов вблизи действующих вулканов.

Отложение сульфидов железа происходит за счет взаимодействия сульфатных или сульфатно-хлоридных вод, содержащих железо, с сероводородными термами, выходящими в данной части водоема (кратерного озера).

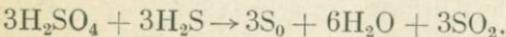
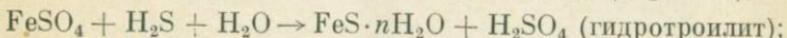
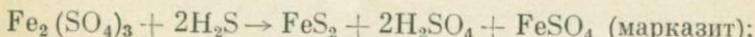
Сульфиды железа выпадают в виде черного сажистого осадка, к которому примешивается самородная сера. Нерудные минералы и обломки пород, находящиеся в сульфидном материале, попадают туда при извержении вулканов и размыте берегов. Мощность отдельных линз сульфидов будет определяться интенсивностью привноса термальных вод и временем существования геохимического барьера и достигать десятков и сотен метров. Наряду со слоис-

тыми текстурами в сульфидном материале широко развита конкремиевидная текстура.

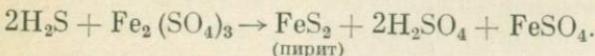
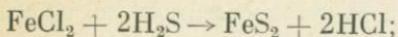
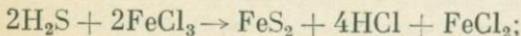
В отличие от изложенных ранее гипотез о возможном характере рудоносных растворов и возможном механизме образования руд в механизме образования экскальационно-осадочных отложений сульфидов железа нет допущений. Приведенное нами описание относится к кратерным озерам Камчатки и Курильских островов и заимствовано из работы Г. М. Власова «Особенности кратерно-озерных отложений» (1960).

Отложение рудного материала в озерно-кратерных или прибрежно-морских условиях может обусловить различие в текстурных, минералогических, а также морфологических особенностях колчеданных руд. Рассмотрим некоторые из них.

В кратерно-озерных условиях, когда отложение бисульфидов железа идет в кислой среде (нейтрализация щелочных сероводородных терм кислыми водами озера; последние в избытке), наряду с выпадением гидротроилита, сажистого пирита будут выпадать марказит и самородная сера:



Бурный ход реакции, обусловленный высокой температурой озерных вод, может способствовать перемешиванию донных осадков, образованию в них неправильных текстур, напоминающих колломорфные. Возможно также образование коллоидов полисульфидов железа. В морских условиях, когда осаждение бисульфидов железа идет в щелочной среде (нейтрализация кислых терм, несущих железо, слабощелочными сероводородсодержащими водами придонной части), можно предполагать иной характер протекания процесса. В отложениях будет преобладать пирит (Бетехтин, 1940). Вероятный ход реакции следующий:



Поскольку отложение идет в устойчиво щелочной среде, соляная и серная кислоты нейтрализуются и выводятся из реакции, возможно, с образованием  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ .

Выпадение самородной серы не будет проходить или будет проходить в ограниченном масштабе. Необходимо учитывать также различия в морфологии рудных тел, отлагаемых в озерно-кратерных впадинах и в прибрежных условиях. Первые будут

иметь формы линз, округлого очертания в плане. Не представляется невероятным отложение в кратерах потухших вулканов толщи сульфидов в сотни метров (Власов, 1960). Морфологически такие рудные тела будут приближаться к столбообразным. Явно согласным с вмещающими породами у них будет только один контакт — контакт с перекрывающими породами. Заполнение сульфидами железа трещин и впадин в дне кратерного озера может обусловливать самую причудливую форму лежачего бока.

В прибрежных условиях, когда отложение сульфидов не ограничивается размерами водоема, могли возникать более обширные по площади рудные тела. Вместе с тем эти тела будут иметь относительно малые мощности, т. е. форма их ближе соответствует пластовой. Для залежей такого типа согласное залегание с вмещающими породами проступает более отчетливо. Однако и здесь возможно заполнение сульфидным материалом отдельных впадин и трещин в морском дне, что ведет к образованию видимого несогласия. Для рудных образований прибрежно-морских отложений менее характерны колломорфные текстуры вследствие более спокойного процесса отложения и большей возможности перемыча и переотложения осадка.

Метаморфизм рудных тел начинается еще в стадию накопления кратерно-озерных толщ. Так, Г. М. Власов (1960) описывает замещение самородной серы сульфидами железа. Это замещение продолжается и после прекращения вулканической деятельности. Повышение температуры отложений озерно-кратерного типа, обусловленное возрастшей вулканической активностью, внедрением даек и т. д., может привести к расплавлению самородной серы. Расплавленная сера выжимается по трещинам, секущим вмещающие породы. Позже эти прожилки серы будут замещены сульфидами железа, прожилки которых, таким образом, оказываются секущими.

Дальнейшие метаморфические изменения, связанные с процессами складкообразования, ведут к частичному изменению формы рудного тела, перекристаллизации руд, т. е. придают им окончательные черты, свойственные колчеданным месторождениям.

Метаморфизм колчеданных месторождений, по мнению А. Н. Заварicкого (1950), не сопровождался привносом рудного вещества, а лишь обусловил его перегруппировку. За счет последней образована вкрашенность пирита, произошло переотложение халькопирита и сфалерита в виде прожилков, возникла зональность в распределении меди и цинка внутри рудных тел.

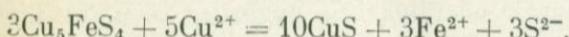
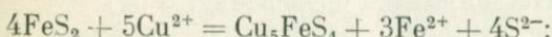
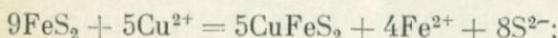
С иных позиций подходят геологи, придерживающиеся эпигенетической гипотезы. В настоящее время считается общепризнанным существование многостадийного процесса оруденения, причем большинство исследователей отложение пирита, слагающего массивные руды, относят к первой стадии. На эту стадию наложена одна или несколько полиметаллических и золоторудная стадия (Григорьев, 1948; Шмидт, 1959; Петровская, 1963).

Выделение различных стадий минерализации проводится на основании наличия секущих прожилков и замещения пирита другими рудными минералами. В последнее время к этому привлекаются и данные изотопного исследования серы (Петровская, Гриненко, 1962).

Возможность метасоматического замещения пирита халькопиритом, сфалеритом, галенитом происходит из большего, по сравнению с железом, сродства серы с медью, цинком и свинцом. Сернистые соединения названных металлов по сравнению с пиритом имеют, кроме того, меньшую растворимость.

Картину метасоматического замещения пиритов сульфидами меди Д. П. Григорьев (1948) представляет как «...процесс соединения ранее образовавшихся в колчеданах сульфидов с веществом, привносимым минерализующими растворами» (стр. 39).

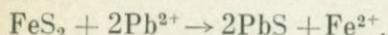
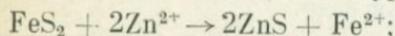
Полагая, что замещение пирита сульфидами меди шло при постоянном объеме, Д. П. Григорьев считает процесс замещения стадийным. Общая тенденция процесса ведет к образованию минералов с большим содержанием меди и меньшим содержанием железа и серы:



Вынос части железа и серы за пределы рудного тела может вести к образованию пиритной вкрапленности.

Д. П. Григорьев особо подчеркивает, что для образования сульфидов меди не требовалось привноса серы, последняя заимствовалась из пирита серноколчеданных тел. С этим предположением можно целиком согласиться, так как в нем, по-видимому, заключается решение «неразрешимого» вопроса относительно совместного переноса серы и тяжелых металлов в гидротермальных растворах (Бетехтин, 1955).

