

образом расчленять месторождения мало- и умеренно-сульфидных золото-кварцевых формаций. Здесь отличия наиболее отчетливы по содержаниям олова, сурьмы, кобальта и никеля. Менее значимые различия малосульфидной золото-кварцевой и золото-сурьмяной формаций. Они касаются прежде всего повышенного содержания в арсенопиритах золото-сурьмяной формации сурьмы (в 3 раза) и пониженного — серебра и свинца.

Таким образом, особенности состава ранних сульфидов и элементов-примесей в них имеют существенное значение при формационном расчленении золоторудных месторождений, выяснении их региональных особенностей и условий рудоотложения, как в целом, так и в отдельных месторождениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Прохоров В.Г., Титаренко А.Д., Хайретдинов А.В. Особенности пиритов золоторудных месторождений юга Красноярского края. — В кн.: "Материалы геол. конференции Красноярского геол. упр., 1964. Красноярск, 1966.
2. Ли Л.В., Прохоров В.Г. Типоморфные особенности арсенопиритов золоторудных месторождений Енисейского края в связи с условиями их образования. — В кн.: Минералогия и минералог. кристаллография. Свердловск, 1971.
3. Бадалова Р.П. Арсенопирит и пирит из золоторудных формаций Западного Узбекистана. — Научн. тр. Ташкент. ун-та, 1972, вып. 417.
4. Мыслик А.М. Элементы-примеси в пиритах Калбы. — Тр. Ин-та геол. наук АН КазССР, 1973, вып. 33.
5. Бадалов С.Т., Поваренных А.С. Элементы-примеси арсенопиритов. В сб. "Металлогения и геохимия Узбекистана", Ташкент, "ФАН", 1974.
6. Гамянин Г.Н., Соловьев В.И. Золоторудная формация Восточной Якутии. — В кн.: Стрoение земной коры Якутии и закономерности размещения полезных ископаемых. М.: Наука, 1969.
7. Гамянин Г.Н., Лескова Н.В. Состав ранних сульфидов золоторудных проявлений (Верхояно-Колымская складчатая система). — В кн.: Минералогические особенности эндогенных образований Якутии, Якутск, 1979.
8. Силичев М.К., Белозерцева Н.В. Распределение золота в сульфидах и сульфосолях одного из золоторудных месторождений. Геохимия, 1975, № 11.
9. Амузинский В.А., Анисимова Г.В., Москвитин С.Г. Золото в сульфидах эндогенных месторождений и проявлений Восточной Якутии. — В кн.: Минералы эндогенных образований Якутии. Якутск, 1977.
10. Гаврилов А.М., Алышева Э.И., Фролова К.Е., Бернштейн П.С. К вопросу о форме нахождения субмикроскопического золота в сульфидах некоторых золоторудных месторождений. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М.: ОЭП, ВИМС, 1976.
11. Фишер Э.И. О роли минеральных кислот при определении форм нахождения золота в горных породах. — В кн.: Опыт и методика изучения форм нахождения элементов в горных породах и ореолах рассеяния. Таллин: Изд-во Валгус, 1976.

УДК 553.45:549.08:548.4

Е.И. ДОЛОМАНОВА, Л.П. НОСИК, И.В. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО ДАННЫМ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ МИНЕРАЛОВ

Настоящее исследование имело целью получить с помощью изотопного анализа информацию о минералообразующем гидротермальном процессе, источниках, участвующих в нем некоторых элементов, а также уточнить генетические особенности месторождений разных формаций. В 29<sup>1</sup> оловорудных месторождениях разных формаций, из различных регионов — Забайкалье, Хабаровский край, Саяны, Приморье, Чукотка, ГДР [1], Чехословакия, Центральная Африка [2], в вакуолях главных минералов, слагающих рудные тела, были определены количество CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, концентрация в гидротермальном растворе CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> и изотопный состав углерода и кислорода в двуокиси углерода и серы в двуокиси серы. Выделение CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, и H<sub>2</sub>O из

<sup>1</sup>Часть материала (9 месторождений) изложена в сб. "Термобарогеохимия земной коры и рудообразование" в искаженном виде по вине редакции, поэтому пользоваться им нельзя.

