

УДК 550.41

М.В. Борисов¹, А.М. Овсянникова², Д.А. Бычков³, Р.А. Митоян⁴

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И КАДМИЯ ПО ВОССТАНИЮ РУДНЫХ ЖИЛ ДЖИМИДОНСКОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СЕВЕРНАЯ ОСЕТИЯ, РОССИЯ)⁵

По анализу валовых проб рудных жил Джимидонского полиметаллического месторождения (Северная Осетия, Россия) установлена вертикальная зональность в распределении Cd и Zn: на нижнем горизонте (1520 м, штольня № 49) среднее отношение (Cd/Zn)·1000 составляет $1,64 \pm 0,17$, на среднем горизонте (1640 м, штольня № 47) оно равно $4,23 \pm 0,16$, а на верхнем (1680 м, штольня № 3) — $7,0 \pm 0,3$. Среднее значение отношения (Cd/Zn)·1000 по общей выборке составляет $4,1 \pm 0,2$. Вероятная причина установленной зональности — падение температуры рудообразования по восстанию жил.

Ключевые слова: Cd/Zn-отношение в рудах, вертикальная зональность, полиметаллические жильные месторождения.

The vertical zonality in Zn and Cd distribution was established according to bulk samples of ore veins of Dzhimi base-metal deposit (North Osetiya, Russia): the average (Cd/Zn)·1000 ratio makes $1,64 \pm 0,17$ at lower level (1520 m, adit 49), it is $4,23 \pm 0,16$ at middle level (1640 m, adit 47), and it is $7,0 \pm 0,3$ at upper level (1680 m, adit 3). The average value of Cd/Zn-ratio makes up $4,1 \pm 0,2$ according to the common sample. The probable cause of established zonality is the fall of ore formation temperature up dip the veins.

Key words: Cd/Zn-ratio in ores, vertical zonality, base-metal vein deposits.

Введение. Важнейшее значение для развития методики геохимических поисков имеет зональность рудоотложения, т.е. закономерное изменение соотношений между двумя или несколькими компонентами оруденения по простиранию, падению и мощности рудной зоны [Соловов, 1985]. Данные о вертикальной зональности рудных тел играют большую роль не только для поисковой геохимии — прогноза оруденения на глубину и определения уровня эрозионного среза, они не менее важны при разрешении генетических проблем и верификации результатов термодинамического моделирования рудообразования. Данные, представленные в статье, составляют часть исследований, основная цель которых — реконструкция физико-химических параметров, источников вещества, механизмов формирования рудных тел и ореолов жильных гидротермальных месторождений. Исследования проведены по двум направлениям — геохимическому (изучение закономерностей распределения элементов в рудных телах и околожильном пространстве) и термодинамическому (построение и анализ равновесно-динамических моделей образования жил) [Борисов, 2000; Borisov, 2003; Борисов и др., 2006].

Эталонными объектами для изучения процессов жильного рудообразования выбраны Pb–Zn-месторождения Садонского рудного района (Северная Осетия, РФ). Цель статьи — представить впервые полученные данные о характере изменения Cd/Zn-отношения по восстанию полиметаллических рудных жил на примере Джимидонского месторождения и дать интерпретацию такого изменения.

Краткая характеристика месторождений Садонского района. Основные рудовмещающие породы крутопадающих жил месторождений Садонского рудного района представлены гранитами среднего–позднего палеозоя. Выходы гранитов обрамлены широкой полосой туфов, мелкообломочных туфобрекчий, лавами андезит-дацитовых порфиритов, осадочными породами (песчаники, аргиллиты и алевролиты) ранне- и среднеюрского возраста. Вулканогенные и осадочные породы юры имеют меньшее значение как рудовмещающая среда по сравнению с гранитами [Некрасов, 1980, 2007]. Общеприняты представления о рудоподводящем значении субширотного глубинного Садоно-Унальского сброса, ограничивающего с юга область развития жильных месторождений района. Все основные месторождения района контро-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, заведующий кафедрой геохимии, проф., докт. геол.-минер. н., e-mail: borisov@geol.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, магистрант, e-mail: sashxen89@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с., e-mail: krok@geol.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н., e-mail: mitoyan@geol.msu.ru

⁵ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 08-05-00306, 11-05-00033).