Химизм замещения пирита сфалеритом и галенитом может быть представлен следующим уравнением:



Таким образом, пирит, вступая в реакцию с медью, свинцом, цинком, служит для них геохимическим барьером, ограничивающим миграцию ионов этих металлов. Таким же барьером является пирит для серебра, золота (Бужор, 1950), а также для металлов, имеющих большее, чем у железа, сродство с серой. Для элементов, не образующих с серой устойчивых малорастворимых сульфидов (например, кальция, кремния, натрия), пиритные тела не будут являться геохимическим барьером. Не являются они гео-

химическим барьером и для железа. Этот очевидный факт следует рассмотреть подробнее. При отложении сульфидов железа в озерно-кратерных впадинах совместно с ним отлагается некоторое количество тяжелых металлов, в частности меди. Железо, привносимое в виде хлористых и сернокислых соединений, в основном заимствуется из гидротермально измененных пород, в ходе кислотного выщелачивания которых вместе с железом выносилась и медь (Набоко, 1962).

Концентрация железа в вулканогенных породах в среднем в 300 — 500 раз выше концентрации меди (0,01 меди, 3 — 5% железа). Близкое или несколько большее отношение железа к меди следует ожидать в кислых термальных растворах, выщелачивавших породы. В действительности в водах современных термальных вулканических источников содержание меди редко достигает тысячных долей процента (Толстыхин, 1958). Осажддающиеся сульфиды железа будут в процентном выражении содержать меди больше, чем вмещающие породы, но отношение железа к меди остается близким к таковому в выщелачиваемых породах. Это действительно и наблюдается в современных озерно-кратерных отложениях пирита и в серноколчеданных рудах, на которые не наложена полиметаллическая стадия оруденения.

Гидротермальные растворы так называемой полиметаллической стадии тоже могли обогащаться рудными элементами за счет пород, сквозь которые они просачивались (Судовиков, 1968). Так же, как и вулканические термы, эти растворы будут содержать железа в сотни раз больше, чем меди. Тем не менее при прохождении этих гидротерм через колчеданные рудные тела последние могут обогащаться медью, так как для железа пирит, слагающий рудное тело, не является геохимическим барьером.

Халькофильные элементы, имея различное сродство с серой, неодинаково интенсивно замещают пирит. Следовательно, их миграция в пределах сульфидного геохимического барьера неодинакова. Результатом этого является возникновение зональности отложения полиметаллов, которая особенно четка проявляется при рассмотрении величин соотношений элементов с различной подвижностью: Cu : Zn; Ag : Zn; Au : Ag и др.

При движении гидротермальных растворов под экранирующим горизонтом пород основного состава гидротермы будут проникать в рудные тела со стороны висячего бока, это вызовет появление зональности, обратной той, что возникает в рудных телах, где имело место восходящее движение термальных растворов полиметаллической стадии.

При движении гидротермальных растворов по пористым туфогенно-обломочным породам, вмещающим колчеданные залежи, происходит частичный сброс рудных элементов в форме пиритной вкрапленности, что обусловливает возникновение так называемых первичных ореолов рассеяния.

Различное направление движения гидротермальных растворов, определенное структурой и тектоникой рудного поля, является причиной возникновения разнонаправленной зональности.

Тела сульфидов железа, оказавшиеся в силу тектонических и структурных особенностей залегания в стороне от потоков гидротермальных растворов и не испытавшие поэтому обогащения полиметаллами, сохраняют свой первичный состав. Такими являются тела, сложенные серным коледаном (см. фиг. 10).

### Оценка масштабов переотложения вещества в ходе метаморфического изменения пород, вмещающих колчеданные месторождения

Подтверждением метаморфической природы полиметаллического оруденения в колчеданных месторождениях могло бы явиться составление баланса элементов, выносимых из одних зон и отлагающихся в других зонах метаморфизма. Такого рода исследование было проведено для Сибаевского месторождения В. А. Прокиным (1960), показавшим, что количество выносимого в ходе метаморфизма эфузивных пород железа, кальция, кремния было вполне достаточно и для образования рудного тела, и для возникновения зоны окварцевания, карбонатизации и гематитизации во вмещающих месторождения породах. Однако в работе не решен вопрос об источнике серы. Кроме того, попытка подсчитать баланс вещества для одного месторождения принципиально трудно осуществима. Для одного месторождения мы всегда имеем дело лишь с частью пространства системы, в которой происходит перераспределение вещества, в связи с чем более ясное представление о процессе, вероятно, можно получить, сравнивая данные по породам не одного рудного поля, а по многим объектам, т. е. опираясь не на местные, локальные, а на региональные кларки. Для выяснения последних нами использованы образцы пород, в различной степени измененных гидротермальными процессами, из нескольких участков зеленокаменных толщ Среднего Урала.

Кларки подсчитывались по следующим группам пород:

1. Наименее метаморфизованные породы: порфиры плагиоклазовые, сохранившие во вкраплениниках неальбитизированный плагиоклаз, преимущественно андезитовые порфиры.
2. Нацело альбитизированные порфиры, определяемые как альбитофиры или метакварцевые альбитофиры.
3. Породы, целиком утратившие первичный эфузивный облик:
  - а) кварц-серicitовые сланцы;
  - б) кварц-хлоритовые сланцы.

Для вычисления кларка меди, цинка, свинца, никеля, кобальта, хрома, ванадия, молибдена, бария, стронция использовались данные приближенно-количественных спектральных анализов.

Таблица 27

## Количество рядовых проб и районы их отбора

№ групповой пробы	№ лабораторный	Группируемые породы	Район отбора, свита	Количество рядовых проб
17a	13 184	Альбитофиры	Кировоградский, рудоносная свита	20
17	13 183	»	Кировоградский, рудоносная свита, Ежовская полоса	4
6	13 170	»	Дегтярский, рудоносная свита	27
2	13 165	»	Полевской, зюзельская свита	4
				55
18	13 185	Андезитовые порфириты	Кировоградский, рудоносная свита	7
18a	13 168	То же	Кировоградский, шуралинская свита	5
9	13 173	» »	Дегтярский, зюзельская свита	7
10	13 174	» »	Дегтярский, рудоносная свита	16
16	13 182	» »	Карабашский	13
3	13 166	» »	Полевской, зюзельская свита	17
				65
18	13 172	Сланцы серицит-кварцевые	Дегтярский, рудоносная свита	7
11a	13 177	Кварц-серицитовые сланцы	В. Уфалейский, ольховская свита	3
15	13 181	То же	Карабашский	19
				29
7	13 174	Кварц-серицит-хлоритовые сланцы	Дегтярский, рудоносная свита	14
11	13 176	То же	В. Уфалейский, ольховская свита	14
12	13 178	» »	В. Уфалейский, коркодинская свита	16
14	13 180	» »	Карабашский	25
				69

Точность анализа характеризуется относительной ошибкой  $\pm (25+ +50)\%$ . Кларк вычислялся как среднеарифметическая величина. Кларки пордообразующих элементов вычислялись по данным химического анализа групповых проб. В групповую пробу включались образцы пород, аналогичных по данным петрографического определения. Групповые пробы составлялись объединением рав-

ных навесок, отобранных путем вычерпывания из растертых до 200 межрядовых проб. Количество рядовых проб, вошедших в групповые, приведено в табл. 27. В таблице приведены районы, по которым отобраны пробы. Химические анализы выполнены в Центральной лаборатории Уральского геологического управления.

### Краткое петрографическое описание

**Анdezитовые порфиры.** По внешнему виду андезитовые порфиры — серые или зеленовато-серые породы. Текстура массивная или слегка сланцеватая. Структура порфиритовая, блестопорфировая. Количество вкрапленников плагиоклаза варьирует от нескольких процентов до 30 — 40 %. Из темноцветных минералов во вкрапленниках отмечаются циркон (преобладает) и роговая обманка. По темноцветным обильно развиты хлорит, эпидот. Из вторичных минералов широко развиты альбит, эпидот, хлорит, карбонат. Меньше развит вторичный кварц, образующий в основной массе породы мелкие зерна или их небольшие сгустки.

