

ФАЦИИ РУДООБРАЗОВАНИЯ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И СУЛЬФИДНЫХ РУД МЕДНО-ЗОЛОТО-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

В.П. Молошаг*, А.И. Грабежев*, И.В. Викентьев, Т.Я. Гуляева***

**Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН*

620151, Екатеринбург, Почтовый пер., 7

E-mail: moloshag @ igg .uran . ru

***Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН*

109017, Москва, Старомонетный пер., 35

E-mail: viken @ igem.ru

Поступила в редакцию 10 сентября 2003 г.

В качестве фаций рудообразования рассматриваются буферные парагенетические ассоциации сульфидных минералов. Исследовались колчеданные (Гайское, имени III Интернационала, Карабашское, Дегтярское, Сафьяновское, Узельгинское) и медно-порфировые (Ново-Николаевское, Вознесенское, Березняковское, Юбилейное и другие) месторождения Урала. Основными фациями рудообразования колчеданных и медно-золото-порфировых месторождений являются: борнитовая (пирит+борнит±халькопирит±сфалерит), халькопиритовая (пирит+халькопирит±сфалерит) и пирротиновая (пирротин+пирит±халькопирит±сфалерит). Стабильность борнита, халькопирита и пирротина определяется как функция температуры и летучести серы. Фации подразделяются на субфации. На основе данных о равновесии минералов мышьяка энэргита, блеклых руд, арсенопирита и леллингита в координатах $T-\log f_{S_2}$ определены поля стабильности субфаций. Применение минералогических термометров (электрум-сфалеритовый, пирит-пирротиновый сольвус, состав арсенопирита и др.) позволило получить данные о температурах и летучести серы в период формирования фаций рудообразования. Борнитовой фации соответствовали значения температуры 150-300° С и летучести серы от $10^{-9.0}$ до $10^{-13.0}$ атм; халькопиритовой – 180-500° С при летучести серы от $10^{-7.0}$ до $10^{-14.0}$ атм и пирротиновой от 250 до 640° С при летучести серы от $10^{-1.4}$ до $10^{-14.0}$ атм. Эти данные являются основой анализа условий образования гематит- и магнетитсодержащих колчеданных руд на база экспериментальных исследований сульфидов и оксидов в координатах $T-\log f_{S_2}$ и $T-\log f_{O_2}$.

Ключевые слова: *фации рудообразования, субфации, сульфиды, парагенетические ассоциации, колчеданные месторождения, медно-золото-порфировые месторождения, геотермометрия, летучесть серы.*

ORE FORMATION FACIES OF MASSIVE SULPHIDE ORE DEPOSITS AND COPPER-GOLD-PORPHYRY DEPOSITS OF URALS

V.P. Moloshag*, A.I. Grabezhev*, I.V. Vikentiev, T.Ya. Gulyaeva***

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS*

***Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM)*

The ore formation facies be buffer paragenetic associations of sulfide minerals. Study of paragenetic association sulphide minerals was carried out in some massive sulphide ore deposits (Gaiskoye, Safyanovskoye, Karabashskoye, III International, Degtyarskoye, Uzelginskoye, 50 Let Oktyabrya) and copper-gold-porphyry deposits (Novo-Nykolaevskoye, Vosnesenskoye, Beresnyakovskoye, Jubileynoye and other) of Urals. The main ore formation facies of massive sulphide ore deposits and copper-gold-porphyry deposits be presents: bornite (pyrite+bornite±chalcopyrite±sphalerite), chalcopirite (pyrite+chalcopyrite±sphalerite) and pyrrhotite (pyrrhotite+pyrite±chalcopyrite±sphalerite). Stability of bornite, chalcopyrite and pyrrhotite mark out as a function temperatures T and fugacity sulfur f_{S_2} . The facie subdivide in the subfacies. Basing on the data arsenic mineral enargite, gray copper ore, arsenopyrite and loellingite equilibria been determined field stability subfacie in coordinates $T-\log f_{S_2}$. The application

of mineralogical thermometers (electrum-sphalerite, composition of arsenopyrite, pyrite-pyrrhotite solvus etc.) provides data on the temperature of the process and fugacity of sulfur during formation of the ore facies. The bornite facie correspondence temperature 150-300° C and fugacity of sulfur from $10^{-9.0}$ to $10^{-13.0}$ atm, chalcopyrite facie 180-500° C and fugacity of sulfur from $10^{-7.0}$ to $10^{-14.0}$ atm and pyrrhotite from 250 to 640° C and fugacity of sulfur from $10^{-1.4}$ to $10^{-14.0}$ atm. These data may used as a base analysis of condition formation hematite and magnetite bearing massive sulphide ore on basic data experimental equilibria sulphide with oxide in coordinates $T-\log f_{S_2}$ and $T-\log f_{O_2}$.

Key words: *ore formation facies, subfacies, sulphide minerals, paragenetic associations, massive sulphide ore deposits, copper-gold-porphyry deposits, geothermometry, sulfur fugacity.*

Введение

Предлагаемая статья содержит материалы исследований по минералогии руд колчеданных месторождений (Гайского, имени III Интернационала, Карабашского, Дегтярского, Сафьяновского, Узельгинского). Основное внимание нами уделялось, с одной стороны, борнитсодержащим рудам, а с другой – пирротинсодержащим их разностям, поскольку в этих рудах встречаются наиболее ярко выраженные проявления метаморфических преобразований колчеданных месторождений. В последние десятилетия на Урале были открыты такие медно-порфировые и медно-золото-порфировые месторождения, как Ново-Николаевское, Вознесенское, Березняковское, Юбилейное и другие [Грабежев и другие, 1998]. Исследования руд перечисленных месторождений показали наличие в них минеральных ассоциаций сульфидов, сходных с ассоциациями известными на колчеданных месторождениях.

Роль метаморфизма в формировании структурно-текстурных особенностей и минерального состава руд колчеданных месторождений Урала можно считать общепризнанным фактом. Начиная с исследований А.Н. Заварицкого, к данной проблеме обращались С.Н. Иванов, Е.К. Лазаренко, Т.Н. Шадлун, Н.В. Петровская, П.Я. Ярош и другие. Благодаря этим исследованиям, удалось установить характер изменений и взаимоотношений основных рудных минералов и в определенной степени увязать их с последовательностью гидротермальных изменений вмещающих пород при формировании месторождений.

В современных моделях генезиса рудных месторождений, наряду с учетом геологичес-

кой информации, требуется привлечение данных о физико-химических условиях в период формирования руд и их последующих преобразований. Для колчеданных месторождений чаще всего используются такие характеристики, как температура, летучести серы, кислорода и других компонентов [Еремин, 1983; Франклин и др., 1984].

Несмотря на наличие ряда работ, проблема физико-химического описания процессов преобразований руд колчеданных месторождений раскрыта пока недостаточно. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является выделение фаций метаморфизма сульфидных руд. Такая идея выдвигалась на основе принципов локального и частичного равновесия [Маракушев, 1972]. Дальнейшим ее развитием является выделение фаций рудообразования на основе буферных парагенезисов сульфидных минералов, при этом постулируется равновесие между рудообразующим раствором и парагенетической ассоциацией минералов [Колонин и др., 1986]. Состав раствора находится путем математического моделирования, исходя из равновесия с ведущими парагенезисами минералов железа, рассматриваемых в качестве буферов. В качестве ведущих буферных парагенезисов гидротермального рудообразования, которые рассматриваются как главные фации сульфидных руд, предлагаются: 1 – собственно пиритовая (с арсенопиритом, сфалеритом, галенитом); 2 – пирротинсодержащая (восстановительная); 3 – магнетитсодержащая (щелочная); 4 – пирит-гематитовая (окислительная); 5 – борнитсодержащая (умеренно окислительная); 6 – арсенопирит-леллингитовая (восстановительная малосульфидная). К сожалению, в данную классификацию вошли не все генети-

чески значимые ассоциации минералов. Температуры образования выделяемых фаций рассматриваются в диапазоне 25-300° С, за пределами которого, к сожалению, остается значительная часть имеющихся определений температур формирования руд колчеданных и медно-золото-порфириковых месторождений Урала [Медноколчеданные..., 1992; Грабежев и др., 2000].

Целью предлагаемой работы является выделение фаций рудообразования колчеданных и медно-золото-порфириковых месторождений Урала на основе изучения физико-химических условий образования сульфидных минеральных ассоциаций.

Методика исследований

Условия формирования сульфидных минеральных ассоциаций мы рассматриваем на основе ранее высказанных принципов локального и частичного равновесия [Маракушев, 1972; Колонин и др., 1986]. Наблюдаемые взаимоотношения сульфидных минералов мы стремились представить в виде твердофазных реакций с участием газообразной серы, что позволяет использовать экспериментальные исследования сухих систем. Данные реакции рассматриваются как буферные.

Одной из основных переменных, используемых при анализе минеральных равновесий, является температура, значения которой находились с помощью методов минералогической термометрии. Наиболее широко нами использовался электрум-сфалеритовый геотермометр. Его применению благоприятствует достаточно широкая распространенность самородного золота в рудах и то обстоятельство, что оно находится в тесной парагенетической связи с сульфидами: галенитом, сфалеритом, блеклыми рудами, борнитом. Относительно реже самородное золото встречается с халькопиритом, пиритом. Самородное золото также отмечается в барите (в первую очередь в борнитосодержащих рудах) и кварце. Тем не менее, и в данных минералах золото также присутствует в виде сростков с перечисленными сульфидами. Использование методов термометрии газовой-жидких включений затрудняется отсутствием однозначных критериев сингенетичности, синхронности кварца как наиболее часто используемого объекта для этих исследований, и сульфидов, слагающих основной объем рудных тел колчеданных месторождений. Значительно

труднее доказать одновременность образования газовой-жидких включений по отношению к самородному золоту, теллуридам и другим аксессуарным минералам.

Основу электрум-сфалеритового геотермометра составляют данные по железистости (X_{FeS}) сосуществующего с самородным золотом сфалерита и атомного количества серебра в самородном золоте $N_{\text{Ag}} = \text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Au})$. Для рассматриваемых месторождений состав самородного золота, в подавляющем большинстве случаев, отвечает сплавам золота с серебром, в которых примесь меди не превышает 3,0 мас. %. Количество примесей остальных элементов обычно ниже этой цифры, а их соотношение и количество изменяются в зависимости от геологической обстановки залегания месторождений. Значение температуры $T^\circ \text{K}$ вычисляется по формуле:

$$T = \{28765 + 22600(1 - N_{\text{Ag}})^2 - 6400(1 - N_{\text{Ag}})^3\} / \{49,008 - 9,152 \log X_{\text{FeS}} + 18,2961 \log N_{\text{Ag}} + 5,5(1 - N_{\text{Ag}})^2\}.$$

Летучесть серы (в атм.) вычисляется по другой формуле:

$$\log f_{\text{S}_2} = 14,32 - 15,460/T - 2 \log X_{\text{FeS}} \quad [\text{Shikazono}, 1985].$$

Значения температуры находились также на основе состава арсенопирита и данных экспериментальных исследований зависимости атомных количеств мышьяка от летучести серы и температуры [Скотт, 1984]. Значения температуры и давления паров (летучести) серы получены по точкам пересечения данных изоплет с линиями равновесия ведущих сульфидных минералов. Поскольку количество примесей никеля, кобальта и сурьмы в образцах арсенопирита составляет доли весовых % (см. ниже), то при расчетах содержаний мышьяка (атомные %) никель и кобальт присоединялись к железу как изоморфные с ним элементы, а сурьма – к мышьяку [Воган, Крейг, 1981]. В отдельных случаях привлекались составы пирротина, где температура и летучесть серы находились по точкам пересечения изоплет состава пирротина с линией пирит-пирротинового сольвуса на диаграммах $\log f_{\text{S}_2} - 1/T^\circ \text{K}$ [Воган, Крейг, 1981]. Результаты определения температур, которые получены при использовании состава арсенопирита и пирротина, располагаются на линиях моновариантного равновесия твердофазных реакций сульфидов с участием паров серы. Для условий халькопиритовой фации арсенопирит-пиритовое равновесие описывается реакцией:

$2 \text{FeAsS} + \text{S}_2 = 2 \text{FeS}_2 + 2 \text{As}$; для пирротиновой: $2 \text{FeAsS} + \text{S}_2 = 2 \text{FeS} + 2 (\text{S}, \text{As})$ [Воган, Крейг, 1981; Скотт, 1984]. Реакция замещения пирита пирротином приводится в виде: $(1-x) \text{FeS}_2 = \text{Fe}_{1-x} \text{S} + 1/2 \text{S}_2$ [Баргон, Скиннер, 1982].