лируются оперяющими трещинами скола и отрыва северо-западного и северо-восточного простирания, приуроченными к лежащему боку сброса. Процессы рудообразования происходили в предкелловейское время средней юры. Мощность жил варьирует от 0,1 до 5 м и более. Горными выработками жилы вскрыты по восстанию более чем на 1100 м (Верхний Згид), по простиранию — более чем на 1000 м. Основные минералы руд — сфалерит, галенит, пирит, халькопирит, пирротин, реже арсенопирит. Из жильных минералов развиты кварц, карбонаты, хлорит и др.

Метасоматические процессы по вмещающим гранитам проявлены в виде окварцевания, хлоритизации, серицитизации, карбонатизации. Данные термобарогеохимии [Ляхов и др., 1994] показывают следующие пределы изменчивости параметров гидротермальной системы: диапазон вариаций температуры при жилообразовании — 415–65 °С, давления — 230–0,011 МПа. Градиенты по восстанию жильных тел могли достигать 35–40 °С и 25 МПа на 100 м. Продуктивная кварц-галенит-сфалеритовая ассоциация образовалась в диапазоне 345–120 °С. Рудообразующие гидротермальные растворы имели хлоридно-карбонатный состав (доля хлоридов более 50%). Палеоглубина формирования месторождений нижнего структурного этажа (докембрийские метаморфиты, палеозойские граниты и вулканиты ранней юры) оценивается в 2,5–3 км [Некрасов, 1980], т.е. давление, близкое к литостатическому, для этой глубины, вероятно, должно было быть около 80–100 МПа.

В отличие от большинства месторождений района (Згидское, Садонское, Архонское, Холстинское), где вмещающие породы сложены гранитами садонского типа (PZ₂–PZ₃) и вулканогенными породами осетинской свиты (J₁), на Джимидонском месторождении рудовмещающая среда представлена кристаллическими сланцами и амфиболитами буронской свиты (PR₃–PZ₁). В последние годы исследования проводятся нами на Джимидонском месторождении — единственном объекте района, на котором до настоящего времени ведутся геолого-разведочные работы. На этом месторождении выделяются три рудные зоны северо-восточного простирания, расположенные с востока на запад — Восточно-Джимидонская, Цагарсар и Бозанг [Грознова и др., 2006]. Рудные зоны вскрыты серией штолен: № 8 (1760 м абс.), № 3 (1680 м абс.), № 47 (1640 м абс.), № 45 (1560 м абс.) и № 49 (1520 м абс.). Штольни № 8 и 45 пройдены давно и недоступны более 15 лет. Наши исследования на месторождении были начаты в 1999–2000 гг., когда функционировала только штольня № 3 и была заложена штольня № 47 (инфраструктура по рудной зоне Бозанг создана к 2003 г.). В штольне № 49 горные выработки по рудным зонам Бозанг и Цагарсар проходят с 2008 г. по настоящее время. К 2009 г. стали практически недоступны штольни № 3 и 47. Так последовательно вслед за продвижением геолого-

разведочных работ от штольни № 3 до штольни № 49 мы собирали материал из рудных тел Джимидонского месторождения.

Методы полевого пробоботбора и лабораторных исследований. Опробование проводилось по разработанной нами методике. На различных горизонтах в подземных выработках по поперечным сечениям жильных рудных тел отобраны сплошные полосы ориентированных монолитов жилы (от контакта до контакта). Длина таких разрезов в зависимости от мощности жилы может достигать 1,5 м и более. В камеральных условиях (на полевой базе) ориентированные монолиты описывали и распиливали на камнерезном станке на пластины-образцы и отдельные пробы (шаг опробования 2–5 см, масса до 5 кг). Из проб отбирали материал для изготовления аншлифов, шлифов, а также образцы. Пробоподготовка завершается дроблением, квартованием и истиранием. Масса готовой пробы составляет 100–200 г. К настоящему времени накоплены данные по 17 поперечным сечениям жил на трех горизонтах месторождения (135 проб). Часть из них представлена серией проб, описывающих полное сечение жилы от контакта до контакта (13 разрезов, от 4 до 29 проб в каждом), часть — валовыми сборными пробами (4 пробы).