Состав плагиоклаза вкрапленников колеблется от олигоклаза — андезина до альбита. Часто плагиоклаз зональный. Зональность подчеркивается соссюритизацией плагиоклаза. Различие между порфирами андезитового состава с различных участков заключается в неодинаковой степени альбитизации, хлоритизации и текстурных особенностях. Так, порфиры Полевского района зюзельской свиты по сравнению с порфирами Дегтярского района рудоносной свиты менее альбитизированы, имеют массивную текстуру, в то время как порфиры рудоносной свиты обычно сланцеватые.

**Альбитофиры.** Под этим названием нами объединялись порфиры с нацело альбитизированным плагиоклазом. Внешне альбитофиры сходны с андезитовыми порфирами, отличаясь более светлыми и серыми тонами. Иногда за счет гематитизации альбитофиры приобретают красно-бурые и вишневые оттенки. Однако процесс гематитизации не является исключительной принадлежностью альбитофирам, в равной мере часто он отмечается в диабазах, порфириатах среднего состава, спилитах.

Микроскопическое изучение показывает отсутствие неальбитизированного плагиоклаза как в порфировых выделениях, так и в микролитах основной массы. Из других вторичных минералов широко развиты минералы группы хлорита, эпидота, серицит. В основной массе часто отмечается кварц, слагающий отдельные мелкие зерна и стяжения, сгустки мозаичной структуры. Реже кварц слагает выделения, макроскопически похожие на вкрапленники, однако в шлифе видно, что эти выделения имеют облачное, вернее, пятнистое угасание, что указывает на вторичную природу кварцевого выделения. Альбитофиры с такими выделениями квар-

ча часто описываются как кварцевые альбитофиры, т. е. первично-кислые породы. Правильнее будет именовать их метаморфическими кварцевыми альбитофирами, как это сделано в ряде работ уральских геологов.

**Кварц-серицитовые и кварц-серицит-хлоритовые сланцы.** Это породы, полностью утратившие свой первичный эфузивный облик и состав. Кварц-серицит-хлоритовые сланцы — тонкочешуйчатые породы темно-зеленого, иногда почти черного цвета, текстура сланцеватая. Основными минералами, слагающими породу, являются хлорит и кварц. Наиболее обычен хлорит железисто-магнезиального ряда. Постоянно присутствует серицит. В кварц-серицитовых сланцах слагающими минералами являются серицит и кварц. Судя по анализам, обычно показывающим в кварц-серицитовых сланцах повышенное содержание натрия, которое не может быть объяснено незначительной примесью альбита, в сланцах, вероятно, присутствует парагонит, определяемый как серицит. Из акцессорных минералов в кварц-серицит-хлоритовых и кварц-серицитовых сланцах обычно присутствуют апатит, рутил, пирит, магнетит.

### Особенности химического состава метаморфизованных эфузивных пород

Вопросу особенностей состава метаморфических пород Урала посвящено большое количество исследований, мы остановимся на масштабах перемещения элементов в процессе метаморфизма.

Рассматривая баланс вещества, следует иметь в виду, что первичные породы, за счет которых возникли метакварцевые альбитофиры, кварц-серицитовые сланцы и андезитовые порфиры, в настоящее время в зеленокаменных толщах Урала отсутствуют. По-видимому, их состав ближе всего отвечал составу слабо измененных андезитовых порфиритов, дальше всего от них отстоят кварц-серицитовые сланцы (табл. 28).

Таблица 28

**Состав андезитовых порфириров, альбитофиров и  
кварц-серицитовых сланцев**

№ пп	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П.п.п.	Сумма
1	59,59	0,77	17,31	3,33	3,13	0,18	5,80	2,75	3,58	2,04	1,26	99,74
2	54,98	0,66	14,72	2,81	5,96	0,14	5,99	6,47	2,59	0,36	4,23	93,96
3	64,77	0,47	14,31	2,34	2,99	0,06	4,36	3,20	4,08	0,36	2,35	69,29
4	68,72	0,39	13,52	3,62	2,44	0,1	2,21	2,50	3,04	1,09	3,95	101,58

1 — андезитовые порфиры по Дэли; 2—андезитовые порфиры, среднее из 65 проб;  
3 — альбитофиры, среднее из 55 проб; 4 — кварц-серицитовые сланцы, среднее из 29 проб.

Сравнение количеств элементов, заключенных в равных объемах различных метаморфических пород, может более наглядно выявить их поведение в процессе метаморфического изменения (табл. 29).

Таблица 29

Количество элементов в 1 м<sup>3</sup> андезитового порфириита (1), кварцевого альбитофира (2) и кварц-серицитового сланца (3)

№ пп	Si	Ti	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn	Ca	Mg	Na	K	O	П.п.п.	Сумма, кг
1	732	11	222	56	132	3	121	110	59	8	1224	122	2800
2	853	8	215	46	63	1	83	54	92	8	1293	66	2800
3	885	6	196	70	51	2	44	49	66	25	1297	109	2800

Приведенные данные показывают, что в ходе метаморфического преобразования порфиритов среднего состава в кварцевые альбитофиры и породы кварц-серицитового состава на 1 м<sup>3</sup> выносится и в 1 м<sup>3</sup> привносится определенное количество элементов (табл. 30).

Таблица 30

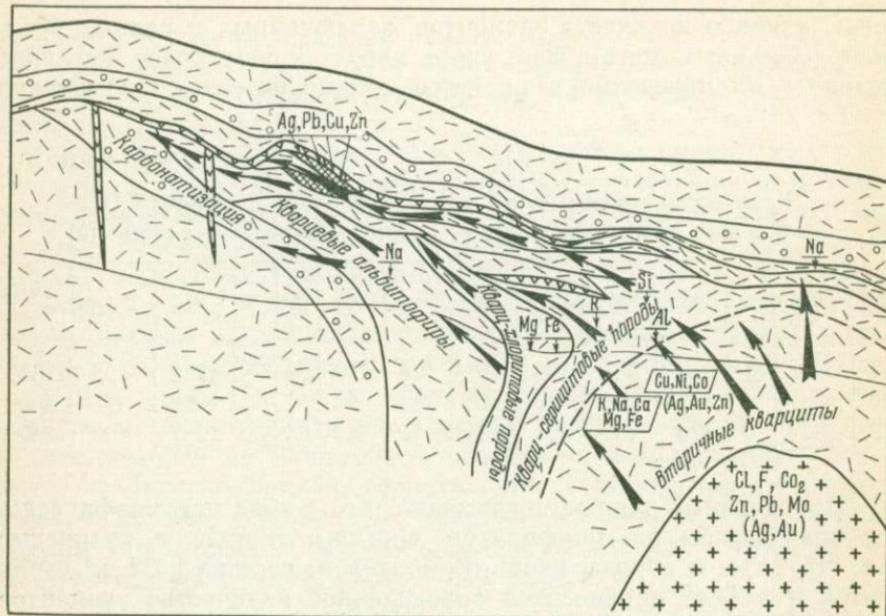
Привнос и вынос элементов в ходе метаморфического преобразования порфириита (в кг)

№ пп	Si	Ti	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn	Ca	Mg	Na	K	O	П.п.п.	+	-
1	+	-	-	-	-	-	-	-	+	0	74	-	233	233
2	+	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	-	264	264

1—привносится (+) в процессе образования кварцевых альбитофиров; 2—привносится (+) в процессе образования пород кварц-серицитового состава.

В зоне возникновения метаморфических пород, по составу близких кварц-серицитовым сланцам, выносятся титан, алюминий, кальций, магний, железо, марганец, падает содержание летучих компонентов. Обстановка процесса окислительная, о чем свидетельствует увеличение доли трехвалентного железа, содержание последнего даже выше, чем в исходных породах.