Давление в расчетах не учитывалось, поскольку глубины формирования колчеданных месторождений по геологическим оценкам не превышают 3 км, что отвечает значению литостатического давления менее одного килобара [Еремин, 1983]. Такие давления не приводят к заметным изменениям значений констант равновесия твердофазных реакций сульфидов. То же самое относится и к месторождениям медно-золото-порфирового типа, связанных с гипабиссальными и субвулканическими фациями продуктивных гранитоидов [Грабежев и др., 1998].

Методы лабораторных исследований

В качестве методов исследований нами применялась рудная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ. Данные по температурам, летучести серы и кислорода базируются на химических анализах сульфидов и ассоциирующих с ними минералов, которые используются в опубликованных в литературе версиях минералогических геотермометров. Анализы минералов выполнены на рентгеновском микроанализаторе JXA-5 в Институте геологии и геохимии УрО РАН. Микрорентгеноспектральному анализу выделений самородного золота и других аксессуарных минералов предшествовали детальные минераграфические исследования нескольких полированных

шлифов (аншлифов), изготовленных из каждого образца, что, наряду с выбором приемлемых для анализа зерна минералов, позволило уменьшить элемент случайности.

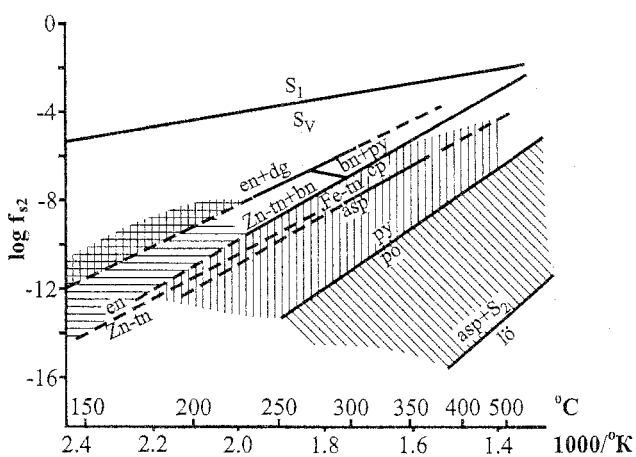
Парагенетические ассоциации рудных минералов

В первом приближении колчеданные руды и сульфидную составляющую медно-золото-порфировых месторождений Урала можно представить следующими парагенетическими ассоциациями минералов: 1) халькопиритовая (пирит+халькопирит+сфалерит); 2) пирротиновая (пирротин+пирит+халькопирит+сфалерит); 3) борнитовая (пирит+борнит+халькопирит+сфалерит). Каждой из наблюдаемых парагенетических ассоциаций минералов соответствует диапазон изменений термодинамических параметров (температура, летучести кислорода и серы, кислотность растворов и др.). Область, соответствующая диапазонам изменений этих параметров, отвечает фации рудообразования (рис. 1, 2).

Предлагаемое выделение фаций, в первую очередь, учитывает условия образования сульфидов меди и железа, что в большинстве случаев вполне оправдано, поскольку сфалерит и галенит, независимо от содержания цинка и свинца, отмечаются во всех парагенетических ассоциациях руд. Детализация условий образования парагенетических ассоциаций сульфидов достигается путем выделения субфаций внутри каждой фации. В качестве индикаторов субфаций, нами рассматриваются минералы мышья-

Рис. 1. Положение полей фаций рудообразования колчеданных и медно-золото-порфировых месторождений на диаграмме летучесть серы – температура.

Поля фаций показаны штрихами: борнитовая – горизонтальные, халькопиритовая – вертикальные, пирротиновая – наклонные. Совмещение горизонтальной и вертикальной – энэргит-дигенитовая субфация. Остальные субфации выделены на рис. 2. Обозначения: ру – пиррит; ро – пирротин; ср – халькопирит; бн – борнит; ло – леллингит; асп – арсенопирит; Fe-tn – железистый теннантит; Zn-tn – цинковистый теннантит; эн – энэргит; дг – дигенит; S₁ – сера жидкая; S_v – сера газообразная.



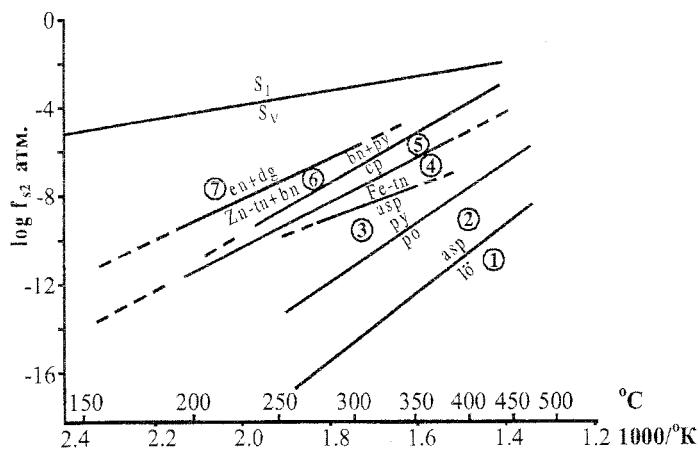


Рис. 2. Диаграмма летучесть серы – температура реакций сульфидизации минералов, определяющих границы субфаций (парагенетических ассоциаций) колчеданных и медно-золото-порфировых месторождений.

Субфации: 1 – леллингит-пирротиновая; 2 – арсенопирит-пирротиновая; 3 – арсенопирит-халькопиритовая; 4 – халькопирит-блеклорудная; 5 – энаргит-халькопиритовая; 6 – борнит-блеклорудная; 7 – энаргит-дигенитовая.

яка – энаргит, блеклые руды, арсенопирит и леллингит. Краткая характеристика фаций и субфаций приводится в таблице 1. Пирит-халькопирит-сфалеритовую ассоциацию в дальнейшем мы сокращенно будем называть халькопиритовой. Большая часть рудных тел колчеданных и медно-порфировых месторождений относится к халькопиритовой фации, появление борнита или пирротина в которой связано с определенными геологическими событиями и соответствующими изменениями физико-химических условий отложения и преобразования минерального состава руд.

Колчеданные руды, которые мы относим к халькопиритовой фации, по минеральному и химическому составу приближаются к валовому составу сульфидной составляющей отложений гидротермальных полей на дне современных океанов. Температуры кристаллизации руд этой фации (см. табл. 1) перекрываются с их измеренными значениями для выходов подводных гидротермальных источников [Медноколчеданные..., 1992]. Этих данных, казалось бы, достаточно для отождествления колчеданных руд с современными сульфидными отложениями на дне океанов. Однако между ними есть и существенные различия. Подавляющая часть отложений современных гидротермальных построек по количеству сульфидов соответствует зонам минерализации или вкрапленным рудам. Кристаллизация зерен сульфидов в этих отложениях происходит при перемешивании перегретых гидротермальных растворов с холодными придонными водами, т.е. в условиях, далеких от равновесных. Одним из следствий таких условий образования минералов из растворов явилось пространственное и временное совмещение неравновесных минеральных ассоциаций

и минералов. Соответственно, в геологической истории формирования месторождений неизбежно происходило перераспределение вещества в пределах рудных тел, месторождений и т.д. Погружение, перекрывание рудовмещающих толщ и связанные с ними процессы диагенеза и метаморфизма приводили к нивелированию, выравниванию состава и возрастанию степени упорядочения кристаллических структур отдельно взятых зерен, следствием чего являлась их перекристаллизация [Ярош, 1973; Медноколчеданные..., 1988]. Данные процессы влияли на состав минеральных ассоциаций и, в первую очередь, приводили к изменениям тех минералов, которые не соответствовали новым условиям равновесия, вплоть до полного их растворения или замещения другими минералами.

Предлагаемые парагенетические ассоциации не всегда совпадают с промышленными типами колчеданных руд, которые выделяются на основе содержаний меди, цинка, серы и свинца. Один и тот же промышленный тип руд может относиться к различным фациям метаморфизма. К примеру, в серноколчеданных рудах, кроме пирита, в незначительном количестве могут присутствовать как пирротин с халькопиритом, так и борнит с халькопиритом или без него. Если хотя бы в незначительном количестве отмечается пирротин, сосуществующий с пиритом, то, независимо от других сульфидов, ассоциация пирита и пирротина рассматривается как индикаторная, и серноколчеданную руду, в целом, мы относим к пирротиновой фации. При наличии халькопирита, когда отсутствует пирротин, рудное тело относится к халькопиритовой фации метаморфизма. Таким же образом серноколчеданную руду можно отнести и к борнитовой фации, если в ней отмечае-

Парагенетические ассоциации сульфидов колчеданных (К) и медно-золото-порфировых (МЗП) месторождений Урала

Фации	Субфации	Типоморфные минералы	Основные аксессуарные минералы	Диапазоны изменений	
				T° C	-log f _{S2}
К Борнитовая	Энарцит-дигенитовая	py, sp, dg, ba, bn	bt, str, jal, mc, (Au, Ag)	150-230	9-12
	Блеклорудная	py, bn, sp, flz, ba	mw, col, ger, st, (Au, Ag)	150-300	8-13
К Халькопиритовая	Энарцитовая	py, cp, en	(Au, Ag), alt	180-300	10-12
	Блеклорудная	py, cp, sp, flz, ±hm	теллуриды золота, серебра, висмута, суфотеллуриды серебра и висмута, alt, Te, (Au, Ag)	180-370	7-13
	Арсенопиритовая	py, cp, sp, asp, ±mt	теллуриды висмута, серебра и золота, (Au, Ag)	250-500	8-14
К Пирротиновая	Арсенопиритовая	py, po, cp, sp, ±mt, asp	cb, pn, теллуриды висмута и серебра, mo, bs, Bi, (Au, Ag), val, ганит	250-640	
	Леллингитовая	py, po, cp, sp, l?, ±mt		>500	?
МЗП Борнитовая	Энарцит-дигенитовая	py, sp, dg, ba			
	Блеклорудная	py, bn, sp, flz, ±hm			
МЗП Халькопиритовая	Энарцитовая	py, cp, sp, en	(Au, Ag)		
	Блеклорудная	py, cp, sp, flz	(Au, Ag), Te	290-410	-5.4- -9.3
	Арсенопиритовая	py, cp, sp, asp	(Au, Ag), tetr	340-470	-4.4- -8.3
МЗП Пирротиновая	Арсенопиритовая	py, po, cp, mt, asp, sp	mo, car, val	250-520	

Примечание. Обозначения минералов: py – пирит; bn – борнит; cp – халькопирит; po – пирротин; asp – арсенопирит; dg – дигенит; mt – магнетит; hem – гематит; lo – леллингит; mo – молибденит; pn – пентландит; cb – кубанит; en – энарцит; flz – блеклые руды; ba – барит; bt – бетехтинит; gn – галенит; Te – самородный теллур; Bi – самородный висмут; bs – висмутин; pbs – козалиит; gfd – голдфилдит; str – штроейерит; mc – маккинстрит; jal – джалпаит; mw – мавсонит; st – станноидит; col – колусит; ger – германит; val – валиерит; car – карролит. Диапазоны изменений параметров T° C и log f_{S2} медно-золото-порфировых месторождений идентичны колчеданным.

ся борнит. Разобранные нами случаи достаточно хорошо «вписываются» в серноколчеданный промышленный тип руды, для которого содержание серы должно быть не менее 40 %, меди – не выше 0,5 %, в отдельных случаях 0,7 %, и цинка менее 1 %. Точно так же любой из промышленных сортов руд, образовавшийся при различных физико-химических условиях, относится к различным фациям метаморфизма.

Анализ выделяемых фаций метаморфизма сульфидных ассоциаций руд рассматриваемых месторождений мы начнем с борнитсодер-

жащих руд. Борнитовая фация метаморфизма руд колчеданных месторождений подразделяется на блеклорудную и энарцитовую субфации. Граница энарцитовой субфации проводится по линии равновесия борнит-теннантитовой и энарцитсодержащей ассоциаций: $Cu_{10}Zn_2As_4S_{13} + 2 Cu_5FeS_4 + 2,5 S_2 = 4 Cu_3AsS_4 + 4 Cu_2S + 2 ZnS + FeS_2$. Первая из них характеризуется наличием блеклых руд как одного из ведущих минералов мышьяка, вторая – энарцита. Энарцит в борнитсодержащих рудах, как правило, появляется только при замещении борнита дигенитом,

причем дигенит в этих рудах не всегда сопровождается энаргитом.