Для определения содержания Fe, Zn, Pb, Cu, Cd, As, Mn, Ca в валовых пробах по рудным жилам применяли рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный переносной анализатор РЛП 3 (кафедра геохимии МГУ). Рентгеновская трубка прибора имеет молибденовый анод. Диапазон рабочего напряжения — 15, 20, 30 и 38 кВ (при анализе напряжение 38 кВ), а ток анода — 30–400 мкА (в нашем случае 100 мкА). Время анализа составляет 5 мин. Содержание Ag и Sb определяли с использованием многоканального анализатора импульсов АИ-1024-95-16 с радиоактивным изотопом (²⁴¹Am) в качестве источника возбуждения (экспозиция 20 мин.).

Результаты исследования. Статистическая обработка результатов анализов проведена для всех 135 рудных проб: рудное тело Цагарсар — штольня № 49, 1520 м (5 сечений, 28 проб); жилы и апофизы рудной зоны Бозанг — штольня № 47, 1640 м (10 сечений, 91 проба) и штольня № 3, 1680 м (2 сечения, 16 проб). Данные по рудному телу Цагарсар, полученные в 2010 г., расширили выборку для горизонта штольни № 49 от 10 до 28 проб. Это позволило сопоставить закономерности распределения ряда элементов по восстанию жил для всего месторождения. Статистически достоверные результаты получены только для отношения Cd/Zn (анализировали стандартные ошибки и отклонения, дисперсии выборки, *t*-критерий Стьюдента). В исследованных пробах содержание Zn изменяется от 0,11 до 39,6%, Cd — от 0,003 до 0,15%. Содержание Zn и Cd в валовых пробах определяется количеством сфалерита. Поэтому целесообразно использовать не абсолютные концентрации, а их отношение.