Недостающий кремний поступает вместе с гидротермальными растворами, одновременно привносится калий (17 кг на 1 м<sup>3</sup> породы). Двигаясь дальше, гидротермальные растворы продолжают выщелачивать породы, но в силу падения агрессивности растворов изменение пород не происходит столь полно. В зоне альбити-



Фиг. 42. Схема движения гидротерм, выщелачивания элементов из эфузивно-осадочных пород и их переотложения

зации растворы извлекают из 1 м<sup>3</sup> пород около 180 кг железа, алюминия, кальция, магния и др. На 1 м<sup>3</sup> породы привносится 33 кг натрия. Следующая зона слабо измененных пород наиболее обширная по объему, здесь происходит сбрасывание элементов, извлеченных из предшествующих зон. Эта зона характеризуется гематитизацией, доломитизацией, карбанатизацией пород, обогащением их летучими компонентами H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>. Сбрасывание элементов в этой зоне происходит постепенно, элементы с лучшей миграционной способностью обогащают периферические части зоны. Худшие мигранты концентрируются во внутренних частях. В том случае, когда растворы встречали на своем пути геохимический барьер, т. е. породы, способные резко изменять их кислотность или избирательно поглощать отдельные элементы, зональность в выпадении элементов может быть нарушена. В результате происходит скопление отдельных элементов — возникают месторождения (фиг. 42). Механизм такого образования мы рассматриваем выше, сейчас же оценим масштабы миграции микрэлементов в ходе метаморфизма эфузивных пород (табл. 31).

Как видно из таблицы, содержание микрэлементов в породах различной степени метаморфизма не остается постоянным. Большинство элементов в более высоких концентрациях встречаются в андезитовых порфиритах. Полагая, что содержание микрэле-

Таблица 31

Содержание микроэлементов в породах зеленокаменных толщ, вычисленное по данным приближенно-количественных анализов  
( $n \cdot 10^{-3} \%$ )

Порода	Количество анализов	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	V
Порфирит андезитовый	65	18	0,15	3,2	8,7	3,0	18	11,0
Альбитофиры . . . . .	55	8,7	0,17	2,2	4,5	1,5	25,7	6,3
Кварц-серицитовый сланец . . . . .	29	10,0	0,6	10,0	2,2	1,8	4,8	11,0

ментов в исходных породах было ближе к тому, которое сейчас наблюдается в слабо метаморфизованных породах (андезитовые порфиры), можно оценить масштабы выноса элементов, сопровождавшего процессы, в результате которых возникли кварц-серицитовые породы и альбитофиры (табл. 32).

Анализируя данные по степени обеднения или обогащения метаморфических пород отдельными элементами, можно составить ряды миграции.

Прежде всего элементы подразделяются на две группы: 1) выносимые в процессе метаморфизма; 2) привносимые в процессе метаморфизма.

Степень относительного обогащения или обеднения (в %) показывает положение элемента в ряду миграции. Поскольку количество макроэлементов, переносимое в растворах, в тысячи раз превышает количество микроэлементов, ряды миграции для них следует составлять раздельно.

Таблица 32

Величина выноса металлов (в г) из 1 м<sup>3</sup> исходной породы в процессе превращения ее в кварц-серицитовую породу и альбитофиры

Образование 1 м <sup>3</sup> породы	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cr	V
Альбитофиры . . . . .	-260	+0,6	-28	-118	-42	+215	-132
Кварц-серицитового сланца	-220	+12,6	+190	-182	-34	-370	0

Для процесса образования кварц-серицитовых сланцев по породам, близким к андезитовым порфирам, подвижность элементов может быть представлена следующими рядами:

#### Микроэлементы

Ni	Cr	Cu	Co	V	Zn	Pb
-75	-74	-44	-40	0	+213	+300

## Макроэлементы

Ca	Mg	Ti	Fe	Mn	Al	O	Na	Si	K
-64	-56	-45	-36	-33	-12	+6	+12	+21	+32

При альбитизации ряды подвижности следующие:

## Микроэлементы

Cu	Co	Ni	V	Zn	Pb	Cr
-52	-50	-48	-43	-31	+13	+43

## Макроэлементы

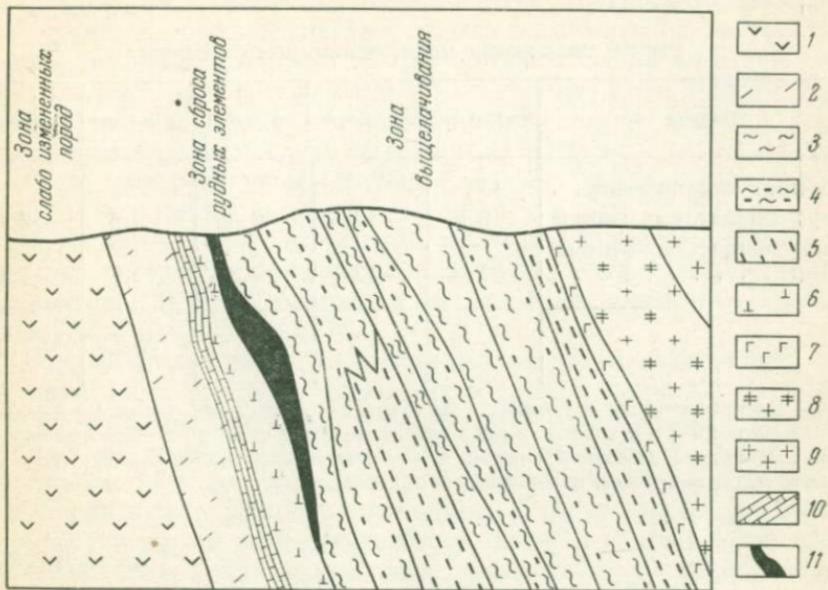
Mn	Mg	Fe	Ti	Ca	Al	K	O	Si	Na
-66	-51	-40	-28	-27	-3	-0	+6	+17	+56

Интересно отметить близкий процент выноса кристаллохимически сходных элементов: никель — магний, кобальт — железо, свинец — калий. Сходное поведение этих элементов отмечается и для процесса альбитизации, и для процесса образования кварц-серицитовых пород. Привлекает внимание сравнительно высокая подвижность титана. Хром на 74% выносится из пород в процессе их превращения в кварц-серицитовые сланцы, но, по-видимому, дальше зоны альбитизации не мигрирует, в связи с чем в альбитофирах его концентрация возрастает на 43%.

Величины выноса элементов, характеризующие их поведение в процессе метаморфизма, позволяют не только говорить об относительной подвижности элементов, но дают основание для подсчета масштабов перемещения элементов на конкретных геологических объектах. Такой подсчет приводится нами ниже для Дегтярского медноколчеданного месторождения. Выбор объекта определился хорошей изученностью месторождения и относительной простотой его строения.

Дегтярское колчеданное месторождение является одним из крупнейших месторождений Урала. Месторождение неоднократно описано в геологической литературе. Детальное изучение месторождения проведено С. Н. Ивановым (1945) и М. И. Меркуловым.

Мы ограничимся самыми краткими сведениями по геологическому строению месторождения. Дегтярское колчеданное месторождение залегает в сильно метаморфизованных эфузивных породах, превращенных в кварц-серицитовые и кварц-серицит-хлоритовые сланцы, альбитофирь, метакварцевые альбитофирь. Эти породы с востока примыкают к интрузии плагиогранитов. Отдельные небольшие тела плагиогранитов интрузируют породы рудоносной толщи. С запада рудоносная толща контактирует в районе месторождения с мраморизованными известняками, за которыми залегают сравнительно слабо метаморфизованные андезитовые порфиры. Мощность рудоносной толщи в районе месторождения не превышает 700—1000 м. Падение рудоносной толщи крутое,



Фиг. 43. Схематический разрез через Дегтярское колчеданное месторождение с выделением зон выноса и отложения

1 — порфирит андезитовый; 2 — хлорит-карбонатная порода; 3 — кварц-серицитовый сланец; 4 — кварц-серицито-хлоритовый сланец; 5 — кварц-хлоритовый сланец; 6 — кварцевый альбитофир; 7 — жильный кварцевый альбитофир; 8 — плагиогранит-порфир; 9 — плагиогранит; 10 — известняки; 11 — рудное тело

восточное, рудное тело залегает согласно с вмещающими породами. Форма рудного тела приближается к жиле, мощность ее варьирует от нескольких метров до 40 м. Протяженность около 5 км, по падению прослежено до 600—700 м. Согласно изложенным выше представлениям о выносе элементов гидротермальными растворами, отщепляющимися от интрузий, мы выделяем в разрезе три зоны: 1) зона выщелачивания; 2) зона сброса рудных элементов; 3) зона слабо измененных пород (фиг. 43).