Минералогия борнитовых руд наиболее детально изучалась на месторождениях Гайском, им. III Интернационала, Карабашском и Молодежном. Условия их образования описаны с помощью таких параметров, как температура и давление (летучесть) паров серы, значения которых были получены на базе электрумсфалеритового геотермометра. Определения температур кристаллизации борнитовых руд, выполненные с помощью данного геотермометра, содержатся в табл. 2. Полученные нами с помощью геотермометров значения температур и летучести серы, в целом, соответствуют наличию в рудах борнита. Для безборнитовых золотосодержащих колчеданных руд отдельные значения данных параметров попадают в поле устойчивости борнита (рис. 3). Данные несоответствия, по-видимому, обусловлены отклонениями состава борнита от его идеальной формулы Cu_3FeS_4 . В пользу этого предположения говорят описания «аномальных», обогащенных серой борнитов, которые наблюдались в природе и были получены экспериментальным путем [Brett, Yund, 1964; Yund, Kullerud, 1966]. В экспериментальных работах по исследованию реакции: $5 CuFeS_2 + S_2 = Cu_3FeS_4 + 4 FeS_2$ состав борнита отвечает идеальному [Бартон, Тулмин, 1968]. Очевидно, что при отклонениях состава борнита от идеального, стехиометрического, должно быть отклонение линии равновесия рассмотренной реакции. В соответствии с этим, должно изменяться положение границы между борнитовой и халькопиритовой фациями на диаграмме $\log f_{S_2} - 1/T^\circ K$.

Энаргит, как один из определяющих минералов энаргитовой субфации, обнаружен в дигенитсодержащих борнитовых рудах место-

рождений Молодежное и Карабашское. Энаргит обычно развивается по теннантиту. Синхронно с этим процессом происходит замещение борнита дигенитом, совместно с которым наблюдается бетехтинит. Составы типоморфных минералов мышьяка, в том числе серии $Cu_3AsS_4 - Cu_3SbS_4$, приводятся в табл. 3. По сравнению с блеклыми рудами, минералы группы энаргита отличаются незначительным количеством примесей цинка, железа и серебра, составляющим десятые доли мас. %, и практически отвечает идеальной формуле $Cu_3(As,Sb)S_4$. Относительно состава блеклых руд отметим, что в табл. 3 приведены анализы только тех образцов, по которым развиваются минералы энаргит-фаматинитового или люционит-стибиоллюционитового рядов.

Блеклые руды борнитсодержащих минеральных ассоциаций, по нашим и литературным данным, характеризуются незначительными содержаниями железа, в силу чего значение отношения $Fe/(Zn + Fe)$ составляет не более 0,2. Для блеклых руд борнитовой фации отношение $Sb/(Sb + As)$ обычно не превышает 0,5 (табл. 4, 5). В таблицах нами приводятся только те анализы блеклых руд, которые охватывают обнаруженные нами разновидности их состава. В целом, они соответствуют ранее опубликованным материалам [Мозгова, Цепин, 1983; Викентьев и др., 2000]. Сингенстичные борниту блеклые руды отличаются относительно низкими содержаниями серебра. Очевидно, это связано с перераспределением примеси серебра между блеклыми рудами и борнитом. На примере Гайского месторождения, нами было обнаружено, что концентрации серебра в борните выше, чем в блеклых рудах. Распределение примесей серебра между данными минералами близко к равновесному [Молошаг и др., 1986].

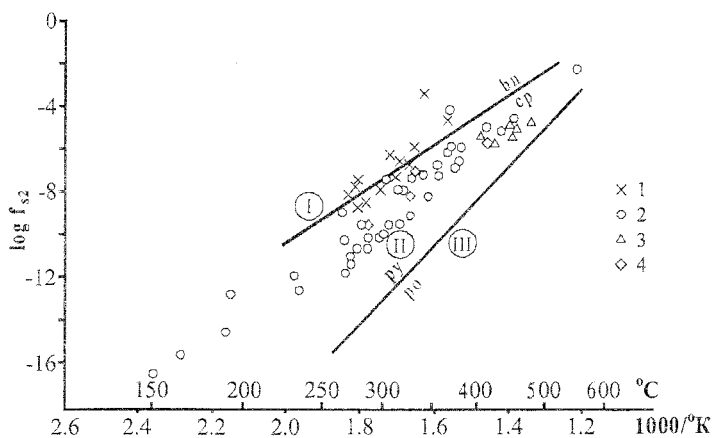


Рис. 3. Результаты электрумсфалеритовой термометрии руд колчеданных (1, 2) и медно-золото-порфировых (3, 4) месторождений.

1-4 – субфации (ассоциации): 1 – борнит-блеклорудная; 2, 4 – халькопирит-блеклорудная; 3 – арсенопирит-халькопиритовая. Римскими цифрами обозначены фации рудообразования: I – борнитовая; II – халькопиритовая; III – пирротиновая.

Результаты электрум-сфалеритовой термометрии колчеданных (К) и медно-золото-порфировых (МЗП) месторождений

Место-рождение	Образец	N _{Ag}	X _{FeS}	T° C	log f _{S2}	Образец	N _{Ag}	X _{FeS}	T° C	log f _{S2}
К Борнит-блеклорудная субфация										
Г	501/ 74	0.2449	0.0010	280	-7.2	536/ 78 – 1	0.2441	0.0009	278	-7.2
	502/ 76 – 1	0.1624	0.0020	364	-4.3	536/ 78 – 2	0.2481	0.0009	276	-7.4
	502/ 76 – 2	0.2059	0.0020	330	-5.6	536/ 78 – 3	0.1986	0.0009	306	-6.0
	502/ 76 – 3	0.2285	0.0020	316	-6.2	507/ 77	0.2705	0.0012	272	-7.8
К	М-193	0.1741	0.0010	340	-3.0					
И	1184	0.3338	0.0038	280	-8.4	1184/в	0.3251	0.0038	285	-8.2
	1184 / а	0.2526	0.0038	326	-6.4	1184/г	0.2763	0.0038	312	-7.0
	1184 / б	0.3008	0.0038	298	-7.6					
К Халькопирит-блеклорудная субфация										
Г	2017/ 63.5	0.1898	0.0012	368	-3.9	543/ 79	0.2744	0.0021	304	-7.1
	4023/295-298	0.5096	0.0322	297	-9.8	019	0.2347	0.0347	446	-4.2
	4023/295-298	0.5096	0.0353	301	-9.7	Вост. Зона	0.2653	0.0149	378	-5.6
	551/ 78	0.4207	0.0081	283	-9.3	С2316/3г	0.4678	0.0485	326	-8.8
	548/ 78	0.2478	0.0095	369	-5.6	С2316/3г	0.4678	0.0292	306	-9.3
	625/ 79	0.2379	0.0159	409	-4.7					
К	К 16/82	0.1445	0.0388	543	-1.8					
И	1115	0.3143	0.0280	376	-6.2	1124	0.4920	0.0394	296	-9.7
	1114-1а	0.3523	0.0327	373	-6.5	1269	0.4848	0.0301	288	-9.8
	1114-1б	0.3326	0.0327	373	-6.6	1269	0.4846	0.0301	290	-9.8
	1114-1в	0.3423	0.0327	372	-6.5	1028	0.2616	0.0374	429	-4.8
	1114-3	0.3455	0.0264	354	-6.9	715	0.5468	0.0395	273	-10.8
	1201	0.4719	0.0386	305	-9.3	808	0.5462	0.0567	288	-10.4
	1425 V	0.4687	0.0015	193	-12.6	1215	0.4515	0.0127	269	-10.0
	1073	0.4175	0.0466	341	-7.9	1295	0.6099	0.0265	236	-12.4
	716	0.2663	0.0372	431	-4.8	1370	0.4920	0.0603	315	-9.2
	900	0.5100	0.0502	299	-9.8					
Д	46/79	0.5228	0.0226	279	-10.4	145/79	0.3374	0.0272	372	-6.5
	140/79	0.3521	0.0095	320	-7.7	190/79	0.3173	0.0095	338	-6.9
С	2182/133.4	0.6154	0.0420	269	-11.5	2091/128.9	0.5157	0.0051	232	-11.7
	2182/133.4	0.5541	0.0420	289	-10.4	СП30/535.0	0.4467	0.0014	151	-16.4
	2182/133.4	0.6014	0.0420	274	-11.2	СП19/161.0	0.3039	0.0060	327	-7.0
Уз	232/78	0.4699	0.0272	165	-15.5	232/78	0.4699	0.0016	190	-14.3
Окт	0625	0.3318	0.0022	279	-8.40	0625-2	0.3318	0.0016	268	-8.65
БЛ	175	0.3067	0.0121	354	-6.50	Б.Ф.П.	0.3412	0.0073	316	-7.66
ЮК	ЮК-1 а	0.2681	0.0094	366	-5.83	ЮК-1 б	0.2682	0.0094	365	-5.84
Ку	Ку-171-41	0.4449	0.0431	336	-7.04					
МЗП Халькопирит-блеклорудная субфация										
Бер	По 56-457	0.2846	0.0048	330	-6.70	По 28-368.5	0.2942	0.0365	411	-5.39
Т	В – 409	0.3817	0.0167	326	-7.93					
Рог	В – 65	0.4318	0.0102	287	-9.3					
МЗП Халькопирит-арсенипиритовая субфация										
Юб	Ю 1105-39	0.2829	0.0668	450	-4.71	Ю 1121-300	0.3091	0.0835	445	-5.07
	Ю 1105-39	0.2829	0.0900	472	-4.41	Ю 8	0.2623	0.0205	405	-5.12
	Ю 1105-190	0.3086	0.0519	420	-5.42	Ю 8	0.2623	0.0434	442	-4.58

Примечание. Обозначения месторождений: Ку – Куросанское; БЛ – Барсучий лог; Уз – Узельгинское; Окт – Октябрьское; Д – Дегтярское; Т – Тарутинское; Рог – Рогачевское; Юб – Юбилейное; Бер – Березняковское; Г – Гайское; И – Им. Ш. Интернационала; М – Молодежное; С – Сафьяновское; ЮК – Южно-Кузнецкий.

Таблица 3

Химический состав типоморфных минералов (мас. %) колчеданных (К) и медно-золото-порфирировых (МЗП) месторождений, определяющих метаморфические равновесия

Фация, тип м-ний	Борнитовая К												Халькопиритовая К												Халькопиритовая МЗП												
	Бл						Э-дг						Бл						Э-дг						Блеклорудная		Энарг.										
	Молодежное						Гайское						Карабашское						Узельгинское						Березняковское		Березняковское										
	bn	dg	en	bn	dg	en	bn	dg	bn	dg	bn	dg	2064/96.6*	СП-17/317.5	en	2090/394.2	flz	2090/394.2	СП-17/317.5	flz	212/78a	212/78b	ру	ру	flz	flz	56/457**	56/474**	***	***							
Обр	222/88	501/74	13-1*	452/100	2064/96.6*	СП-17/317.5	2090/394.2	en	2090/394.2	flz	2090/394.2	СП-17/317.5	flz	212/78a	212/78b	ру	ру	flz	flz	39.53	40.75	45.66	39.53	40.75	56/457**	56/474**	***	***									
Минерал	bn	dg	en	bn	dg	en	bn	dg	bn	dg	bn	dg	en	2090/394.2	flz	2090/394.2	flz	2090/394.2	СП-17/317.5	flz	212/78a	212/78b	ру	ру	flz	flz	56/457**	56/474**	***	***							
Cu	63.16	79.70	50.07	63.90	78.01	78.76	68.90	79.18	46.86	47.89	0.07	0.43	0.13	43.57	41.51	39.39	38.13	0.44	0.18	0.13	0.18	0.15	0.15	0.07	0.35	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00							
Ag	0.13	0.64	0.06	0.59	0.46	0.78	0.06	0.06	0.91	0.17	0.08	0.07	0.26	1.19	7.16	8.30	6.10	1.05	0.15	0.13	0.15	0.15	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00							
Hg																																					
Cd																																					
Zn	11.83	0.19	0.64	10.40	0.06	11.11	8.13	0.02	0.65	0.13	0.13	0.07	0.26	1.38	0.65	0.65	1.43	0.08	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13						
Fe																																					
Co																																					
Ni																																					
As																																					
Sb																																					
S	26.24	21.40	32.09	25.11	22.23	26.44	23.80	21.03	32.55	31.76	10.71	21.03	29.12	28.17	28.17	24.51	25.17	10.21	23.65	0.02	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16			
Te																																					
Сумма	101.36	101.83	101.37	100.00	100.76	101.30	100.89	100.29	100.56	101.02	101.02	99.41	99.70	99.70	101.95	100.32	101.74	99.40	100.82	100.82	101.22	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19	101.19		

Примечание. * – в образце присутствуют Ge, Sn, V в количестве 0.16 %, 0.30 и 0.10 мас. % соответственно [Колотов, Гмыра, 1990]; ** – в образцах присутствует примесь висмута, составляющая 0.13 и 0.03 мас. % соответственно; *** – литературные данные [Грабежев и др., 2000]. Сокращения: Бл, Э-дг, Арс. – блеклорудная, энаргит-дигениитовая и арсенопиритовая субфации соответственно. Обозначение минералов см. в примечании к таблице 1.