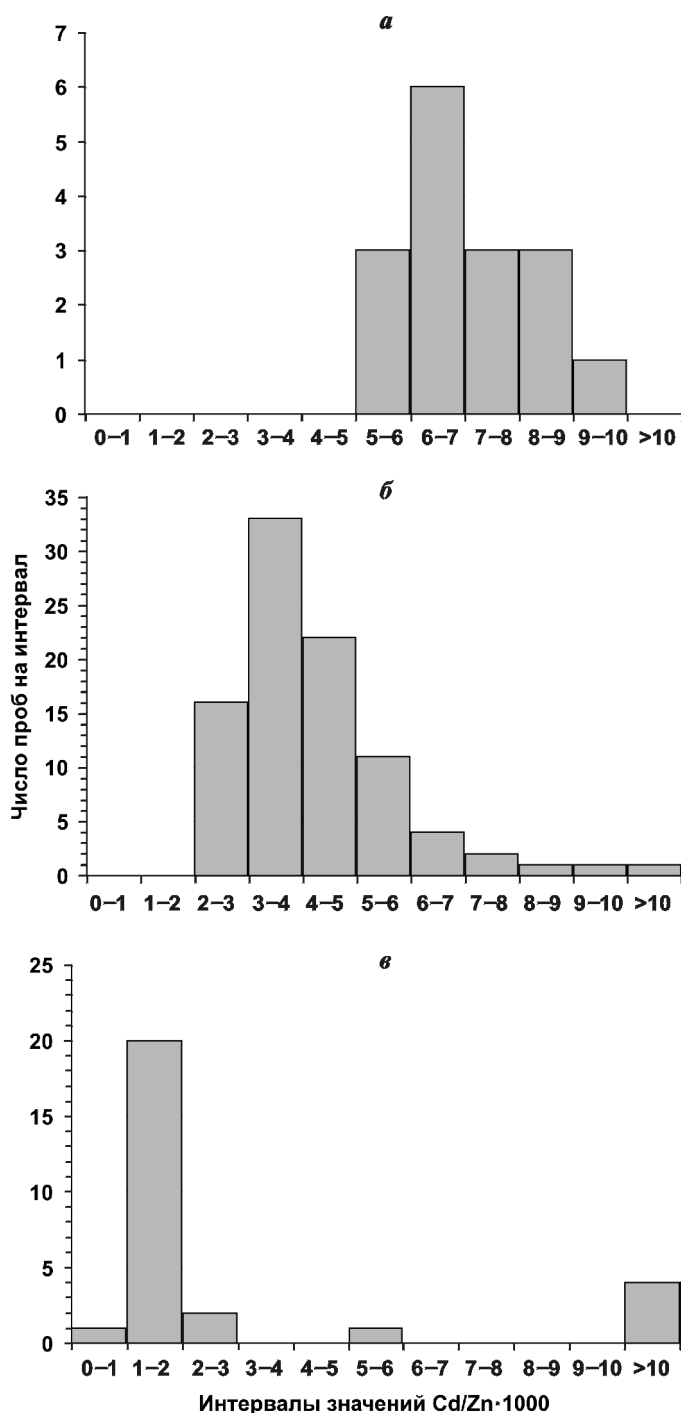


Рис. 1. Распределение числа проб по единичным интервалам отношения Cd/Zn для трех высотных уровней Джими́донского месторождения: *a* — 16 проб (рудная зона Бозанг, штольня № 3, 1680 м); *б* — 91 проба (рудная зона Бозанг, штольня № 47, 1640 м); *в* — 28 проб (рудная зона Цагарсар, штольня № 49, 1520 м)

На рис. 1 представлены гистограммы распределения числа проб по единичным интервалам отношения Cd/Zn для трех высотных уровней. Отчетливо видно, что по восстанию рудных тел происходит закономерное смещение максимумов частоты встречаемости от значений отношения Cd/Zn, составляющих $(1-2) \cdot 10^{-3}$, к таковым, равным $(6-7) \cdot 10^{-3}$. На нижнем горизонте (штольня № 49) среднее значение отношения (Cd/Zn) · 1000 составляет $1,64 \pm 0,17$ (значения от 1

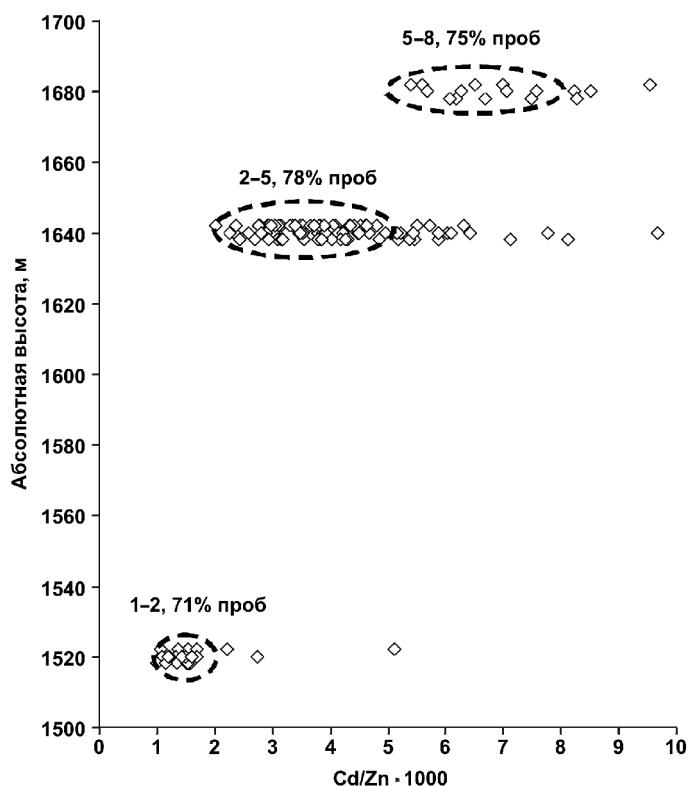


Рис. 2. Изменение Cd/Zn-отношения в Pb–Zn-жилах Джими́донского месторождения в зависимости от абсолютной высоты