Проведем расчет количества элементов, выносимых из зоны выщелачивания. Расчетный контур ограничим глубиной 600 м, по простирианию 5000 м (табл. 33—35).

За исходную породу принятые слабо измененные андезитовые порфиры, примыкающие к месторождению с запада. Средние содержания вычислены по 16 анализам. Удельный вес пород принят 2,8 г/см<sup>3</sup>, содержание микроэлементов во вмещающих кварц-серицитовых и кварц-серицит-хлоритовых сланцах вычислено соответственно по 7 и 14 анализам.

Итак, суммарное количество меди, вынесенное при метаморфическом перерождении 2 км<sup>2</sup> пород, по составу отвечающих андезитовым порфирам, составляет около 720 000 т.

Таблица 3

## Расчет количества меди, вынесенной из пород

Порода	$C \cdot 10^{-3}$ , %	$\Delta C \cdot 10^{-3}$ , %	$\Delta$ , кг/м <sup>3</sup>	$V \cdot 10^8$ , м <sup>3</sup>	$V\Delta \cdot 10^8$ , кг
Порфирит андезитовый . .	17				
Кварц-серицитовые сланцы	3,5	-43,5	-0,38	5,5	-2,1
Кварц-серицит-хлоритовые сланцы . . . . .	5,0	-42	-0,34	15,1	-5,1
				20,5	-7,2

$C$  — содержание меди в породах;  $\Delta C$  — разница между содержанием элемента в метаморфизованной и исходной породе;  $\Delta$  — количество меди, выносимое при образовании 1 м<sup>3</sup> метаморфизованной породы;  $V$  — объем соответствующей породы;  $V\Delta$  — количество меди, вынесенное из всего объема породы.

Таблица 34

## Расчет количества цинка, вынесенного из пород

Порода	$C \cdot 10^{-3}$ , %	$\Delta C \cdot 10^{-3}$ , %	$\Delta$ , кг/м <sup>3</sup>	$V \cdot 10^8$ , м <sup>3</sup>	$V\Delta \cdot 10^8$ , кг
Порфирит андезитовый . .	3,3				
Кварц-серицитовые сланцы	4,4	+1,1	+0,031	5,5	+17
Кварц-серицит-хлоритовые, кварц-хлоритовые сланцы	2,9	-0,4	-0,011	15	-16
				20,5	+1

Таблица 35

## Расчет количества железа, вынесенного из пород

Порода	$C$ , %	$\Delta C$ , %	$V$ , кг/м <sup>3</sup>	$V \cdot 10^8$ , м <sup>3</sup>	$V\Delta \cdot 10^8$ , кг
Порфирит андезитовый . .	5,89				
Кварц-серицитовые сланцы	2,21	3,68	-103	5,5	-56
Кварц-серицит-хлоритовые, кварц-хлоритовые сланцы	4,5	-1,39	-36	15	-58
					-114

Отметим, что для всего рудного поля Дегтярского колчеданного месторождения количество вынесенного металла значительно больше, поскольку глубина 600 м, взятая нами, не является нижней границей распространения кварц-серпентитовых и кварц-серпентит-хлоритовых сланцев, по простирации толща сланцев также прослеживается за пределы подсчетного контура.

Всего вынесено меди 720 тыс. т, железа 114 млн. т и привнесено 1 тыс. т цинка.

Не останавливаясь на расчете, приведем данные по некоторым другим элементам. В первичные породы в ходе метаморфизма привнесено 28 800 т свинца, и из них было вынесено 77 700 т кобальта, 3 млн. т марганца.

Вынося и транспортируя огромные массы элементов, гидротермальные растворы переотлагаю их в других зонах. Если отложение идет за счет изменения термодинамических условий (плавное понижение температуры и давления), происходит постепенное выпадение рудных минералов с образованием обширных площадей непромышенных вкрапленников. Если гидротермы встречают участки пород, резко изменяющие химизм растворов или избирательно осаждающие отдельные элементы, т. е. геохимические барьеры, происходит образование месторождений.

Крайне низкая растворимость сульфидов тяжелых металлов в водных растворах исключает возможность переноса их таким путем в сколько-нибудь значительных количествах. Кислые гидротермы могли переносить медь, цинк, кобальт, свинец в виде хлоридов, фторидов, сернокислых и других легко растворимых соединений. Осаждение их в виде сульфидов могло происходить на сульфидах железа, как это было показано выше. Естественно, что для железа, в огромных количествах переносимого гидротермальными растворами, дисульфид железа не мог явиться осадителем, железо проходило сквозь серноколчеданные тела и рассеивалось в прилегающих породах, вызывая столь характерную для колчеданных месторождений гематитизацию вмещающих пород. Незначительное осаждение кобальта объясняется малой разницей в сродстве железо — сера и кобальт — сера. То же относится к никелю. Магний, кальций, как и железо, проходили сквозь массы серного колчедана без осаждения. Нахождение в колчеданных рудах кальцита — следствие регressiveного метаморфизма.

Итак, мы рассмотрели основные особенности колчеданных месторождений и сделали попытку подойти к объяснению их возникновения с позиций существующих представлений о генезисе колчеданных руд. Выводы, которые могут быть сделаны на основании этого рассмотрения, можно кратко суммировать следующим образом.

Наиболее полное и всестороннее объяснение возникновения характерных особенностей колчеданных месторождений может быть получено при допущении их экспансационно-осадочного про-

исхождения с участием последующего метаморфизма, сопровождавшегося полиметаллическим оруденением.

Основными факторами, определившими возникновение колчеданных месторождений, являются следующие.

1. Существование в вулканогенный этап сероводородного геохимического барьера, обусловившего накопление огромных масс сульфидов железа.

2. Метаморфизм, сопровождающийся привносом полиметаллов, которые осаждались на сульфидах железа, выступавших в этот период в роли сульфидного геохимического барьера для всех элементов, чье сродство с серой выше, чем у железа.

В заключение, подчеркивая ведущую роль геохимических барьеров в процессе рудообразования, можно дать следующее геохимическое (генетическое) определение колчеданных месторождений, связанных с вулканогенными формациями. С изложенных выше позиций к колчеданным месторождениям могут быть отнесены скопления сульфидов железа, отлагавшиеся в областях активного вулканизма в условиях сероводородного геохимического барьера и подвергнутые в последующие периоды своего развития гидротермальному и динамическому метаморфизму. В период метаморфизма, скопления сульфидов железа сами являлись сульфидным геохимическим барьером для халькофильных элементов, привносимых гидротермальными растворами.

Изложенные выше представления о генезисе колчеданных месторождений позволяют сделать некоторые практические выводы.

1. Если серноколчеданные тела находятся в зоне, близкой к интрузиву, где гидротермы еще не успели в достаточной мере обогатиться медью, возникающие руды будут бедны медью и относительно обогащены цинком. Еще ближе к интрузии гидротермы лишь способствуют перекристаллизации колломорфной массы ди-сульфида железа, превращая ее в сильно метаморфизованные пиритные руды, обогащение медью здесь не происходит. В отдельных случаях может произойти уничтожение ранее сформированного колчеданного месторождения.

2. Встречая толщи карбонатных пород, гидротермальные растворы могут осаждать железо в виде сидерита, гематита; медь, цинк, свинец образуют полиметаллические месторождения в известняках.