Химический состав блеклых руд (мас. %)

М-ния	Образцы	S	As	Sb	Cu	Fe	Zn	Ag	Cd	Te	Bi	Hg	Сумма
Колчеданные месторождения, борнитовая фация													
Г	501/74	24.78	13.08	9.03	45.48	0.08	8.05	0.11		не обн.			100.61
	502/76	28.91	19.73	1.42	43.20	0.20	8.47	не обн.		0.18			102.11
	514/76	26.85	10.26	15.21	40.82	1.03	7.42	0.27		0.08			101.94
	515/76	26.88	11.38	13.81	40.91	0.11	8.37	0.10		0.08			101.64
	516/76	26.44	17.45	4.65	41.90	0.75	8.42	0.10		0.11			99.82
	517/76	29.34	20.79	0.13	43.32	0.23	8.50	0.06		0.08			102.45
	518/76	29.22	20.00	1.48	43.01	0.22	8.53	0.05		0.07			102.58
И	1184	28.72	19.29	0.66	36.31	0.30	7.87	7.49	0.09	0.16			100.89
Колчеданные месторождения, халькопиритовая фация													
Г	019	26.76	16.72	5.41	41.22	2.05	6.67	0.19	0.11	0.49	0.28	0.69	100.59
	543/79	26.52	17.68	1.03	43.32	1.04	7.42	0.07	0.13	1.94	0.38		100.00
	523/79	27.71	9.86	15.20	40.34	1.93	7.31	0.10		0.08			102.59
	574/79	27.79	19.64	1.55	42.48	3.21	6.65	0.10		не обн.			103.41
	564/79	29.39	17.42	3.70	42.04	2.44	8.33	0.20		0.12			103.64
	1859/1008.0	28.46	17.68	1.03	43.32	1.04	7.42	0.07	0.13	2.18	0.32	1.07	100.01
	526/79	29.76	18.47	1.61	40.64	2.49	7.01	0.09		0.46			100.53
	562/79	29.09	17.46	2.69	41.34	3.13	7.08	0.09		0.09			100.97
С 1	2101/139.5	26.38	12.77	10.74	39.87	1.99	7.52	0.08		0.03	0.28		99.76
	2077/198.5	27.84	19.72	1.17	42.14	8.30	0.19	не обн.		не обн.	0.16		99.52
	2066/147.3	24.01	5.52	20.48	36.28	2.18	7.25	3.49		0.08	0.39		99.63
	2088/202.8	27.31	21.43	1.15	43.34	7.15	0.64	0.08		0.85			102.12
С 2	2069/78.0	26.03	12.77	9.34	42.26	1.16	7.53	0.17	0.52	0.08	0.35	0.11	100.32
	2069/100.9	26.87	14.11	8.58	41.68	0.42	7.49	0.17	0.38	0.10	0.02	не обн.	99.79
	2074/32.4	26.28	13.59	11.89	40.05	0.30	7.61	0.16	0.18	0.04	не обн.	не обн.	100.10
	2093/168.0	29.18	16.23	3.62	44.16	1.25	7.27	0.06	0.15	0.05	0.16	не обн.	102.13
	0150/105.1	27.90	14.40	9.35	42.21	0.81	6.74	не обн.	0.15	не обн.	не обн.	не обн.	101.27
	П17 / 328.8	27.91	16.75	1.39	41.32	3.68	6.09	6.09	не обн.	не обн.	не обн.	0.22	97.49
	П17 / 330.9	27.69	17.29	0.12	42.42	1.73	7.95	не обн.	0.16	не обн.	не обн.	0.21	97.56
С 4	2093/ 105.3	29.09	18.74	0.09	42.41	1.32	7.10	0.04	0.29	не обн.	0.49	0.11	99.68
	2093/ 116.0	27.38	19.41	3.65	39.96	1.01	7.91	0.03	0.13	не обн.	0.02	0.07	99.57
Медно-золото-порфиоровые месторождения, халькопиритовая фация													
Бер	56/157	28.12	15.00	8.35	39.49	1.85	6.46	не обн.	0.41	не обн.	0.04	0.04	99.76
	56/ 158.2	27.48	16.26	5.91	41.74	3.10	4.73	не обн.	0.23	не обн.	не обн.	не обн.	99.44
	56/ 189.5	28.62	16.44	5.84	40.21	1.96	7.00	не обн.	0.18	0.16	0.20	0.03	100.54
	56/ 457	27.00	9.30	16.09	39.53	1.43	6.92	0.35	не обн.	не обн.	0.13	0.07	100.82
	56/ 474	29.59	15.85	6.11	40.75	0.67	7.87	0.37	не обн.	не обн.	0.03	не обн.	101.22

Примечание. Обозначения месторождений: Бер – Березняковское; Г – Гайское; И – Им. III Интернационала. Кроме того, для Сафьяновского месторождения выделяются природные типы руд: С 1 – штокерковые и прожилково-вкрашенные медные руды; С 2 – сплошные медные и медно-цинковые руды; С 4 – рудные столбы.

Образование энаргит-дигенитовой ассоциации нами представлено в виде твердофазной реакции: $2 \text{Cu}_3\text{FeS}_4 + \text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13} + 5/2 \text{S}_2 = 4 \text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 4 \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{ZnS} + 2 \text{FeS}_2$, поскольку энаргит образуется по блеклым рудам, а дигенит развивается по борниту. Ввиду отсутствия термодинамических дан-

ных для дигенита, в записи данной реакции фигурирует халькозин, для которого они опубликованы; для блеклых руд нами привлечены приближенные их значения, полученные по методу смешанных компонентов [Воган, Крейг, 1981]. Расчетная линия равновесия реакции показана на рис. 1, 2.

Кристаллохимические формулы блеклых руд

1. $\text{Cu}_{11.14} \text{Ag}_{0.02} \text{Zn}_{1.92} \text{Fe}_{0.02} \text{As}_{2.72} \text{Sb}_{1.15} \text{S}_{12.03}$	18. $\text{Cu}_{9.83} \text{Fe}_{2.20} \text{Zn}_{0.04} \text{As}_{3.90} \text{Sb}_{0.14} \text{Bi}_{0.01} \text{S}_{12.87}$
2. $\text{Cu}_{9.90} \text{Zn}_{1.89} \text{Fe}_{0.05} \text{As}_{3.84} \text{Sb}_{0.17} \text{Te}_{0.02} \text{S}_{13.14}$	19. $\text{Cu}_{9.48} \text{Ag}_{0.54} \text{Zn}_{1.84} \text{Fe}_{0.65} \text{Sb}_{2.79} \text{As}_{1.22} \text{Bi}_{0.03} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{12.44}$
3. $\text{Cu}_{9.93} \text{Ag}_{0.04} \text{Zn}_{1.75} \text{Fe}_{0.28} \text{As}_{2.12} \text{Sb}_{1.93} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{12.94}$	20. $\text{Cu}_{10.02} \text{Ag}_{0.01} \text{Fe}_{1.88} \text{Zn}_{0.14} \text{As}_{4.20} \text{Sb}_{0.14} \text{Te}_{0.10} \text{S}_{12.51}$
4. $\text{Cu}_{9.94} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.98} \text{Fe}_{0.03} \text{As}_{2.34} \text{Sb}_{1.75} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{12.95}$	21. $\text{Cu}_{10.32} \text{Ag}_{0.02} \text{Zn}_{1.79} \text{Fe}_{0.32} \text{Cd}_{0.07} \text{As}_{2.64} \text{Sb}_{0.19} \text{Bi}_{0.03} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{12.60}$
5. $\text{Cu}_{10.07} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.97} \text{Fe}_{0.21} \text{As}_{3.56} \text{Sb}_{0.58} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{12.59}$	22. $\text{Cu}_{10.11} \text{Ag}_{0.02} \text{Zn}_{1.77} \text{Fe}_{0.12} \text{Cd}_{0.05} \text{As}_{2.90} \text{Sb}_{0.09} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{12.92}$
6. $\text{Cu}_{9.83} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.88} \text{Fe}_{0.06} \text{As}_{4.00} \text{Sb}_{0.02} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{13.21}$	23. $\text{Cu}_{9.86} \text{Ag}_{0.02} \text{Zn}_{1.82} \text{Fe}_{0.08} \text{Cd}_{0.03} \text{As}_{2.84} \text{Sb}_{1.53} \text{S}_{12.82}$
7. $\text{Cu}_{9.80} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.89} \text{Fe}_{0.06} \text{As}_{4.02} \text{Sb}_{0.18} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{13.20}$	24. $\text{Cu}_{10.13} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.62} \text{Fe}_{0.33} \text{Cd}_{0.02} \text{As}_{3.16} \text{Sb}_{0.43} \text{Te}_{0.01} \text{Bi}_{0.01} \text{S}_{13.28}$
8. $\text{Cu}_{8.59} \text{Ag}_{1.04} \text{Zn}_{1.81} \text{Fe}_{0.08} \text{As}_{4.02} \text{Sb}_{0.18} \text{Te}_{0.02} \text{S}_{13.24}$	25. $\text{Cu}_{10.02} \text{Zn}_{1.56} \text{Fe}_{0.22} \text{Cd}_{0.02} \text{As}_{2.90} \text{Sb}_{1.16} \text{S}_{13.13}$
9. $\text{Cu}_{9.90} \text{Ag}_{0.03} \text{Zn}_{1.56} \text{Fe}_{0.56} \text{Hg}_{0.05} \text{Cd}_{0.01} \text{As}_{3.40} \text{Sb}_{0.68} \text{Te}_{0.06} \text{Bi}_{0.02} \text{S}_{12.73}$	26. $\text{Cu}_{9.56} \text{Ag}_{0.83} \text{Zn}_{1.37} \text{Fe}_{0.97} \text{Hg}_{0.01} \text{As}_{3.29} \text{Sb}_{0.17} \text{S}_{12.80}$
10. $\text{Cu}_{10.38} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.73} \text{Fe}_{0.28} \text{Cd}_{0.02} \text{As}_{3.59} \text{Sb}_{0.13} \text{Te}_{0.23} \text{Bi}_{0.03} \text{S}_{12.60}$	27. $\text{Cu}_{10.09} \text{Zn}_{1.84} \text{Fe}_{0.47} \text{Cd}_{0.02} \text{Hg}_{0.02} \text{As}_{3.49} \text{Sb}_{0.01} \text{S}_{13.06}$
11. $\text{Cu}_{9.67} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.70} \text{Fe}_{0.53} \text{As}_{2.00} \text{Sb}_{1.90} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{13.17}$	28. $\text{Cu}_{9.86} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.60} \text{Fe}_{0.35} \text{Cd}_{0.04} \text{Hg}_{0.01} \text{As}_{3.69} \text{Sb}_{0.01} \text{Bi}_{0.03} \text{S}_{13.40}$
12. $\text{Cu}_{9.84} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.50} \text{Fe}_{0.85} \text{As}_{3.86} \text{Sb}_{0.19} \text{S}_{12.76}$	29. $\text{Cu}_{9.53} \text{Zn}_{1.83} \text{Fe}_{0.27} \text{Cd}_{0.02} \text{Hg}_{0.01} \text{As}_{3.93} \text{Sb}_{0.45} \text{S}_{12.95}$
13. $\text{Cu}_{9.52} \text{Ag}_{0.03} \text{Zn}_{1.83} \text{Fe}_{0.63} \text{As}_{3.35} \text{Sb}_{0.44} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{13.19}$	30. $\text{Cu}_{9.47} \text{Zn}_{1.51} \text{Fe}_{0.50} \text{Cd}_{0.06} \text{As}_{3.05} \text{Sb}_{1.04} \text{S}_{13.36}$
14. $\text{Cu}_{10.03} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.67} \text{Fe}_{0.27} \text{As}_{3.47} \text{Sb}_{0.12} \text{Te}_{0.25} \text{Bi}_{0.02} \text{S}_{13.06}$	31. $\text{Cu}_{9.98} \text{Zn}_{1.10} \text{Fe}_{0.84} \text{Cd}_{0.03} \text{As}_{3.30} \text{Sb}_{0.74} \text{S}_{13.02}$
15. $\text{Cu}_{9.35} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.57} \text{Fe}_{0.65} \text{As}_{3.60} \text{Sb}_{0.19} \text{Te}_{0.05} \text{S}_{13.57}$	32. $\text{Cu}_{9.46} \text{Zn}_{1.60} \text{Fe}_{0.52} \text{As}_{3.28} \text{Sb}_{0.72} \text{Te}_{0.02} \text{Bi}_{0.01} \text{S}_{13.35}$
16. $\text{Cu}_{9.52} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.58} \text{Fe}_{0.82} \text{As}_{3.41} \text{Sb}_{0.32} \text{Te}_{0.01} \text{S}_{13.28}$	33. $\text{Cu}_{9.72} \text{Ag}_{0.05} \text{Zn}_{1.65} \text{Fe}_{0.40} \text{Hg}_{0.01} \text{Sb}_{2.06} \text{As}_{1.94} \text{Bi}_{0.01} \text{S}_{13.16}$
17. $\text{Cu}_{9.77} \text{Ag}_{0.01} \text{Zn}_{1.79} \text{Fe}_{0.56} \text{As}_{2.65} \text{Sb}_{1.37} \text{Bi}_{0.02} \text{S}_{12.82}$	34. $\text{Cu}_{9.45} \text{Ag}_{0.05} \text{Zn}_{1.78} \text{Fe}_{0.18} \text{As}_{3.13} \text{Sb}_{0.74} \text{S}_{13.64}$