до 2 имеют 71% проб), на среднем горизонте (штольня № 47) оно равно $4,23 \pm 0,16$ (значения от 2 до 5 имеют 78% проб), а на верхнем (штольня № 3) — $7,0 \pm 0,3$ (значения от 5 до 8 имеют 75% проб). Стандартное отклонение составляет 0,83, 1,51 и 1,19 для выборок проб из штолен № 49, 47 и 3 соответственно. Значимость различий средних значений отношения Cd/Zn подтверждена по *t*-критерию Стьюдента: $t=8,2$ для выборок из штолен № 3 и 47; $t=11,1$ для выборок из штолен № 47 и 49 при критическом значении *t*-критерия около 2 на 95%-м уровне доверительной вероятности. На рис. 2 показаны значения Cd/Zn-отношения во всех пробах из рудных тел Джими́донского месторождения в зависимости от абсолютной высоты. Среднее значение Cd/Zn-отношения по общей выборке составляет $4,1 \pm 0,2$.

Использование других соотношений элементов из нашей базы данных достоверных и закономерных результатов не дает. Вероятная причина в том, что Zn и Cd — единственная пара элементов с одним главным минералом-носителем сфалеритом. Поэтому присутствие сфалерита даже в небольшом количестве в валовых пробах дает возможность корректно определить отношение Cd/Zn. Следует отметить также, что в рудах может неравномерно присутствовать сфалерит разных генераций. На Джими́донском месторождении установлены 3 генерации сфалерита [Грознова и др., 2006]. Сфалерит I генерации более железистый (до 10–15% Fe), в нем выявлены самые низкие значения концентрации кадмия. В сфалерите II и III генерации содержание железа снижается при одновременном

повышении концентрации Zn и Cd. Изменчивость количества сфалерита различных генераций в валовых пробах руд может внести некоторую неустойчивость в значения отношения Cd/Zn, что, вероятно, отражено на гистограммах, приведенных на рис. 1, и в погрешностях средних значений этого отношения на разных высотных уровнях.

Варианты других отношений элементов (Fe, Zn, Pb, Cu, Mn, As, Sb) зависят от количества различных минералов-носителей в исследуемой пробе, а оно непостоянно (как в отдельных разрезах, так и по простиранию жил). Выбор места опробования сплошного разреза по жилам случайный и определяется удобством пробоотбора (возможностью отбирать крупные ориентированные монолиты по разрезу через жилу в подземных выработках), поэтому пробы могут оказаться непредставительными для указанных элементов. Кроме того, Fe, Cu, Mn, As, Sb могут одновременно присутствовать в нескольких минералах-носителях, например в пирротине, пирите, сфалерите, халькопирите, арсенопирите, манганосидерите, блеклых рудах. Для пары Ag и Pb, где главный минерал-носитель — галенит, основная проблема заключается в низком содержании Ag в валовых пробах при концентрации в них свинца менее 1% (во многих пробах близко к нижнему пределу обнаружения рентгенофлюоресцентным методом анализа).

Обсуждение результатов. Из сводок [Иванов, 1997; Гричук, 2005] значений отношения Cd/Zn в разных природных объектах известно, что для земной коры в целом оно составляет $2,63 \cdot 10^{-3}$ при вариации от $1,2 \cdot 10^{-3}$ в ультраосновных до $3,3 \cdot 10^{-3}$ в кислых горных породах и глинах. Среднее отношение Cd/Zn в сфалерите месторождений разных типов составляет $4,02 \cdot 10^{-3}$ (колчеданно-полиметаллические — 3,04; Pb—Zn жильные — 3,65; Pb—Zn стратиформные — 4,17; Pb—Zn скарновые — 7,03 и т.д.). Среднее значение отношения Cd/Zn в валовых пробах руд Джимидонского месторождения хорошо согласуется с приведенными величинами. Однако в литературе отсутствуют достоверные данные о вертикальной зональности распределения Cd и Zn в рудах полиметаллических жильных месторождений.