3. В том случае, когда гидротермальные растворы не встречают барьера, резко изменяющего условия миграции элементов, выпадение их происходит за счет изменения температуры растворов и медленного падения кислотности. Возникают обширные поля рассеянной минерализации, не имеющей обычно промышленного интереса.

4. Структурные и тектонические факторы способствуют сбору (дренажу) гидротермальных растворов с больших территорий,

однако, если растворы, двигаясь по структурам, не встретят геохимических барьеров, локализация оруденения не произойдет.

Таким образом, первым основным фактором, определяющим перспективность района на нахождение гидротермальных месторождений с геохимическими позиций, следует считать наличие зон гидротермально измененных пород с пониженным по сравнению с исходными породами содержанием рудных элементов. Второй фактор — наличие геохимических барьеров, на которых могло произойти осаждение выщелоченных металлов. Третий фактор — наличие благоприятных структурно-тектонических условий, определяющих сбор и движение гидротерм к геохимическим барьерам. Обширные поля убогой минерализации являются показателем, что дальне миграция рудных элементов в растворах нешла, следовательно, породы, располагающиеся за этой зоной, бесперспективны. Одновременно можно утверждать, что если возникло обширное поле рассеянной минерализации, значит на пути движения гидротерм не было геохимических барьеров, осаждавших рудные элементы.

Следует иметь в виду, что осаждение элементов из гидротерм не может быть полным, часть их рассеивается и может создавать во вмещающих породах ореолы рассеяния, масштабы которых, однако, всегда незначительны по сравнению с полями минерализации, сопровождающей крупные месторождения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное изучение свойств и особенностей пород, вмещающих колчеданные месторождения, а также минералов-индикаторов (пирита, кальцита) позволило установить ряд особенностей, дающих материал для понимания некоторых особенностей генезиса колчеданных месторождений, представляющих интерес для геолого-поисковых и разведочных работ.

На Султановском колчеданном месторождении выявлена зональность в распределении элементов-примесей в рудных телах и вмещающих их породах. Эта зональность отчетливо проявляется при сравнении степени относительного обогащения пород и руд элементами с близкими химическими свойствами, например, медь — цинк, свинец — цинк, кобальт — никель и т. д.

Причина возникновения подобной зональности лежит в неодинаковой подвижности элементов, это позволяет надеяться на возможность использовать предлагаемый метод выявления зональности для определения направления движения рудоносных растворов и установления участков возможной локализации рудного вещества.

Проведенные экспериментальные исследования термоэлектрических свойств пиритов показали возможность использования этого минерала в качестве геотермометра, позволяющего качественно оценивать температуру минералообразования.

Декрепитационным анализом установлено отсутствие газово-жидких включений в массивных серноколчеданных рудах и обилие таковых в пиритах рассеянной ореольной минерализации и халькопирите, что рассматривается нами как следствие метаморфизма первичных серноколчеданных руд под влиянием более высокотемпературных гидротерм, с которыми связано наложенное медно-цинковое оруденение. В пользу последнего свидетельствуют термоэлектрические свойства пирита различных стадий оруденения.

Определение содержания элементов-примесей в пирите, сопровождающем различные типы месторождений, показало существенное различие в величинах отношений  $\text{Cu} : \text{Zn}$ ;  $\text{Pb} : \text{Zn}$ ;  $\text{Co} : \text{Ni}$ . При построении гистограмм величин названных отношений для каждого типа оруденения становится возможным определить по ним, с какой частотой данная величина отношения пары элементов может быть встречена в рассматриваемых типах оруденения, т. е. может быть определена вероятность принадлежности неизвестного образца к каждому из изученных типов оруденения. Суммируя вероятности, вычисленные по различным параметрам или для многих образцов, можно значительно повысить объективность определения. При дальнейшей разработке предлагаемая методика может найти применение при оценке вероятности нахождения оруденения на отдельных участках и площадях, установлении природы первичных ореолов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Абдулаев Г. К. К вопросу о связи морфологии кристаллов пирита с условиями их образования.— Докл. АН АзССР, 1957, 13, № 1.
- Абдулаев Г. К., Гамидов Р. С. Пириты сульфидных месторождений Ордубадского района.— Изв. АН АзССР, 1959 № 3.
- Амиролосанов А. А. Минералогическая характеристика колчеданных месторождений Урала и вторичные процессы в них.— Труды ВИМС, 1937, вып. 12.
- Бетехтин А. Г. Пирит.— В кн. «Минералы СССР». Т. II. Изд-во АН СССР, 1940.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолгиз, 1954.
- Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. Изд-во АН СССР, 1955.
- Бородаевская М. Б. Некоторые вопросы генезиса медноколчеданных месторождений Южного Урала.— Труды ЦНИГРИ, 1963, вып. 52.
- Бородаевская М. Б., Пережняк Н. А., Старостин В. Н., Требухин В. С. К вопросу о структурных условиях локализации колчеданного оруденения на Гайском колчеданном месторождении.— Труды ЦНИГРИ, 1963, вып. 52.
- Бужор И. Синтетические опыты по образованию месторождений золота.— В кн. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». И.Л, 1950.
- Васильев В. В., Муратова Н. Е. Синтез галенита.— В кн. «Фазовые химические анализы минералов». Изд-во ЛГУ, 1962.
- Власов Г. М. Особенности кратерно-озерных отложений.— Еюлл. МОИП, отд. геол., 1960, 35, вып. 6.
- Войтекевич Г. В., Прохоров В. Г., Хайретдинов И. А. К вопросу о природе термоэлектрического эффекта в минералах.— Докл. АН СССР, 1965, 102.
- Вальфсон Ф. И. Проблемы изучения гидротермальных месторождений. Госгеолтехиздат, 1962.
- Герман А. К. Новые данные о генезисе колчеданных месторождений.— Докл. АН СССР, 1964, 156, № 3.
- Германов А. И. Роль органического вещества в образовании гидротермальных месторождений.— Изв. высш. учебн. завед., серия геол. и разв., 1961, № 8.
- Гинзбург И. И. Опыт разработки теоретических основ геохимических поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1956.
- Гнеденко Б. В. Курс теории вероятностей. М., 1954.
- Голосов С. И. Возможности применения термоэлектрического эффекта для диагностики рудных минералов.— Сов. геология, 1939, 9, № 10.