Интересной особенностью колчеданных руд борнитовой фации метаморфизма является богатый набор аксессуарных минералов серебра, германия, олова и других элементов, часть которых нами впервые была описана на Урале. Наиболее часто такие минералы встречались в рудах Гайского, Молодежного и Карабашского месторождений. Выборочные анализы аксессуарных минералов нами приводятся в табл. 6. Детальное описание данных минералов, приводятся в ранее опубликованных работах [Молошаг и др., 1986, 1995].

Область существования халькопиритовой фации метаморфизма колчеданных руд ограничивается линиями равновесия реакций замеще-

ния халькопирита борнитом и моновариантной кривой устойчивости пирротина (см. рис. 1, 2). Поле устойчивости халькопирита частично перекрывается с таковым для пирротина. Исходя из геологических условий нахождения пирротинных руд, граница халькопиритовой фации выделяется нами по линии твердофазной реакции пирит-пирротин. Появление пирротинных, в такой же степени как и борнитсодержащих, руд связано с резкими сменами обстановки метаморфизма руд, обусловленных крупными тектоническими подвижками, внедрением интрузий, процессами складчатости и другими геологическими событиями, которые, естественно, приводили к новым импульсам термических и

Химический состав аксессуарных минералов (мас. %) колчеданных месторождений (борнитовая фация метаморфизма)

	Бетехтинит	Штрмейерит		Маккин-стрит	Ялпайт	Германит	Моусонит			Станноидит	Сульванит
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cu	57.40	32.62	27.57	22.47	15.29	50.71	44.79	44.64	45.09	39.70	48.35
Ag	0.95	54.90	56.96	60.90	74.30	0.17		0.87	0.08		0.21
Pb	16.38										
Fe	2.44					0.80	12.54	12.96	13.09	8.94	2.36
Ge						4.23	2.38	0.22	0.24	0.43	0.57
V						3.58		0.08	0.16		2.62
Sn						0.51	11.16	13.84	13.97	18.91	4.99
Zn						0.20		0.13	0.11	4.78	0.22
Sb						0.07		0.10	0.08		0.17
As						9.54		0.04	0.21		8.80
S	20.54	13.51	13.35	15.63	13.30	30.38	29.67	29.33	28.97	29.79	29.53
Сумма	97.71	101.02	97.88	99.01	102.89	100.19	100.54	102.20	102.01	102.54	97.82

Примечание. 1 – бетехтинит, Гайское месторождение; 2, 3 – штрмейерит, Молодежное и Карабашское месторождения; 4, 5 – маккинстрит и ялпайт, Молодежное месторождение; 7-9 – моусонит, Гайское, Карабашское и Молодежное месторождения; 10 – станноидит, Гайское месторождение; 11 – сульванит, Молодежное месторождение. Анализы германий-оловянных сульфидов Молодежного месторождения взяты из литературы [Колотов, Гмыра, 1990].

гидротермально-метасоматических преобразований руд [Ярош, 1973]. Такие предпосылки, наряду со сравнительно несложной диагностикой борнита и пирротина, являющихся индикаторными минералами данных фаций, позволяют достаточно надежно обосновать не только физико-химические условия образования минеральных парагенезисов колчеданных руд, но и провести увязку с геологическими условиями их формирования.

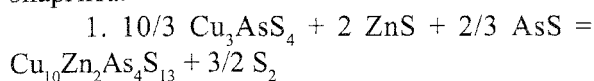
В пределах халькопиритовой фации, границы отдельных субфаций выделялись по таким минералам мышьяка, как блеклые руды, арсенопирит и энаргит, точнее минералы фаматинит-энаргитового и фаматинит-люционитового рядов, для которых сохраняется собирательное название энаргит [Hedenquist et al., 1994; Mancano, Campbell, 1995; Sillitoe, 1983]. Продолжающееся использование данного названия в литературе, вероятно, связано с обратимостью фазовых переходов кристаллических структур данных минералов, небольшими по величине изменениями свободной энергии Гиббса и технически трудной диагностикой этих идентичных по составу минералов [Воган, Крейг, 1981].

В связи с этим, мы тоже придерживаемся данного названия, хотя и отдаем себе отчет в возможной неточности его использования. Перейдем к обоснованию выделенных границ субфаций.

Энаргитовая субфация является наиболее поздней по времени образования, являясь как бы завершающей стадией метаморфизма халькопиритовых руд. Наиболее полно она проявлена на тех колчеданных месторождениях, руды которых обогащены мышьяком. Важную генетическую роль энаргитсодержащих руд колчеданных месторождений в отечественной литературе впервые отметил В.П. Логинов [1976], который предложил выделять отдельную формацию колчеданных месторождений с собственным распространением руд, богатых энаргитом и люционитом. Энаргитовая субфация проявлена в рудах Сафьяновского месторождения.

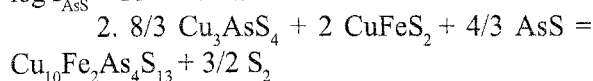
Для описания условий образования минералов группы энаргита, кроме привлечения таких переменных, как температура и летучесть серы, нами учтена летучесть соединений мышьяка. Пары мышьяка играют заметную роль только в присутствии свободного мышьяка. Исследования систем Fe-As-S и Fe-Zn-As-S по-

казали, что свободный мышьяк может сосуществовать с сульфидами при температурах не выше 363° С и значениях летучести серы, которые значительно ниже оцененных для колчеданных руд [Скотт, 1984]. С учетом высказанных соображений, а также парагенезиса и взаимоотношений энаргита с другими минералами и, в первую очередь, с блеклыми рудами возможны следующие варианты реакций образования энаргита:



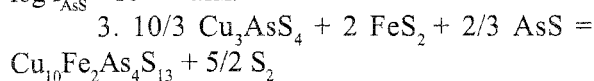
$$\text{DG} = -18\,615 - 19,39 \text{ T}; \log f_{\text{S}_2} = 10^{-11,00} \text{ атм.};$$

$$\log f_{\text{AsS}} = 10^{-33,02} \text{ атм.}$$



$$\text{DG} = -72\,352 - 127,19 \text{ T}; \log f_{\text{S}_2} = 10^{-11,00} \text{ атм.};$$

$$\log f_{\text{AsS}} = 10^{-22,80} \text{ атм.}$$



$$\text{DG} > 0$$

Рассмотренные реакции не исключают других путей образования энаргита. Для нас принципиальное значение имеет возможность их протекания и качественное соответствие данным минераграфических наблюдений руд. Протеканию реакций 1, 2 способствуют отрицательные значения свободной энергии Гиббса DG (дж/моль) в рассматриваемом диапазоне температур формирования руд, тогда как для реакции 3 ее значение положительно. Определение летучестей серы и мышьяка в форме AsS проводилось при фиксированном значении температуры 250° С. Газообразное соединение As_4S_4 в этих условиях неустойчиво, поскольку его равновесное существование возможно только в присутствии сульфида мышьяка, реалгара, который на колчеданных и медно-порфировых месторождениях встречается крайне редко. Соединение As_4S_4 в парах диссоциирует с образованием различных газообразных соединений мышьяка с серой, в том числе паров мышьяка и серы, из-за чего в литературе оспариваются значения термодинамических характеристик данного соединения [Пашинкин, Федоров, 1995]. По этой причине, нами для расчетов использованы данные по соединению AsS [Varin et al., 1977].

Известна также другая версия образования энаргита за счет реакции сульфидизации теннантита: $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13} + \text{S}_2 = 8/3 \text{Cu}_3\text{AsS}_4$ [Бартон, Скиннер, 1982]. Поскольку она не обоснована экспериментальными исследованиями, то полученные расчетные значения ее константы

равновесия, как считают упомянутые авторы, являются ориентировочными. Такой способ образования энаргита маловероятен, ввиду крайне редкой встречаемости собственно теннантита в природе [Мозгова, Цепин, 1983]. Чисто формально условия образования энаргита можно рассмотреть и без привлечения сернистого мышьяка, а именно путем реакции сульфидизации цинковистого теннантита, как одной из наиболее часто встречающейся на колчеданных месторождениях разновидности блеклых руд: $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13} + 2 \text{CuFeS}_2 + 5/2 \text{S}_2 = 4 \text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 2 \text{ZnS} + 2 \text{FeS}_2$. В пользу такой трактовки образования энаргита, казалось бы, говорят постоянная ассоциация блеклых руд с халькопиритом и низкие содержания железа в составе сфалерита (см. табл. 2). Более того, расчетное значение свободной энергии Гиббса этой реакции при температуре 250° С отрицательное, т. е. она энергетически возможна. Однако, несмотря на широкую распространенность ассоциации халькопирита и блеклых руд, в том числе и цинковой их разновидности, энаргит на колчеданных месторождениях встречается далеко не повсеместно, что допускает предлагаемый нами вариант образования энаргита с участием газообразных соединений мышьяка в виде AsS . Таким образом, образование энаргита определяется давлением паров AsS . При низком значении их давления, данный минерал не может образоваться в условиях халькопиритовой фации. В этом случае энаргитовая субфация как бы «выпадает» и происходит непрерывный переход блеклорудной субфации из халькопиритовой фации в борнитовую (см. рис. 2), что и наблюдается на большей части колчеданных месторождений.

Исследования руд медно-золото-порфировых месторождений Урала также показали наличие в них энаргита (см. табл. 3). Для медно- и медно-золото-порфировых месторождений наличие парагенетических ассоциаций сульфидов, содержащих минералы энаргит-фаматинитового и люционит-стибиолуционитового рядов, является довольно обычным явлением. Они известны на таких месторождениях, как Чукикамата, Эль-Сальвадор, Эль-Тениенте (Чили), Лепанто (Филиппины), Ниньо (округ Фрида-Ривер, Папуа-Новая Гвинея) и др. Энаргитсодержащие руды отмечаются и на колчеданных месторождениях (Бор, Югославия). Анализ геологических условий размещения этих руд на медно-порфировых и колчеданных месторож-

дениях показывает, что они развиваются в заключительные стадии формирования рудообразующих систем и отчетливо тяготеют к вулканическим фациям вмещающих пород [Sillitoe, 1983]. Энаргитсодержащие минеральные ассоциации медно-порфириновых, а также золотых и золотосеребряных полиметаллических месторождений, которые связаны с вулканическими постройками зрелых островных дуг, практически совпадают. В качестве примера можно назвать месторождения Серро-де-Паско (Перу), Синнисайд, Сан Хуан, Колорадо (США), которые явились объектами детальных исследований условий формирования данных парагенезисов [Knight, 1977; Casadevall, Ohmoto 1977].