Таблица 1

Количество и концентрация  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в вакуолях I г касситерита, выделившихся при его нагревании, и колебания изотопного состава C, O, S

Месторождение	T, °C	Количество выделенного газа, мм рт.ст. x см <sup>3</sup>			$\delta^{13}\text{C}$ в $\text{CO}_2$	$\delta^{18}\text{O}$ в $\text{CO}_2$	$\delta^{34}\text{S}$ относительно метеоритной серы, %
		$\text{CO}_2$	$\text{SO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	относительно РДВ, %		
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Забайкалье:</b>							
Малая Кулинда	250	0,305	0,002	0,053	-1,76		
	400	0,220	0,002	0,053	-0,21		
	500	0,170	0,005	0,058	-0,38		
	600	0,305	0,002	0,012	-1,25		
Ималкинское	300	-	-	-	-		
	450	0,050	0,001	0,120	-0,77	-0,78	
	600	0,020	0	0	-1,90	-0,58	
Этыкинское	250	-	-	-	-	-	-
	400	0,466	0,002	0	+4,07	-	-
	500	0,133	0,0007	0,020	-1,98		
Шумиловское	600	0,170	0	0,060	+1,93		
	300	0,120	0,010	3,900			
	450	0,500	0	0,100			
Молодежное	600	0,700	0,015	0,700			
	300	-	-	-			
	450	1,650	0	0			
Зун-Ундур	600	2,200	0,010	0			
	250	0,060	0,001	0	-1,06		
	400	0,090	0,001	0	-0,40		
Асаканское	500	0,120	0	0	-1,79		
	600	0,110	0,003	0	-2,31		
	250	0,320	0,015	0,060	-2,75	-3,89	
Алдакачанское	450	0,410	0,115	0	-2,49	-3,79	
	600	0,270	0,012	0	-2,53	-2,45	
	250	3,100	0	1,500	+0,77		
Ушмунское	400	5,600	0,006	3,000	+1,30		
	600	10,300	0,015	3,200	+0,61		
	250	0,947	0,005	0	-2,27		
Будомканское	400	1,474	0,006	0,042	-0,68		
	500	0,895	0	0,026	-1,33		
	600	1,737	0,003	0,026	-2,22		
Онюнское	250	0,122	0,004	0	-2,23	+0,91	
	450	0,451	0,003	0	-1,69	-0,20	
	600	0,291	0,006	0	-1,93	+0,15	
Приваловское	300	0,600	0,052	1,100	-2,03	0	
	450	0,400	0,008	0,100	-1,30	-0,90	
	600	0,700	0,030	0	-1,09	-0,61	
Ангатуйское	250	0,867	0,002	0,168	-2,07	+0,29	
	450	0,230	0,003	0,451	-2,11	+0,91	
	600	0,280	0,001	0,800	-1,45	+0,57	
Баджираевское	250	12,50	0,010	61,000	-1,87	+1,29	
	400	-	-	-	-	-	
	600	19,10	0,005	10,000	-2,17	+0,25	
Тарбальджей	250	0,306	0,016	0	-2,60	-2,40	
	450	0,500	0,028	0	-3,12	-2,25	
	600	0,316	0,011	0	-3,08	-0,85	
Сохондо	300	0,150	0,002	2,600			
	450	8,300	0,004	0,040			
	600	0,420	0,002	0,180			
Сохондо	250	0,057	0,007	0,001	-3,30	-1,40	
	450	0,267	0,008	0,0005	-3,00	-2,36	
	600	0,431	0,017	0	-3,70	-1,81	