- Горбатов Г. А.* Термоэлектрические свойства пирита и галенита и их возможность связи с температурой минералообразования.— В кн. «Методы исследования минерального сырья», 1957.
- Горбатов Г. А.* Прибор для измерения термодвижущей силы электропроводящих минералов.— Бюлл. НТИ МГиОН, 1959, № 2(19).
- Григорьев Д. П.* Закономерности образования сульфитов меди в колчеданных месторождениях Среднего Урала.— Записки Всес. мин. об-ва, 1948, вып. 2, № 1.
- Гросс У. Х.* Направление движения минерализующих растворов на месторождении Блайклипена, Гренландия.— В кн. «Проблемы эндогенных месторождений». ИЛ, 1960.
- Грум-Гржимайло М. В.* Третичная и посттретичная история окрестностей г. Челябинска.— Труды Об-ва изучения Урала, Сибири и Дальнего Востока, 1928, вып. 2, сб. 1.
- Дианова Т. В.* Сульфидная минерализация в горных породах обломочной толщи Султановского колчеданного месторождения.— Труды ГГИ УФ АН СССР, 1959, вып. 43.
- Дюпарк А., Сигг М.* Медное месторождение в Сысертской даче на Урале.— Труды Геол. ком., новая серия, 1914, вып. 101.
- Ермаков Н. П.* Происхождение и классификация жидких включений в минералах.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1948, № 2.
- Ермаков Н. П.* Исследование минерализующих растворов. Изд-во Харьковск. гос. ун-та, 1950.
- Заварицкий А. Н.* Колчеданное месторождение Блява на Южном Урале и колчеданные залежи Урала вообще.— Труды ГИН АН СССР, 1936, 5.
- Заварицкий А. Н.* О некоторых особенностях колчеданных месторождений Блява, Сибай, Учалы.— Изв. АН СССР, серия геол., 1943<sub>1</sub>, № 1.
- Заварицкий А. Н.* О генезисе колчеданных месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., 1943<sub>2</sub>, № 3.
- Заварицкий А. Н.* Метаморфизм и метасоматоз в уральских колчеданных месторождениях.— В кн. «Колчеданные месторождения Урала». Изд-во АН СССР, 1950.
- Заварицкий А. Н., Гоньшакова В. Н.* Определитель горных пород, вмещающих колчеданные месторождения. Госнаучтехиздат, 1945.
- Заварицкий В. А.* Метаморфизм зеленокаменных пород, вмещающих колчеданное месторождение Им. III Интернационала.— В кн. «Колчеданные месторождения Урала». Изд-во АН СССР, 1950.
- Захаров Е. Е., Юшко С. А.* Карпухинское медно-цинковое месторождение на Среднем Урале. Изд-во АН СССР, 1936.
- Иванов С. Н.* Метаморфизм уральских колчеданных месторождений.— Сов. геология, 1939, № 2.
- Иванов С. Н.* Новые данные о генезисе колчеданных месторождений Среднего Урала.— Изв. АН СССР, серия геол., 1943, № 1.
- Иванов С. Н.* Дегтярское месторождение. Опыт изучения геологии и минералогии колчеданных месторождений.— Труды ГГИ УФ АН СССР, 1945, вып. 6.
- Иванов С. Н.* О характерных особенностях рудных месторождений колчеданного типа.— Труды ГГИ УФ АН СССР, 1955, вып. 26.
- Иванов С. Н.* О генезисе колчеданных месторождений Урала.— Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4.
- Иванов С. Н.* Главнейшие итоги изучения геологии медноколчеданных месторождений Урала за последние 10—15 лет.— Материалы по полезн. ископаемым Урала (Свердловск), 1958, вып. 5.
- Каллеруд Г.* Сульфидные системы как геологические термометры.— В кн. «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.
- Карякин Н. И., Быстров К. Н., Киреев П. С.* Краткий справочник по физике. Изд-во «Высшая школа», 1963.
- Киношица Камеки.* О генезисе месторождения Куромино. Цветметиздат, 1932.

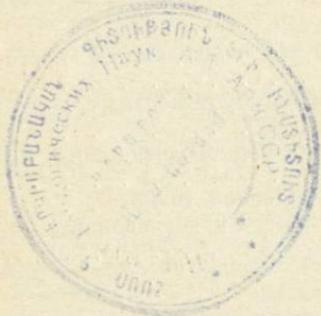
- Клер М. М.* Приближенный количественный спектральный анализ минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1959.
- Ковалев Ф. И.* О некоторых закономерностях в локализации колчеданного оруденения на Урале.— Разведка недр, 1948, № 6.
- Коржинский Д. С.* Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе.— Изв. АН СССР, серия геол., 1936, № 1.
- Краузе Х. К.* К познанию метаморфического колчеданного месторождения Сулительма.— Реф. журн. геол., 1958, № 12, реф. № 17580.
- Кротов М. А.* Генезис месторождений алапаевского типа.— В кн. «Железорудные месторождения алапаевского типа». Изд-во АН СССР, 1936.
- Кузнецов Е. А.* Геология зеленокаменной полосы Восточного склона Среднего Урала. Изд-во АН СССР, 1939.
- Куршакова Л. Д.* Взаимоотношения рудных пород с рудами и надрудными толщами на Бурибаевском медноколчеданном месторождении.— Сов. геология, 1960, № 5.
- Лагимер В.* Окислительные состояния элементов в водных растворах. ИЛ, 1954.
- Лебедев Л. М.* Сульфиды полиметаллов и никеля в юрских отложениях.— Докл. АН СССР, 1957, 98, № 2.
- Леммлейн Г. Г.* Образование жидкых включений в минералах и их применение в геологической термометрии.— Геохимия, 1956, № 6.
- Ленных И. В.* Основные вопросы геологии колчеданных месторождений Южного Урала.— Труды ГГИ УФ АН, 1959, вып. 43.
- Логинов В. П.* Геология колчеданных месторождений и некоторые черты их генезиса и метаморфизма.— В кн. «Колчеданные месторождения Урала». Изд-во АН СССР, 1950.
- Логинов В. П.* Закономерности локализации колчеданных месторождений на Среднем Урале и вопросы их генезиса.— В кн. «Закономерности локализации размещения полезных ископаемых». Изд-во АН СССР, 1958.
- Малышев Б. И., Наумов В. Б., Панов Г. И.* Определение температур образования минералов методом декрепитации на месторождении Замбарак.— Геохимия, 1964, № 4.
- Набоко С. И.* Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород.— Труды Лабор. вулк. АН СССР, 1961, вып. 19.
- Набоко С. И.* Условия современного гидротермального метаморфизма вулканических пород.— Сов. геология, 1962, № 8.
- Набоко С. И.* Гидротермальный метаморфизм в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Налимов В. В.* Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.
- Налимов В. В., Недлер В. В.* Оценка результатов полуколичественного спектрального анализа при помощи распределения Пуассона.— Ж. анал. хим., 1958, 2, вып. 4.
- Овчинников Л. Н.* О распределении элементов-примесей в метасоматических месторождениях.— Изв. АН СССР, серия геол., 1948, № 1.
- Овчинников Л. Н.* Геохимическая подвижность по экспериментальным данным.— Докл. АН СССР, 1956, 109, № 1.
- Огер П. И.* Зональность и изменение содержания второстепенных элементов в пиритах золоторудных месторождений Канады.— Инф. сб. МГиОН, 1959, № 13.
- Ольшанский Я. И., Иваненко В. В.* Механизм переноса вещества при образовании гидротермальных месторождений.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1958, вып. 16.
- Пастухов И. П.* Некоторые вопросы особенностей колчеданного месторождения Им. XIX Партийного съезда.— Материалы по геологии редких и благородных металлов, 1961, вып. 5.
- Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Изд-во «Наука», 1965.