Блеклорудная субфация по физико-химическим условиям образования занимает промежуточное положение между энаргитовой и арсенопиритовой субфациями. Поле ее распространения в координатах $\log f_{S_2}$ – температура показано на рис. 1. В отличие от арсенопиритовой и, особенно, энаргитовой, субфации халькопиритовой фации, блеклорудная субфация пользуется наиболее широким распространением в колчеданных рудах. Эта субфация достаточно широко представлена и в рудах медно-порфириновых месторождений. Выше, в таблице 4, приводятся анализы блеклых руд. При ее составлении, мы задавались целью показать пределы изменения содержаний анализируемых элементов. Блеклые руды характеризуются практически непрерывной изоморфной смесимостью в рудах: мышьяк–сурьма и железо–цинк, что наглядно проявляется в результатах расчета их кристаллохимических формул, приведенных в табл. 5. Пересчет анализов блеклых руд на кристаллохимические формулы проводился на основе 29 атомов, как наиболее распространенного в современной литературе способа расчета формул данной группы минералов [Мозгова и др., 1995]. Анализы и результаты расчета формул соответствуют ранее опубликованным данным [Мозгова, Цепин, 1983].

Арсенопиритовая субфация определяется условиями равновесного существования арсенопирита и халькопирита. Реакционные взаимоотношения арсенопирита и теннантита в рудах колчеданных месторождений детально исследованы на примере Узельгинского месторождения [Ярош, Буслаев, 1984]. Граница субфации задается реакцией замещения блеклых руд арсенопиритом: $10 \text{ CuFeS}_2 + 4 \text{ FeAsS} + 13/2 \text{ S}_2 = \text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{AsS}_{13} + 12 \text{ FeS}_2$. Предложен-

ное написание реакции подтверждается исследованиями состава новообразований пирита. Арсенопирит часто содержит примеси никеля и кобальта (табл. 7, обр. 212/78 а). Зерна пирита, развивающиеся по арсенопириту, «наследуют» примеси никеля и кобальта, в то время как в зернах пирита из основной массы руды названные элементы не обнаружены (табл. 7, обр. 212/78 б).

Арсенопирит встречается и в пирротинсодержащих колчеданных рудах. Область существования арсенопирита оказывается, таким образом, поделенной между полями халькопиритовой и пирротиновой фаций. Относительно частая встречаемость при сравнительно простой диагностике и наличии экспериментальных исследований состава арсенопирита при различных значениях температур и летучести серы, на наш взгляд, служат достаточным основанием для выделения арсенопиритовой субфации метаморфизма руд колчеданных месторождений [Скотт, 1984; Kretschmar, Scott, 1976].

Вариации состава арсенопиритов медно-золото-порфириновых месторождений соответствуют пределам изменения содержаний основных компонентов в арсенопиритах из колчеданных месторождений. Соответственно этому ведут себя данные по определению температуры и летучести серы (см. табл. 7). В пределы этих значений попадают и результаты, полученные с помощью электрум-сфалеритового геотермометра (см. табл. 2).

Руды халькопиритовой фации метаморфизма колчеданных и медно-золото-порфириновых месторождений также характеризуются богатым набором аксессуарных минералов, из которых, в первую очередь, следует выделить теллуриды и парагенетически связанные с ними сульфотеллуриды и другие теллурсодержащие минералы [Молошаг и др., 2002]. Теллуриды часто встречаются в прожилково-вкрапленных рудах Сафьяновского месторождения, особенно в обогащенных медью участках прожилково-вкрапленных руд, выделенных ранее как рудные столбы [Язева и др., 1991].

Пирротиновая фация выделяется по наличию в рудах пирротина, появляющегося за счет реакции разложения пирита $(1-x) \text{ FeS}_2 = \text{Fe}_{1-x}\text{S} + 1/2 \text{ S}_2$ [Бартон, Скиннер, 1982]. Детализация условий образования пирротиновых руд выполнена нами на основе привлечения материалов исследований системы Fe–As–S [Скотт, 1984; Kretschmar, Scott, 1976]. Согласно этим

Химические составы арсенопиритов и оценки температуры и летучести серы

Месторождение	Образец	Содержание элементов, мас. %						Сумма	As, at. %	T, °C	log f _{S2}
		S	Fe	Co	Ni	As	Sb				
Халькопиритовая фация, колчеданные месторождения											
Узельгинское	212/78-1	19.87	34.32	0.17	0.16	45.29	0.37	100.18	32.74	470	-5.3
	212/78-2	19.58	34.14	0.17	0.16	45.56	0.36	99.97	33.58	500	-4.5
	328/78	20.67	34.67	0.36	0.51	45.18	0.12	101.51	32.01	450	-5.6
	3/78	21.94	35.69	0.08	0.08	42.20	0.15	100.14	29.79	350	-8.5
	313/78	19.74	34.35	1.02	0.10	46.14	0.30	101.65	32.97	490	-4.7
	323/78	22.08	35.20	0.07	0.09	43.37	не обн.	100.81	30.46	360	-7.8
	321/78-1	21.83	35.40	0.09	0.11	42.57	не обн.	100.00	30.12	365	-8.0
	321/78-2	19.11	35.20	0.09	0.11	46.67	не обн.	101.18	33.62	515	-4.3
	319/78	20.18	34.52	0.10	0.10	45.33	не обн.	100.23	32.60	470	-5.4
343/78	19.32	34.33	0.10	0.09	46.05	не обн.	99.89	33.49	510	-4.3	
Дегтярское	144/79	20.66	34.01	0.03	0.06	42.55	не обн.	97.31	31.18	385	-7.4
	145/79	21.12	34.90	0.04	0.05	43.88	не обн.	99.99	31.40	420	-6.15
	146/79	20.38	33.22	0.04	0.05	42.16	не обн.	95.87	31.38	420	-6.15
	67/79	21.06	34.34	0.04	0.05	41.74	не обн.	97.23	30.46	425	-6.1
	180/79	20.63	34.61	0.04	0.04	43.27	не обн.	98.59	31.38	420	-6.15
	47/79	20.94	34.22	0.03	0.05	42.93	не обн.	98.17	31.16	380	-7.5
	193/79	20.43	34.74	0.10	0.07	42.44	не обн.	97.78	31.03	405	-6.5
	65/67	20.52	33.87	0.03	0.07	42.17	не обн.	96.66	31.11	380	-7.5
Карабашское	15/82	21.01	34.48	0.04	0.10	44.14	0.06	99.83	31.61	420	-6.2
	16/82	20.96	34.49	0.07	0.08	43.15	0.06	98.81	31.16	405	-6.3
Им. III Интер-национала	И-1249	21.39	34.70	0.16	0.17	43.73	0.29	100.44	31.17	400	-6.6
	И-1247	21.24	34.76	0.04	0.07	44.52	0.07	100.70	31.61	430	-6.0
	И-1367	21.43	34.34	не обн.	не обн.	43.55	не обн.	99.32	31.17	410	-6.3
	И-1115	21.40	35.21	0.06	0.08	44.06	0.06	100.86	31.16	410	-6.3
	И-1124	21.41	35.92	не обн.	0.10	43.03	0.37	100.83	30.54	380	-7.2
	И-1213	20.73	34.30	0.03	0.03	40.43	не обн.	95.54	29.97	360	-7.65
Барсучий лог	0175	21.17	35.45	0.04	0.04	44.58	не обн.	101.27	31.46	415	-6.15
Сафьяновское	2151/212.2	19.96	29.37	4.16	1.96	46.61	не обн.	102.06	33.19	515	-4.3
	2151/212.2	20.58	32.30	1.47	1.37	45.34	0.17	101.23	32.27	520	-4.2
Халькопиритовая фация, медно-золото-порфировые месторождения											
Ново-Николаев.	3.../2079	21.26	33.59	0.07	0.12	42.68	не обн.	97.72	31.01	405	-6.6
	3065/127	21.18	34.10	0.83	0.30	43.58	0.81	100.80	31.32	415	-6.2
Вознесенское	В 427	21.80	36.13	0.11	0.07	43.24	не обн.	101.35	30.26	375	-7.6
	В 427	21.26	34.23	0.10	0.07	44.59	не обн.	100.35	31.71	425	-6.0
Юбилейное	41	22.07	34.78	0.04	0.02	41.92	не обн.	99.83	29.89	345	-8.3
		21.91	35.03	0.06	0.02	42.30	не обн.	99.32	30.08	358	-6.5
		21.96	35.02	0.06	0.02	43.42	не обн.	100.38	30.62	372	-7.4
		21.53	34.14	не обн.	не обн.	42.55	не обн.	98.22	30.68	376	-7.3
		21.73	34.64	0.04	0.04	42.85	не обн.	99.20	30.57	370	-7.4
		21.77	34.97	не обн.	не обн.	44.25	не обн.	100.99	31.16	410	-6.2
Пирретиновая фация, колчеданные месторождения											
Тарньерское	1050/331.2	19.84	34.12	0.09	0.09	45.12	0.16	99.42	32.96	470	-5.0
Им. 50-летия Октября	96	21.08	34.86	0.11	0.22	43.52	не обн.	99.79	30.76	370	-8.1
	110	21.11	34.56	0.28	0.28	45.18	не обн.	101.41	31.91	425	-6.7
	114	21.34	34.53	0.11	0.13	43.37	не обн.	99.48	31.01	370	-8.1
	116	20.82	34.71	0.27	0.11	44.36	не обн.	100.27	31.76	430	-6.7

данным, в пределах пирротиновой фации представляется возможным выделение арсенипиритовой и леллингитовой субфаций, границей которых служит линия равновесия реакции: $4 \text{FeAsS} = 2 \text{FeAs}_2 + 2 \text{FeS} + \text{S}_2$. Выделение леллингитовой субфации обосновывается находками леллингита в рудах Холоднинского месторождения (Сев. Прибайкалье), метаморфизованных совместно с вмещающими породами до уровня амфиболитовой фации [Дистанов и др., 1982; Колонин и др., 1986]. Наличие леллингитосодержащих ассоциаций нами допускается и для руд уральских месторождений, залегающих в подобной геологической ситуации.

Пирротиновая фация метаморфизма руд колчеданных месторождений проявляется в условиях регионального (Маук) и контактового (м-ния им. 50-летия Октября, Летнее, Ново-Шемурское, Тарньерское) метаморфизма [Медноколчеданные..., 1988]. Особый случай представляют собой пирротиновые руды, которые геологически не связаны с проявлениями интрузивного магматизма, а приурочены к определенным зонам развития гидротермально-метасоматических процессов, накладывающихся как на руды, так и вмещающие их породы, примером чему могут служить Узельгинское, Озерное, Сибайское. По-видимому, они также проявлялись на отдельных участках прожилково-вкрапленных руд глубоких горизонтов Сафьяновского месторождения, где внутри зерен ширита отмечаются выделения пирротина.

В пирротиновых рудах колчеданных месторождений, залегающих во вмещающих породах, метаморфизованных до уровня амфиболитовой фации, наряду с преобразованиями сульфидов железа, происходят глубокие изменения минеральных форм нахождения цинка, бария и других элементов. Для цинка эти изменения изучены на колчеданных месторождениях апалачских и скандинавских каледонид, где наблюдалось замещение сфалерита цинксодержащими шпинелями и силикатами [Spry, Scott, 1986]. Такие процессы, по-видимому, проявлялись и на Урале, о чем свидетельствует присутствие ганита и качественно диагностированных цинксодержащего магнетита и ставролита (?) в рудах месторождения имени 50-летия Октября.

В пирротинсодержащих минеральных ассоциациях часто отмечается магнетит, что, при наличии определений температур и летучести, позволяет перейти к оценкам летучести кислорода. Исходными данными для определе-

ния температуры являются химические составы пирротина (табл. 8). Температура и летучесть определялись графически по точкам пересечения изоплет состава пирротина с линией пирит-пирротинового сольвуса [Тулмин, Бартон, 1968]. Летучесть кислорода находилась из расчета константы равновесия реакции: $3 \text{FeS} + 2 \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/2 \text{S}_2$ [Воган, Крейг, 1981]. Результаты расчетов приведены в табл. 9.