Концентрация грамм-молекул		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Суммарное содержание выделившегося газа, мм рт. ст. x см <sup>3</sup>			Средняя концентрация грамм-молекул	
CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> · 100	среднее в CO <sub>2</sub> , % от РДВ		CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> · 100
в 1 грамме воды							в 1 грамме воды	
9	10	11	12	13	14	15	16	17
0,320	0,002							
0,231	0,002	-1,04	-	1,000	0,011	0,176	0,317	0,003
0,163	0,005							
1,412	0,009							
0,024	0,029	-1,12	-0,72	0,070	0,001	0,120	0,032	0,0005
Углекислый раствор								
Углекислый раствор								
0,369	0,0002	+ 2,64	-	0,769	0,0027	0,080	0,534	0,002
0,157	0							
0,002	0,0001							
0,280	0	-1,17	-1,17	1,320	0,025	4,700	0,016	0,087
0,060	0,001							
Существенно углекислый раствор		-0,29	-0,44	3,850	0,010	0	Существенно углекислый раствор	
Существенно углекислый раствор		-1,49		0,380	0,005	0	Существенно углекислый раствор	
0,296	1,389	-2,58	-3,45	1,00	0,142	0,060	0,926	13,14
Существенно углекислый раствор								
0,11	0							
0,10	0,0001	-1,54	+0,84	19,0	0,021	7,700	0,130	0,0002
0,18	0,0003							
Углекислый раствор								
1,942	0,008							
1,912	0	-1,58		5,053	0,014	0,094	2,986	0,008
3,712	0,006							
Существенно углекислый раствор		-1,85	+0,07	0,864	0,013	0	Существенно углекислый раствор	
0,030	0,263							
0,222	0,444	-1,36	-0,47	1,700	0,063	1,200	0,080	0,290
Углекислый раствор								
0,287	0,057							
0,056	0,026	-1,87	+0,55	2,225	0,006	1,719	0,076	0,0002
0,0416	0,008							
0,010	0,000009							
-	-	-2,05	+0,68	31,600	0,015	71,000	0,025	0,00001
0,110	0,00002							
Существенно углекислый раствор		-3,00	-1,90	1,122	0,055	0	Существенно углекислый раствор	
0,003	0,004							
10,479	0,555	-1,32	-1,35	8,870	0,008	2,820	0,175	0,0002
0,129	0,062							
3,167	0,389							
29,667	0,889	-3,19	-1,96	0,755	0,032	0,0015	41,944	1,833
Углекислый раствор								

Т а б л и ц а 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Забайкалье:</b>							
Шерловая Гора сопка Большая	600						
Саяны:	250	0,158	0,023	0	-5,29	-1,88	
	450	0,041	0,019	0	-5,04	-1,34	
	600	0,273	0,025	0	-3,30	-1,03	
<b>Хабаровский край</b>							
Придорожное	250	0,030	0,003	0,0004	-2,95		-
	450	0,027	0,016	0,0009	-2,93		-
	600	0,065	0,032	0,0004	-2,86		+ 1,06
Средне-Иппатин- ское (черный)	250	0,400	0,009	0,003	-3,00	-1,36	
	450	0,400	0,003	0	-2,33	-2,22	
	600	0,200	0	0	-2,34	-2,20	
<b>Приморье:</b>							
Дубровское	250	-	-	-	-	-	
	400	80,600	0,020	0,100	-2,02	+ 0,10	
	600	-	-	-	-	-	
Силинское	250	0,700	0,004	1,000	-1,71		
	400	1,500	0	0,200	-1,88		
	600	-	-	-	-	-	
<b>Чукотка:</b>							
Валькумей	250	-	-	-	-	-	
	400	7,000	0,010	2,600	-2,31	-0,29	
	600	10,600	0,020	0	-2,09	-0,10	
Иульгинское	250	0,230	0,020	0	-1,44	-2,00	
	450	0,520	0,033	0	-1,85	-0,78	
	600	0,250	0,030	0	-1,86	-3,89	
<b>ГДР</b>							
Эренфридерсдорф							
а) из жил в грани- тах	250	0,300	0	0,200	-	-	
	400	4,300	0,005	0,200	-1,14		
	600	-	-	-	-	-	
б) из жил в пес- чанико-слан- цевых породах	250	1,100	0,015	0,200	-3,30	-1,00	
	400	1,650	0,003	7,700	-2,16		
	600	2,600	0	8,500	-1,99	-0,36	
<b>Чехословакия:</b>							
Крупка	250	0,030	0,120	0	-	-	
	450	0,165	0,200	0,200	-4,68	+ 0,96	
	600	0,160	0,206	0,006	-1,81	-1,06	
Горни Словаков	250	12,300	0,056	0	-2,29	+ 0,51	
Красно	450	15,000	4,300	0	-2,30	-0,14	-0,02
	600	9,000	2,600	0	-2,81	+ 0,92	+ 0,03
<b>Центральная Африка:</b>							
Киреньго дендрит из грейзена [ 2]	250	2,060	0,043	0,006	-2,60	+ 0,58	
	450	2,120	0,003	0	-2,25	+ 0,48	
	600	2,400	0,003	0	-2,94	+ 0,51	
Киреньго из альбитизирован- ного пегматита	250	0,450	0,006	0	-2,14	+ 0,79	
	450	0,850	0,103	0	-2,35	+ 0,75	
	600	0,450	0,010	0	-2,21	+ 0,57	

П р и м е ч а н и е: по данным рентгеноспектрального микроанализа в вакуолях минералов обычно содержатся хлориды различных элементов и более сложные соединения.