Рассмотрим возможные варианты объяснения причины изменения Cd/Zn-отношения при гидротермальном рудообразовании.

1. Эволюция источника рудоносных растворов. Средняя величина отношения Cd/Zn в конденсатах вулканических газов из 12 изученных вулканов составляет $67 \cdot 10^{-3}$. Такое высокое значение объясняется тем, что в условиях вулканических эксгаляций у кадмия появляется высокотемпературная форма переноса — Cd^0 , отсутствующая у цинка [Гричук, 2005]. Это приводит к более интенсивному переносу Cd магматогенными флюидами. Если на определенных этапах развития гидротермального процесса в систему поступали магматогенные флюиды, то это могло вызвать повышение отношения Cd/Zn в рудах.

Наши данные (среднее значение отношения Cd/Zn по рассматриваемому месторождению, низкие значения отношения на нижних горизонтах) свидетельствуют о том, что исследуемая гидротермальная система развивалась в отсутствие значимого вклада магматогенного флюида, несмотря на то что в пределах месторождения присутствует шток среднеюрских гранит-порфиров, влияние которого на формирование температурного режима данной гидротермальной системы было, вероятно, определяющим.

2. Изменение состава рудоносного раствора при отложении сфалерита или его исчерпание по кадмию. Распределение Cd в сфалерите определяется коэффициентом распределения (K_D) в сфалерите и растворе. Оценка значений коэффициента распределения для этой системы [Kase, Nogiuchi, 1996] показывает, что $K_D > 1$ в интервале температуры 600–150 °С. В таком случае уменьшение концентрации Cd в растворе (исчерпание) при отложении сфалерита по восстанию жил должно приводить к уменьшению отношения Cd/Zn, а не к его увеличению.

3. Неоднородные условия рудоотложения, связанные со снижением температуры минералообразования по восстанию рудных тел. Высокие значения температурного градиента по восстанию жил (до 35–40 °С на 100 м) отмечены на многих месторождениях района [Ляхов и др., 1994], и это может быть главным фактором сульфидного рудоотложения. Вывод об охлаждении гидротермальных растворов как главной причине рудообразования получен сотрудниками ИГЕМ РАН [Грознова и др., 2006; Грознова, 2010] при минералого-геохимических исследованиях Джимидонского месторождения. Различия термодинамических характеристик хлоридных комплексов Zn и Cd, а также свойств твердого раствора ZnS—CdS с уменьшением температуры могут привести к увеличению мольной доли Cd в сфалерите, что подтверждают данные Е.Ф. Базаркиной [Базаркина, 2010; Базаркина и др., 2010]. В этих работах описаны результаты экспериментального изучения констант хлоридных комплексов Cd в водных растворах при различных T – P -параметрах и показано, что при снижении температуры от 400 до 250 °С (100 МПа) в сфалерите устойчиво увеличивается количество кадмия и соответственно растет отношение Cd/Zn. Таким образом, можно считать, что наиболее вероятная причина установленной зональности заключена в снижении температуры рудообразования по восстанию жил.