Пирротиновые руды почти повсеместно характеризуются наличием сингенетичных карбонатов железа и магния, вплоть до сидерита. В четвертом рудном теле Узельгинского месторождения описываются сидерит, анкерит, сидероплезит. Отмечаются также кальцит и железистый доломит [Пшеничный, 1979]. Названные карбонаты отмечаются на всех известных колчеданных месторождениях, где выделяются пирротиновые руды [Медноколчеданные..., 1988]. Достаточно часто они наблюдаются в прожилково-вкрапленных рудах Сафьяновского месторождения [Язева и др., 1992; Грабежев и др., 2001]. Карбонаты представлены доломитом, анкеритом, сидероплезитом (железистым доломитом). Пирротиновые руды, как таковые, на данном месторождении не наблюдаются, хотя на отдельных участках развития вкрапленных руд встречаются пойкилиты пирротина внутри зерен перекристаллизованного пирита (анализы см. табл. 8). Более того, в глубоко залегающих зонах этих руд появляется магнетит и количество пойкиллов пирротина возрастает (скв. 2104, пл. 337,2, 302,3 и 414,7 м; скв. 2103: 223,0 и скв. 0152: 135,0 м). Из сказанного вытекает, что на отдельных глубоко залегающих участках развития вкрапленных руд Сафьяновского месторождения процессы метаморфических преобразований сульфидов достигали уровня пирротиновой фации.

На месторождениях им. III Интернационала и Карабашском магнетит встречается в арсенипиритсодержащих рудах халькопиритовой фации, что дает возможность оценить летучесть кислорода. Основой этих оценок являются значения температуры и летучести серы, полученные на основе состава арсенипирита (см. табл. 7). Одним из интересных примеров, демонстрирующих влияние кислорода на преобразования колчеданных руд, являются гематитсодержащие руды Гайского месторождения, метаморфизм сульфидной составляющей которых отвечает блеклорудной субфации халькопиритовой фации. Присутствие самородного золота и сфале-

Таблица 8

Химический состав пиррогинов и оценки температуры и летучести серы колчеданных (К) и медно-золото-порфириновых (МЗП) месторождений

Место-рождения	Им. 50-летия Октября (К)			Маукское (К)		Сафьяновское (К)						Тарулинское (МЗП)			Ново-Николаевское (МЗП)			Березняковское (МЗП)		
	Т-57	Т-62	368/ 105.5	М	2092	2103/ 140.0	2064/ 40.5	2093/ 115.0	2093/ 103.5	2149/ 128.5	В-416	548/ 284	3614/ 172	По-40-65	По-42-92.1	По-56-457				
Образец	Т-57	Т-62	368/ 105.5	М	2092	2103/ 140.0	2064/ 40.5	2093/ 115.0	2093/ 103.5	2149/ 128.5	В-416	548/ 284	3614/ 172	По-40-65	По-42-92.1	По-56-457				
Fe	61.77	61.93	61.44	60.03	60.02	61.83	61.94	61.91	63.78	62.41	61.02	60.19	61.34	59.84	57.80	60.81				
S	39.35	39.33	39.59	39.36	39.36	39.63	39.28	38.71	39.63	38.64	37.78	37.42	37.81	40.60	43.83	39.70				
Ni														0.00	0.11	0.39				
Co	0.01	0.01	0.04	0.01	0.09	0.01	0.01	0.04		0.07				0.00	0.00	0.00				
Сумма	101.18	101.27	101.07	100.80	99.48	101.47	101.23	100.67	103.42	101.12	98.00	97.62	99.15	100.51	101.73	100.90				
Мольная доля FeS	0.9484	0.9496	0.9437	0.9338	0.9343	0.9451	0.9505	0.9472	0.9612	0.9627	0.9784	0.9234	0.9313	0.9167	0.9510	0.9385				
T° C	270	250	380	480	280	330	250	280	<250	<250	<250	570	490	640	<250	440				
log f _{S2}	-12.2	-12.7	-9.2	-5.1	-12.0	-10.0	-12.7	-11.8				-2.9	-4.8	-1.4		-6.7				

Оценки летучести кислорода при метаморфизме руд колчеданных месторождений Урала

Фация	Пирротиновая							Халькопиритовая					
Субфация	Арсенопиритовая												Блеклорудная
Буферная ассоциация	Пирротин-пирит-магнетит							Пирит-магнетит	Сфалерит-магнетит			Пирит-гематит	
Месторождения	Им. 50-летия Октября				Маукское			Карабашское	Им. III Интернационала			Гайское	
Образец	T-57		T-62		368/105.5		M	K-15/82	I-1115		2316		
T° C	270	250	380	370	520	480	280	420	410	375	305	325	
log f _{S2}	-12.2	-12.7	-9.2	-9.0	-4.6	-5.1	-12.0	-6.2	-6.3	-6.2	-9.3	-8.8	
log f _{O2}	-42.2	-43.6	-34.5	-34.8	-25.9	-27.6	-42.0	-24.9	-26.5	-27.5	-3.7	-3.9	
Геотермометр	Пирит-пирротиновый							Арсенопиритовый		Электрум-сфалеритовый			

рита в этих рудах дало возможность определить значения температуры и летучести серы (см. табл. 2). Расчеты летучести кислорода проводились для безводных систем. В рудах, не содержащих пирротина, она определялась из следующих буферных равновесий: 1) $3 \text{FeS}_2 + 2 \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{S}_2$; 2) $3 \text{FeS} + 2 \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/2 \text{S}_2$; 3) $2 \text{FeS}_2 + 3/2 \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{S}_2$. Первая из реакций использована для определения летучести кислорода в арсенопиритсодержащих рудах Карабашского месторождения, где магнетит отмечается в виде включений и сростков с пирритом. Вторая реакция интересна тем, что магнетит в первую очередь развивается по сфалериту, т.е. за счет замещения пирротинового минерала твердого раствора (Zn, Fe)S (рассчитанные содержания FeS в сфалеритах приведены в табл. 2). Константа равновесия третьей реакции использовалась для расчета летучести кислорода в период формирования гематитсодержащих колчеданных руд Гайского месторождения. Анализ условий образования гематит- и магнетитсодержащих руд колчеданных месторождений является предметом отдельных самостоятельных исследований. Результатами отдельных определений температур и летучести кислорода, которые приводятся в таблице 9, мы стремились показать возможности использования информации об условиях образования парагенетических ассоциаций сульфидных минералов для уточнения данных по условиям образования ассоциаций содержащих гематит и магнетит. Позвидимо, также не существует принципиальных ограничений развития данного подхода для анализа физико-химических условий образований оксидно-сульфидных ассоциаций

других генетических типов гидротермальных месторождений.

Руды пирротиновой фации также отличаются особым набором акцессорных минералов. Здесь довольно часто встречаются молибденит, кубанит и карролит, особенно медно-порфировых месторождений. Молибденит и кубанит в отдельных случаях отмечались совместно с арсенопиритом в рудах также и в рудах халькопиритовой фации месторождений им. III Интернационала и Карабашское. По сравнению с рудами халькопиритовой фации, теллуриды, за исключением алтаита, наблюдаются значительно реже. Уменьшение количества теллуридов, вероятно, связано с понижением летучести теллура. Соответственно основными минералами серебра, свинца, висмута являются их сульфиды и сульфосоли. На месторождении им. 50-летия Октября наблюдаются висмутин и самородный висмут. В рудах Тарньерского месторождения встречается козалит $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ (табл. 10) и пираргирит Ag_3SbS_3 [Медноколчеданные ..., 1988]. Для колчеданных месторождений Рудного Алтая была установлена прямая зависимость распространенности сульфосолей свинца, висмута и серебра с количеством пирротина и обратная – для теллуридов [Покровская, 1982]. Приведенные данные свидетельствуют, что при образовании пирротиновых руд теллуриды становятся неустойчивыми и происходит «отгонка» теллура в низкотемпературные участки, зоны рудообразующих систем. В пользу данного предположения говорят находки теллуридов и других минералов теллура в рудах Яман-Касинского месторождения [Масленников, 1999].

Химический состав аксессуарных минералов (мас. %) халькопиритовой и пирротиновой фаций метаморфизма

	Месторождения	Обра- зец	Cu	Bi	Pb	Fe	S	Au	Ag	Hg	Se	Te	Сумма
Халькопиритовая фация													
1	Сафьяновское	2149/ 146.0	11.20	32.58	36.79	0.11	17.14	0.05	не обн.	не обн.	0.44	не обн.	98.38
2			11.10	34.21	36.54	0.01	16.69	не обн.	0.05	не обн.	0.32	не обн.	98.97
3			32.15	41.99	0.70	0.45	18.87	не обн.	1.78	0.19	1.02	0.27	99.86
4	Им. III Интернационала	1115	22.94		0.00	42.75	32.98		0.00				98.67
Пирротиновая фация													
5	Им. 50-летия Октября	112	0.12	98.54	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.			98.73
6			не обн.	81.09	не обн.	не обн.	17.27	не обн.	не обн.	0.52		не обн.	98.88
7	Тарньерское	1001/ 101.2	1.87	46.16	41.05	не обн.	15.37	не обн.	не обн.	0.36		не обн.	104.81

Примечание. Обозначения: 1, 2 – айкинит; 3 – виттихенит; 4 – кубанит; 5 – самородный висмут; 6 – висмутин; 7 – козалит. В анализе 1 присутствует Pd – 0.07 мас. %, Zn – 2.13; в анализе 3 Pt – 0.15, Sb – 0.09 и Zn – 0.05 мас. %. Анализы 1- 3 проводились на микроанализаторе Comebax SX-50, аналитик А.И. Цепин ИГЕМ РАН.

Обсуждение результатов

Результаты термометрии и определения летучести серы, выделенных нами буферных сульфидных минеральных ассоциаций колчеданных и медно-золото-порфировых месторождений, показывают, что интервалы их значений перекрывают друг друга. Это касается данных, которые получены с использованием электрум-сфалеритовой термометрии (табл. 2), арсенопиритовой (табл. 7) и пирротиновой (табл. 8) термометрии. В этих же выделенных фациях и субфациях рассматриваемых месторождений наблюдается сходный набор теллуридов, которые подробно охарактеризованы в предыдущей работе (Молошаг и др., 2002). За исключением Вознесенского месторождения, мы пока не располагаем достаточным материалом для сопоставления руд, относящихся к борнитовой фации. Для руд других отечественных медно-порфировых месторождений (Аньюское, Северо-Восток; Рябиновое, Алданский щит), где изучен состав минералов из борнитовых руд (борнит, халькозин, блеклые руды), он соответствует составу минералов борнитовых руд колчеданных месторождений (Волчков и др., 1982; Коваленкер и др., 1996).

В отечественной и зарубежной литературе гипогенную медно-порфировую минерализацию обычно описывают как вкрапленную. Как справедливо отмечают Р.Э. Бин и С.Р. Титли [1984], это обусловлено степенью детальности наблюдения. Если говорить о характере оруденения в масштабах месторождения, то подходит этот термин. Однако при более детальном подходе оказывается, как считают упомянутые авторы, что более 90 % объема сульфидов в рудной массе контролируется трещинами. Эти данные послужили для нас дополнительным обоснованием подхода к анализу физико-химических условий образования парагенетических ассоциаций сульфидов колчеданных и медно-золото-порфировых месторождений с привлечением экспериментальных исследований по безводным сульфидным системам.

Тем не менее, оговоримся, что, в отличие от колчеданных месторождений, применение терминологии метаморфических преобразований для медно-порфировых месторождений, в том числе и золотосодержащих, не используется. Далее, при анализе минеральных парагенезисов медно-порфировых месторождений, более широко, чем для колчеданных месторождений, используются экспериментальные данные

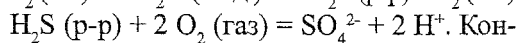
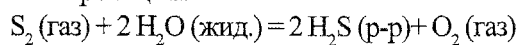
о гидротермальных растворах. Вероятно, в связи с этим Г.Р. Колонин с соавторами [1986] анализ сульфидных парагенезисов трех различных генетических групп месторождений (колчеданных, медно-порфириновых и жильных мышьяково-кобальтовых) попытались провести на основе данных экспериментальных исследований гидротермальных систем с эмпирически подобранными данными о составе гидротермальных растворов. Как сказано в данной работе, использование летучести (давления паров) в этом случае серы действительно неприемлемо. При таком подходе напрямую не используются результаты исследований сухих, безводных сульфидных систем, составляющих большую часть экспериментальных работ.