	9	10	11	12	13	14	15	16	17
			-1,41		1,565	0,012	0,010	8,694	0,067
Существенно углекислый раствор			-4,11	-1,34	0,472	0,067	0	Существенно углекислый раствор	
	4,167	0,417							
	1,667	0,988	-2,89		0,182	0,051	0,0017	5,620	1,670
	9,028	4,444							
	7,407	16,666							
Существенно углекислый раствор			-2,60	-1,88	1,000	0,012	0,003	18,519	22,222
	44,780	0,011	-2,02	+0,10	80,600	0,020	0,100	44,78	0,011
	0,030	0,0002							
	0,417	0	-1,83	0,0	2,200	0,004	1,200	0,102	0,0002
	0,144	0,0002	-2,17	-0,18	17,600	0,030	2,600	0,380	0,0006
Углекислый раствор									
Существенно углекислый раствор			-1,76	-1,84	1,000	0,083	0	Существенно углекислый раствор	
	0,080	0							
	1,190	0,001	-1,06		4,600	0,005	0,400	0,640	0,0007
	0,310	0,004							
	0,012	0,00002	-2,32	-0,38	5,350	0,018	16,400	0,018	0,00006
	0,017	0							
Углекислый раствор									
	0,046	0,056	-3,25	-0,05	0,355	0,526	0,206	0,096	0,142
	1,481	1,910							
Существенно углекислый раствор			-2,42	+0,35	36,300	6,956	0	Существенно углекислый раствор	
	19,070	0,398							
Существенно углекислый раствор			-2,69	+0,52	6,580	0,049	0,006	60,930	0,454
Существенно углекислый раствор			-2,27	+0,62	1,750	0,119	0	Существенно углекислый раствор	

Т а б л и ц а 2

Количество и концентрация  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  в вакуолях 1 г жильного кварца, выделившихся при нагревании, и колебания изотопного состава С, О, S

Месторождение	T, °C	Количество выделенного газа, мм рт.ст. x см <sup>3</sup>			$\delta^{13}\text{C}$ в $\text{CO}_2$	$\delta^{18}\text{O}$ в $\text{CO}_2$	$\delta^{34}\text{S}$ относительно метеоритной серы, %
		$\text{CO}_2$	$\text{SO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	относительно РДВ, %		
1	2	3	4	5	6	7	8
Забайкалье:							
Малая Кулинда	250	0,070	0	0,005	-3,30		
	400	0,325	0	1,250	-0,29		
	500	0,112	0,012	0,458	-1,47		
	600	0,150	0,250	0,125	-2,48		-0,20
Ималкинское	250	0,103	0	0,001	-2,47	+0,02	
	450	0,060	0,001	0,036	-0,14	-2,12	
	600	0,070	0	0	-1,53	-0,55	
Этыкинское	250	-	-	-	-		
	400	0,160	0,006	0,140	+1,215		
	500	0,400	0,003	0,800	+0,91		
	600	0,234	0,032	0,030	+0,79		-2,49
Шумиловское	250	0,115	0,018	0,700	-1,01	-0,28	
	450	0,500	0,040	0,300	-1,54	+0,86	
	600	2,100	0,014	3,400	-2,46	-1,27	
Молодежное	300	0,240	0,005	0	-1,87	-1,41	
	450	1,400	0,005	0,170	-1,36	-0,61	
	600	2,500	0,005	4,00	-1,72	-0,61	
Зун-Ундур:							
а) I генерация рудноносный	250	0,135	0,002	2,143	-1,57		
	400	1,171	0,003	9,867	-1,04		
	500	0,528	0,004	1,430	-1,00		
	600	0,457	0,019	0,714	-3,30		
б) гребенчатый нерудноносный Алдакачанское	600						
	250	3,10	0,010	4,80	-0,35	+1,50	
	400	4,70	0,030	0,90	-0,58	+0,92	
	600	3,50	0,015	4,20	-0,67	+1,60	
Ушмунское:							
а) на контакте с гранитом	600						
	600						
б) на контакте с грейзеном по граниту	600						
	600						
в) на контакте с алевритом	600						
	600						
г) на контакте со сланцем	600						
	600						
д) на контакте с доломитом	250	0,200	0	0	+3,87		
	400	4,430	0	0,033	+0,13		
	500	3,714	0	5,071	+0,02		
	600	4,050	0	0,333	+0,37		
Будомканское	250	2,116	0,004	0,012	-1,22	+0,73	
	450	3,573	0,009	0,017	-1,07	+0,35	
	600	1,330	0,002	0,048	-0,97	+0,83	
Ононское	250	-	-	-	-		
	450	0,340	0,005	0,570	-1,91	+1,32	
	600	0,170	0	0	-1,83	+0,88	
Приваловское	250	2,900	0,006	0,090	-0,57	+0,94	
	450	1,600	0,005	0,040	-0,20	+0,18	
	600	0,400	0,001	1,600	-0,13	+0,03	
Ангатуйское	250	5,600	0,015	30,0	-1,59		
	400	19,000	0,005	30,0	-1,22		
	600	103,300	0,030	22,0	-1,09		