- Перелев А. П.* Руды Султановского колчеданного месторождения на Урале.— Труды УФ АН СССР, 1959, вып. 43.
- Петровская Н. В.* О полосчатых текстурах Гайского и некоторых других месторождений Урала.— Труды ЦНИГРИ, 1963, вып. 52.
- Петровская Н. В., Гриненко Л. Н.* Исследование изотопного состава элементов в связи с вопросом генезиса рудных месторождений.— Геол. рудн. месторожд., 1962, 2.
- Прокин В. А.* Зональность гипогенетично-измененных пород на Сибаевском колчеданном месторождении. Автореф. канд. дисс., 1960.
- Прохоров В. Г.* Автоматизация расшифровки спектрограмм.— Зав. лаборатория, 1958, 6.
- Прохоров В. Г.* Приготовление эталонов для металлометрических проб.— Бюлл. НТИ МГиОН, 1959, № 1 (18).
- Прохоров В. Г.* Метод головного условного эталона.— В кн. «Труды III Уральск. совещ. по спектроскопии». Металлургиздат, 1962.
- Прохоров В. Г.* Элементы-примеси в пиритах и возможности использования пиритов при поисках рудных месторождений.— Геол. и геофиз., 1965, 9.
- Прохоров В. Г., Хайретдинов И. А., Зеер Э. П.* Некоторые данные о метаморфизме колчеданных руд, полученные на простейшем приборе декрепитации включений.— В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.
- Пэк А. В.* Структура и некоторые вопросы генезиса колчеданных месторождений.— Записки Уральск. геол. об-ва, 1948, вып. 1.
- Пэк А. В.* Структура и некоторые особенности генезиса Левихинских колчеданных месторождений (Средний Урал).— В кн. «Колчеданные месторождения Урала». Изд-во АН СССР, 1950.
- Ракчеев А. Д.* Рудоносные сланцы Карабашского района и их связь с процессами сульфидного оруденения.— Вестник МГУ, 1953, вып. 5, № 8.
- Ракчеев А. Д.* Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному оруденению в районе Южно-Кузнецкого месторождения на Среднем Урале.— Сов. геология, 1966, № 1.
- Русанов А. К.* Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолтехиздат, 1948.
- Рыльникова В. Д.* Беликовая толща.— В кн. «Железорудные месторождения алапаевского типа». Т. I, II. 1936.
- Сивов В. С.* Султановское колчеданное месторождение на Среднем Урале.— Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала (Свердловск), 1958, вып. 7.
- Скрипилин В. И.* Некоторые вопросы генезиса Гайского медноколчеданного месторождения.— Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Урала, 1960, вып. 2.
- Скрипченко П. С.* Сульфидно-гематитовые руды и окорорудные породы Худесского медноколчеданного месторождения (Сев. Кавказ).— Изв. высш. учебн. завед., геол. и разв., 1963, № 9.
- Смирнов В. И.* Шесть типов первичной зональности гидротермальных рудных тел.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 3.
- Смирнов В. И., Гончарова Т. Я.* О рудных гальках в породах кровли Урупского медноколчеданного месторождения на Северном Кавказе.— Докл. АН СССР, 1959, 129, № 1.
- Смирнов С. С.* О современном состоянии теории образования магматогенных месторождений.— Записки Всес. мин. об-ва, 1951, ч. 76.
- Соминский М. С.* Полупроводники. Физматгиз, 1961.
- Судовиков Н. Г.* Вопросы магматизма и метаморфизма. Изд-во ЛГУ, 1968.
- Толстыхин О. Н.* Термальные воды Камчатки и их освоение.— Сов. геология, 1958, 2.
- Тюрик Н. Г.* К вопросу о составе гидротермальных растворов.— Геол. рудн. месторожд., 1963, № 4.
- Удодов П. А., Онуфриенок И. П., Кристалев П. В.* Химическая активность

- горных пород и минералов.— В кн. «Опыт разработки гидрохимических методов поисков рудных месторождений». Госгеолтехиздат, 1959.
- Успенский Н. А. Сибирское железорудное месторождение алапаевского типа на Восточном склоне Среднего Урала и его генезис. ОНТИ. Ломоносовский ин-т, Уральский, вып. 3, 1966.
- Федорчук В. П., Никуфоров Н. А. Об использовании надрудного пирита в качестве индикатора при поисках низкотемпературных месторождений закрытого типа.— Разведка и охрана недр, 1958, № 5.
- Ферсман А. Е. Геохимия. Т. I, II. Избр. труды. Изд-во АН СССР, 1955.
- Филиппов А. Н. Спектральный анализ. ОНТИ, 1937.
- Хаберландт Х. Значение рассеянных элементов в геохимических исследованиях.— В кн. «Редкие элементы в изверженных горных породах». ИЛ, 1952.
- Хокс Х. Е., Уэбб Дж. С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. Изд-во «Мир», 1964.
- Чирвинский П. Н. Искусственное получение минералов в XIX столетии. Киев, 1903—1906.
- Шадлун Т. Н. О колломорфных структурах руд месторождения Яман-Касы на Южном Урале.— Записки Всес. мин. об-ва, 1942, ч. 71, № 1, 2.
- Шадлун Т. Н. Особенности минералогического состава, структур, текстур руд некоторых месторождений Урала.— В кн. «Кольчеданные месторождения Урала». Изд-во АН СССР, 1950.
- Шаевич А. Б. Оценка точности спектрального анализа. Металлургиздат, 1960.
- Шмидт А. И. К вопросу о взаимоотношениях жильных пород и скарнов с сернокольчеданным и золото-кварцево-полиметаллическим оруденением на примере рудопроявления Южный Курасан на Южном Урале.— Труды ЦНИГРИ, 1959, вып. 29.
- Шмидт А. И. Возрастные взаимоотношения сернокольчеданного и золото-полиметаллического оруденения в Курсанском рудном поле (Южный Урал).— Геол. рудн. месторожд., 1961, № 6.
- Щеглова-Бородина О. Н. Определение фауны в серном колчедане Сибайского месторождения на Южном Урале.— Труды ГГИ УФ АН СССР, 1956, вып. 24.
- Щербина В. В. О геохимическом значении количественного отношения Ag : Au.— Геохимия, 1966, № 1.
- Эмонс В. Х. О механизме образования некоторых систем металлоносных рудных жил, связанных с гранитными батолитами.— В кн. «Геология рудных месторождений Западных Штатов США». ОНТИ, 1937.
- Giljilan J. F. Thermoelectricity and resistivity of pyrit from Rension Bell and Mt. Bischoff Tasmania.— Econ. Geol., 1963, 58, N 2.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry. New York, 1953.
- Gruner J. W. The Hydrothermal alternation of feldspars in acid solutions between 300 and 400° C.— Econ. Geol., 1944, 39, N 8.
- Hageman F., Leybold. Eine Metode zur quantitativen Spektrochemischen Analyse von Pyrite. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1954.
- Lindgren W. Volume changes in metamorphism.— J. Geol., 1918, 26, p. 542—554.
- Oftdahl Chr. A theory of exhalative-sedimentary ores.— Geol. förening Stockholm förhandl, 1958, 80, H. 1, N 492.
- Smith F. G. The pyrite geotermometr.— Econ. Geol., 1947, 42, N 6.
- Spurr J. E. A theory of ore deposition.— Econ. Geol., 1907, N 2.
- Sticknei A. W. The pyritic copper of Kyshtim, Russia.— Econ. Geol., 1915, 10, N 7.
- Suzuki Terio. On the termoelektrik potential of pyrite.— Sci. Rep. Tohoku Univ., Ser. 3, 8, 1963, N 3.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	5
ЧАСТЬ I	
Геолого-geoхимическое изучение Султановского колчеданного месторождения . . . . .	6
История геологического изучения района Султановского колчеданного месторождения . . . . .	6
Геологическое строение Султановского медноколчеданного месторождения . . . . .	7
Геохимические особенности пород рудноносной толщи . . . . .	13
Зональность распределения микроэлементов в колчеданных месторождениях и вмещающих породах . . . . .	20
ЧАСТЬ II	
Изучение geoхимических особенностей некоторых минералов-индикаторов гидротермальных месторождений . . . . .	41
Карбонаты рудных полей колчеданных месторождений . . . . .	41
Элементы-примеси в пиритах и возможности использования пиритов при поисках рудных месторождений . . . . .	55
ЧАСТЬ III	
Методы изучения состава, химических и физических особенностей пород и минералов . . . . .	77
Спектральный анализ с применением плавного логарифмического сектора-ослабителя . . . . .	78
Эталоны для спектрального анализа . . . . .	87
Изучение термоэлектрических свойств пирита, галенита и экспериментальное исследование возможности использования этих свойств для определения температуры образования данных минералов . . . . .	92
Методика декрепитации . . . . .	99
ЧАСТЬ IV	
К вопросу о генезисе колчеданных месторождений . . . . .	107
Заключение . . . . .	144
Литература . . . . .	146



*B. Г. Прохоров*

**Геохимические особенности пород руд  
и минералов-индикаторов колчеданных месторождений**

*Утверждено к печати  
Институтом геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии*



Редактор Ю. В. Покровский

Технический редактор Т. И. Анурова

Сдано в набор 20/I 1970 г. Подписано к печати 9/VI 1970 г. Формат 60×90<sup>1/16</sup>

Печ. л. 9,5. Уч.-изд. л. 9,0. Тираж 900 экз. Бумага № 2

Т-07051. Тип. зак. 147

Цена 84 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21  
2-я типография Издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

17572

84 коп.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»