Выполненные исследования показывают на широкие возможности использования результатов минералогической термометрии, основанной на данных о природных минеральных ассоциациях и составе слагающих их минералов, для получения данных о температуре и летучести серы. Применяемые нами геотермометры основываются на экспериментальных исследованиях безводных сульфидных систем. Изучение руд медно-порфириновых месторождений и их сопоставление с колчеданными показало близость состава и условий образования минеральных ассоциаций сульфидных минералов, которые можно описать с помощью двух независимых параметров: температуры и летучести серы. Г.Р. Колонин с соавторами [1986] наряду с колчеданными и медно-порфириновыми месторождениями рассматривает и сурьмяно-мышьяковые. Перечисленные типы месторождений рассматриваются, независимо от геологической обстановки их формирования, с единой позиции, только исходя из наличия в них парагенезисов минералов железа, которые рассматриваются как буферные. Знаменательно, что для выделения фаций они также используют минералы мышьяка: леллингит и арсенопирит. Нами прослежен более полный их набор по всем диапазонам изменений температуры и летучести серы: леллингит → арсенопирит → блеклые руды → энаргит.

Для рассматриваемых нами месторождений, магнетит и гематит отмечаются в рудах эпизодически. Присутствие магнетита в рудах колчеданных месторождений наблюдается в пирротинсодержащих их разновидностях. Прямое использование магнетита для определения температуры образования руд и летучести кисло-

рода не представляется возможным. Определение температуры формирования сульфидных магнетитсодержащих ассоциаций возможно на базе определений температуры летучести кислорода и серы, полученных с использованием сульфидных геотермометров, и выполнения стандартных расчетов, а также приводятся в таблице 9 предлагаемой статьи. Гематитсодержащие руды на колчеданных месторождениях отмечаются спорадически. Тем не менее данные сульфидной термо- и фугометрии позволяют так же, как и для магнетитсодержащих руд, оценить и значение летучести серы (см. табл. 9). Поскольку данные минералы в сульфидных рудах колчеданных и медно-порфириновых месторождений в количественном отношении не являются ведущими, а исходная информация по температурам их формирования основывается на методах сульфидной термометрии, то мы не считаем нужным использовать их для выделения отдельных фаций или субфаций.

Направлению исследований «сухих» систем мы обязаны разработке пирит-пирротинового и арсенопиритового геотермометров, методу почернения электрума, сфалеритового геобарометра, синтезу ряда сульфидов, селенидов и теллуридов, в том числе их природных аналогов и т.д. Переход от результатов исследований сухих систем к гидротермальным осуществляется на основе использования уравнений обратимых реакций:



Константа равновесия первого из приведенных уравнений позволяет находить положение линий равновесия реакций между сульфидами на изотермических диаграммах $\log f_{O_2}$ -pH. Константа равновесия второго уравнения позволяет положение линий равновесия реакций между сульфидами находить на диаграммах $\log C_{H_2S}$ -T, которые используются в упоминавшейся работе Г.Р. Колонина с соавторами [1986]. Необходимые экспериментальные данные по константам равновесия приведенных и других реакций водных растворов с участием газообразной серы воспроизводятся в сводке переводов по геохимии гидротермальных рудных месторождений (1982) и частично в монографиях Д. Вогана, Дж. Крейга [1981] и Н.И. Еремина [1983]. При использовании этих данных, обычно берется модельный состав раствора. Наиболее часто берется состав растворов, отвечающих морской воде с переменным суммарным коли-

чеством серы – 0,1; 0,01 и 0,001 моля (Еремйн, 1983; Франклин и др., 1984). Кислотность растворов, находящихся в равновесии с сульфидными минералами, упомянутые авторы оценивают по положению линий равновесия нерудных минералов на изотермических диаграммах $\log f_{\text{O}_2}$ -рН.

Выводы

1. Выделены ведущие парагенетические ассоциации сульфидных минералов колчеданных и медно-порфировых месторождений Урала, которые рассматриваются в качестве фаций и субфаций рудообразования. Для выделения субфаций используется последовательность сменяющих друг друга минералов мышьяка: леллинит → арсениопирит → блеклые руды → энаргит. Впервые выполнены расчеты персхода блеклых руд в энаргит в условиях халькопиритовой и борнитовой фаций.

2. Состав минералов является основой минералогических геотермометров: электрум-сфалеритового, арсениопиритового и пирит-пиротинового, с помощью которых получены данные о температурах и летучести серы в период образования парагенетических ассоциаций сульфидных минералов. Согласно данным термометрии, борнитовой фации соответствовали температуры 150–300° С и летучести серы от $10^{-9.0}$ до $10^{-13.0}$ атм; халькопиритовой 180–500° С при летучести серы от $10^{-7.0}$ до $10^{-14.0}$ атм и пиротиновой от 250 до 640° С при летучести серы от $10^{-1.4}$ до $10^{-12.7}$ атм.

3. Результаты термометрии сульфидных минералов открывают возможности анализа условий образования парагенетических ассоциаций сульфидных минералов, содержащих оксиды и теллуриды, путем определения летучести кислорода и теллура.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке РФФИ, гранты 97-05-64723 и 01-05-64510

Список литературы

Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж. Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1982. С. 238–327.

Бартон П.Б., Тулмин П. Экспериментальные исследования реакции халькопирит + сера = пирит + борнит при температурах от 350 до 500 °С // Термо-

динамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968. С. 230 – 280.

Бин Р.Э., Титли С.Р. Медно-порфировые месторождения // Генезис рудных месторождений. Т. 1. М.: Мир, 1984. С. 245–333.

Викентьев И.В., Беленькая Ю.А., Агеев Б.И. Александринское колчеданно-полиметаллическое месторождение (Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 3. С. 248–274.

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.

Волчков А.Г., Сокиркин Г.И., Шишаков В.Б. Геологическое строение и состав руд Анюйского медно-порфирового месторождения (Северо-Восток СССР) // Геология рудных месторождений. 1982. Т. 24. № 4. С. 89–94.

Грабежев А.И., Кузнецов Н.С., Пужаков Б.А. Рудно-метасоматическая зональность медно-порфировой колонны натриевого типа (парагонитсодержащие ореолы, Урал). Екатеринбург, 1998. 172 с.

Грабежев А.И., Сазонов В.Н., Мурзин В.В. и др. Березняковское золоторудное месторождение (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 1. С. 38–52.

Грабежев А.И., Молошаг В.П., Сотников В.И. и др. Метасоматический ореол Сафьяновского Zn-Cu месторождения, Средний Урал // Петрология. 2001. Т. 9. № 3. С. 294–312.

Дистанов Э.Г., Ковалев Р.К., Трусова Р.С. и др. Холодинское колчеданно-полиметаллическое месторождение в докембрии Прибайкалья. Новосибирск: Наука, 1982. 212 с.

Еремйн Н.И. Дифференциация вулканогенного сульфидного оруденения. М.: Изд-во МГУ, 1983. 256 с.

Коваленкер В.А., Мызников И.К., Кочетков А.Я., Наумов В.Б. Платиноносное золото-сульфидное оруденение Рябинового щелочного массива (Центральный Алдан, Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 4. С. 345–356.

Колонин Г.Р., Гаськова О.Л., Пальянова Г.А. Опыт выделения фаций рудообразования на основе буферных парагенезисов сульфидных минералов // Геология и геофизика. 1986. № 7. С. 133–141.

Логинов В.П. Формации семейства колчеданных месторождений // Рудные формации эндогенных месторождений. Т. 2. М.: Наука, 1976. С. 111–148.

Маракушев А.А. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М.: Наука, 1972. 229 с.

Масленников В.В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: ИМин УрО РАН, 1999. 348 с.

Медноколчеданные месторождения Урала. Геологические условия размещения / В.А. Прокин, В.М. Ненеухин, П.Ф. Сопко и др. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 288 с.

- Медноколчеданные месторождения Урала. Геологическое строение / В.А. Прокин, Ф.П. Буслаев, М.И. Исмагилов и др. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 240 с.
- Медноколчеданные месторождения Урала. Условия формирования. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. 312 с.
- Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Ефимов А.В. и др. Особенности химического состава блеклых руд из гидротермальных образований срединно-океанических хребтов (постройка «Мир», поле ТАГ, 26° с.ш. Срединно-океанического хребта) // Записки ВМО. 1995. № 5. С. 77–84.
- Мозгова Н.Н., Цетин А.И. Блеклые руды. М.: Наука, 1983. 280 с.
- Молошаг В.П., Грабежесев А.И., Гуляева Т.Я. Условия образования теллуридов в рудах колчеданных и медно-золото-порфириновых месторождений Урала // Записки ВМО. 2002. Ч. 131. № 5. С. 40–54.
- Молошаг В.П., Колотов С.В., Гуляева Т.Я. Новые данные о сульфидах меди и серебра в колчеданных месторождениях Урала // Уральский минералогический сборник. Екатеринбург: УрО РАН, 1995. № 5. С. 223–231.
- Молошаг В.П., Мурзин В.В., Нестеренко В.С. Некоторые особенности минералогии и геохимии золота и серебра в колчеданном месторождении // Геохимия и минералогия первичных и вторичных ореолов. Свердловск, 1986. С. 108–113.
- Пашинкин А.С., Федоров В.А. Физико-химические основы извлечения мышьяка из сульфидных руд // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 5. С. 592–603.
- Покровская И.В. Минералогия и условия образования полиметаллических месторождений (Лениногорский район Рудного Алтая). Алма-Ата: Наука, 1982. 130 с.
- Скотт В.Д. Использование сфалерита и арсенопирита для оценки температур и активностей серы в гидротермальных месторождениях // Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1984. С. 41–49.
- Тулмин П., Бартон П.Б. Термодинамическое исследование пирита и пирротина // Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968. С. 182–229.
- Франклин Д.М., Лайдон Дж. У., Сангстер Д.Ф. Колчеданные месторождения вулканической ассоциации // Генезис рудных месторождений. М.: Мир, 1984. Т. 2. С. 39–252.
- Язева Р.Г., Молошаг В.П., Бочкарев В.В. Геология и рудные парагенезисы Сафьяновского месторождения в среднеуральском ретрошарьяже // Геология рудных месторождений. 1991. Т. 33. № 4. С. 47–58.
- Язева Р.Г., Молошаг В.П., Бочкарев В.В. Геология Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал). Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 1992. 71 с.
- Ярош П.Я. Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. М.: Наука, 1973. 240 с.
- Ярош П.Я., Буслаев Ф.П. Структуры руд и история формирования рудных агрегатов Узельгинского месторождения. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 100 с.
- Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer-Verlag. 1977. 862 p.
- Brett R.A., Yund R. Sulfur-rich bornite // Amer. Mineral. 1964. V. 49. No 7–8. P. 1084–1094.
- Casadevall T., Ohmoto H. Sunnyside mine, Eureka mining district, San Juan County, Colorado: geochemistry of gold and base metal ore in a volcanic environment // Econ. Geol. 1977. V. 72. No 7. P. 1285–1320.
- Hedenquist J.W., Matsuhisa Y., Izawa E. et al. Geology, geochemistry, and origin of high sulfidation Cu-Au mineralization in the Nansatsu district, Japan // Econ. Geol. 1994. V. 89. No 1. P. 1–30.
- Knigt J.E. A thermochemical study of alunite, enargite, luzonite and tennantite deposits // Econ. Geol. 1977. V. 72. No 8. P. 1321–1336.
- Kretschmar U., Scott S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // Canad. Mineral. 1976. V. 14. No 3. P. 364–386.
- Mancano D.P., Campbell A.R. Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from the Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu-Au deposit // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. No 19. P. 3909–3916.
- Shikazono N. A comparison of temperatures estimated from the electrum–sphalerite–pyrite–argentite assemblage and filling temperatures of fluid implications from epithermal Au–Ag vein-type deposits in Japan // Econ. Geol. 1985. V. 80. No 5. P. 1415–1424.
- Sillitoe R.H. Enargite-bearing sulfide deposits high in porphyry-copper systems // Econ. Geol. 1983. V. 78. P. 348–352.
- Spry P.G., Scott S.D. Zincian spinel and staurolite in the appalachians and scandinavian caledonides // Canad. Mineral. 1986. V. 24, No 1. P. 147–163.
- Yund R.A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu–Fe–S system // J. Petrol. 1966. V. 7. P. 454–488.

Рецензенты доктор геол.-мин. наук В.Н. Са-
зонов и доктор геол.-мин. наук В.В. Мурзин