Концентрация грамм-молекул		$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Суммарное содержание выделившегося газа, мм рт.ст. х см <sup>3</sup>			Средняя концентрация грамм-молекул	
CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> · 100	среднее в CO <sub>2</sub> % относит. РДВ		CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> · 100
в 1 г воды							в 1 г воды	
9	10	11	12	13	14	15	16	17

0,778	0							
0,014	0							
0,014	0,002	-1,35		0,657	0,262	1,838	0,019	0,008
0,067	0,111							
5,720	0							
0,090	0,002	-1,59	-0,72	0,233	0,001	0,037	0,350	0,002
Углекислый раствор								
0,063	0,002							
0,028	0,0002	+1,08		0,794	0,041	0,970	0,046	0,002
0,433	0,059							
0,009	0,143							
0,093	0,074	-0,84	-0,84	2,715	0,036	4,400	0,034	0,045
0,034	0,023							
Углекислый раствор								
0,4575	0,1634	-1,60	-0,66	4,140	0,015	4,170	0,060	0,0002
0,0347	0,0069							
0,003	0,0001							
0,007	0,00002							
0,021	0,0002	-1,56		2,291	0,028	14,154	0,009	0,0001
0,036	0,002							
		-2,73		0,640	0,001	1,620	0,022	0,0006
0,040	0,0001							
0,290	0,002	-0,54	+1,43	11,30	0,055	9,90	0,060	0,0003
0,050	0,0002							
		-0,17	-0,20	9,613	4,773	9,510	0,056	0,003
		+0,12		8,470	0,105	0,293	1,606	0,020
		+0,36		8,400	0,004	3,620	0,129	0,00006
		+0,68		2,680	0,096	0,068	2,189	0,078
0	0							
7,458	0	+0,24		12,394	0,0	5,437	0,127	0
0,041	0							
0,676	0							
9,796	0,019							
11,676	0,029	-1,10	+0,56	7,019	0,015	0,077	5,065	0,012
1,539	0,002							
0,033	0,0487	-1,88	+1,17	0,510	0,005	0,570	0,050	0,049
1,790	0,074							
12,222	0,003	-0,99	+1,15	4,900	0,012	1,730	0,157	0,008
0,014	0,028							
0,01	0,00003							
0,04	0,00001	-1,14	-1,21	127,90	0,050	82,0	0,090	0,00003
0,26	0,00008							