Было бы важно связать изменение отношения Cd/Zn по мере снижения температуры с реальным распределением оруденения по восстанию жил, но для такой оценки наблюдательных геохимических данных сейчас недостаточно. Это можно сделать по результатам термодинамического моделирования и путем их корреляции с параметрами реальных объектов [Борисов и др., 2006]. В термодинамических моделях уровень жил по восстанию описывается через уменьшение температуры рудообразования. Для всех

моделей характерно, что максимальное содержание сфалерита в рудах фиксируется при 150–160 °С, а от этого уровня по восстанию модельной жилы в сторону более глубокого уровня (200–210 °С) происходит увеличение валового содержания пирита и синхронное уменьшение концентрации сфалерита. Снижение содержания сфалерита отмечается в моделях и при температуре меньше 150 °С. Сопоставление значений валового содержания пирита и сфалерита в основных рудных телах месторождения с результатами моделирования позволяет связать максимум отложения сфалерита с жилами на уровне штольни № 47 (1640 м). Эти же данные показывают, что к горизонту штольни № 49 (1520 м) содержание сфалерита закономерно уменьшается. Таким образом, значение отношения $(\text{Cd}/\text{Zn}) \cdot 1000 < 2$ может свидетельствовать о том, что максимум рудоотложения должен находиться выше,

Базаркина Е.Ф. Перенос кадмия и цинка гидротермальными флюидами: эксперимент и физико-химическое моделирование: Автореф. канд. дисс. М.: ИГЕМ РАН, 2010.

Базаркина Е.Ф., Зотов А.В., Акинфиев Н.Н. Хлоридные комплексы кадмия в зависимости от давления: потенциометрические измерения при 1–1000 бар и 25 °С // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52, № 2. С. 167–178.

Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 2000. 360 с.

Борисов М.В., Бычков Д.А., Шваров Ю.В. Геохимические структуры полиметаллических жил выполнения и параметры гидротермального рудообразования // Геохимия. 2006. № 11. С. 1218–1239.

Гричук Д.В. Отношение Cd/Zn как индикатор вклада магматических флюидов в питание гидротермальных систем // Мат-лы VII Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». М., 2005. Т. 2. С. 83.

Грознова Е.О. Минералого-геохимические особенности и условия формирования свинцово-цинковых руд месторождения Джимидон (Северная Осетия): Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ РАН, 2010.

Грознова Е.О., Добровольская М.Г., Коваленкер В.А. и др. Минералогия и РТ-условия образования свинцово-цинковых руд месторождения Джимидон (Северная Осетия,

а ниже по падению рудных тел количество сфалерита (и галенита) будет только уменьшаться. Пока это предварительный вывод, который можно будет уточнить в моделях после создания термодинамического обеспечения для описания твердого раствора ZnS–CdS.

Выводы. 1. Установлена вертикальная зональность распределения Cd и Zn в рудных жилах полиметаллического Джимидонского месторождения (Северная Осетия). Отношение $(\text{Cd}/\text{Zn}) \cdot 1000$ изменяется от $1,64 \pm 0,17$ (горизонт штольни № 49, 1520 м) до $4,23 \pm 0,16$ (на горизонте штольни № 47, 1640 м) и $7,0 \pm 0,3$ (на горизонте штольни № 3, 1680 м).

2. Вероятная причина установленной зональности заключается в снижении температуры рудообразования по восстанию жил.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Россия) // Геология рудных месторождений. 2006. Т. 48, № 2. С. 126–154.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 5. М.: Экология, 1997. 575 с.

Ляхов Ю.В., Поздеев К.М., Тиболов С.М. и др. Термобарогеохимическая модель рудной зональности и оценка перспектив Садонского свинцово-цинкового района // Руды и металлы. 1994. № 2. С. 45–54.

Некрасов Е.М. Структурные условия локализации жильных свинцово-цинковых месторождений. М.: Недра, 1980. 255 с.

Некрасов Е.М. Геология и структурные особенности жильных месторождений свинца и цинка // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49, № 6. С. 559–570.

Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1985. 294 с.

Borison M.V. Geochemical and thermodynamic models for the genesis of low- and medium-temperature vein mineralization and metasomatism in the wall rocks // Geochemistry Internat. 2003. Vol. 41, Supp. 2. P. S145–S312.

Kase K., Horiuchi Y. Cadmium, manganese, and cobalt contents of sphalerite from the Kieslager-type copper deposits, Japan // Resource Geology. 1996. Vol. 46, N 3. P. 137–150.

Поступила в редакцию
20.06.2010