Т а б л и ц а 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Баджиревское	250	0,911	0	0	-1,78	-1,29	
	450	0,755	0	0	-1,93	-0,79	
	600	0,733	0,003	0,004	-1,79	+0,55	
Сохондо:							
а) рудоносный, черный, непрозрачный	250	0,057	0	0	-1,60	-0,26	
	450	0,172	0	0	-2,34	-0,94	
	600	0,281	0,001	0	-2,47	-1,60	
б) бесцветный, прозрачный	250	0,028	0,0028	0,0111			
	450	0,035	0	0,0056			
	600	0,020	0	0,0005			
Тарбальджей	300	1,00	0,005	2,500	-1,20	0	
	450	5,50	0,009	0,600	-1,02	+0,31	
	600	6,10	0,005	6,000	-1,37	-0,59	
Шерловая Гора Из жил в гранит- порфире	600						
Хабаровский край:							
Придорожное	250	0,060	0,006	0,017	-2,49	+0,02	
	450	0,269	0,006	0,038	-2,07	+0,28	
	600	0,073	0,001	0,006	-1,73	+0,39	
Приморье:							
Дубровское	250	-	-	-	-	-	
	400	6,00	0,020	12,50	-1,29		
	600	-	-	-	-	-	
Силинское	250	1,40	0,004	3,50	-1,84	+1,65	
	400	-	-	-	-	-	
	600	201,70	0,004	1,60	-0,74	+1,80	
Чукотка:							
Валькумей	250	7,40	0,003	0,50	-1,17	-	
	400	10,0	0	5,50	-0,50	-	
	600	346,0	0,010	0	-1,84	+0,03	
Украина, Волынь	300	0,010	0,002	0			
	450	0,044	0,005	0,0009	-1,94		
$\beta$ -кварц-, претер- певший инверсию	600	0,151	0,004	0,012	-2,20		
	800	0,051	0,0003	0	-2,45		
	300	0,009	0,0004	0	-1,03		
	450	0,145	0,0009	0,005	-2,67		
	600	0,088	0,0004	0,003	-1,68		
	800	0,021	0	0	Не опр.		
	300	0,010	0	0	-2,85		
	450	0,045	0,001	0	-1,60		
	600	0,155	0,001	0,058	-2,25		
	800	0,039	0,001	0,001	-1,79		

Примечание: по данным рентгеноспектрального микроанализа в вакуолях минералов обычно содержатся хлориды различных элементов и более сложные соединения.

Значение  $\delta^{13}\text{C}$  меняется в зависимости от того с какими вмещающими породами взаимодействовал гидротермальный раствор (Ушмунское месторождение), от времени и места кристаллизации минерала, содержащего этот раствор, от физико-химических условий (PT) кристаллизации минерала. Можно также предположить, что значения  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-0,21$  до  $-3,30\%$  типично для исходного гидротермального раствора, так как они одни и те же в сингенетичных касситерите и кварце.

Различие изотопного состава углерода в одном и том же минерале, но в разных порциях гидротермального раствора, заключенных в вакуолях при разных температурах (табл. 1, 2), свидетельствует о фракционировании изотопов углерода в течение

9	10	11	12	13	14	15	16	17
Существенно углекислый раствор		-1,83	-0,65	2,399	0,003	0,004	33,33	0,042
10,181	0,042							
Существенно углекислый раствор		-2,23	-1,24	0,510	0,001	0	Существенно углекислый раствор	
0,14	0,014							
0,53	0			0,083	0,002	0,007	0,659	0,016
2,22	0							
0,022	0,011							
0,509	0,083	-1,21	-0,14	12,600	0,019	9,100	0,0769	0,0116
0,056	0,0046							
		-1,69		0,400	0,002	0,020	8,694	0,067
0,196	0,020							
0,393	0,008	-2,03	+0,25	0,402	0,013	0,061	0,364	0,012
0,722	0,009							
0,03	0,00009			6,00	0,020	12,50	0,03	0,00009
		-1,29						
0,02	0,00006	-0,76	+1,82					
-	-			203,1	0,008	5,1	2,21	0,00009
7,00	0,0001							
0,82	0,0003			363,4	0,013	6,0	3,36	0,0001
0,10	0	-0,52	+0,03					
Углекислый раствор								
Углекислый раствор		-2,14		0,256	0,011	0,013	1,09	0,05
2,72	0,31							
0,69	0,02							
Углекислый раствор								
Углекислый раствор		-2,07		0,263	0,0017	0,008	1,82	0,01
1,61	0,01							
1,63	0,07							
Углекислый раствор								
Углекислый раствор								
То же								
0,15	0,001	-2,09		0,249	0,003	0,059	0,23	0,003
2,17	0,06							

времени кристаллизации минерала. Диапазон вариаций значений изотопного состава углерода позволяет предполагать преимущественное эндогенное его происхождение [9].

Следует отметить, что в вакуолях кварца Ушмунского месторождения обнаружены еще углеводороды с массовым числом 40 и 57. Другими методами в кварце этого же месторождения установлен циан (CN) [10], в этом и других месторождениях найдены метан (CH<sub>4</sub>) и моногалогидные соединения метана CH<sub>3</sub>X (где X=F, Cl) [8]. Изотопный состав кислорода в двуокиси углерода (табл. 1), извлеченной из вакуолей касситерита, определялся лишь в некоторых месторождениях. Он колебался

Таблица 3

Среднее содержание CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O в вакуолях 1 г минералов из оловорудных месторождений и изотопный состав C, S, O

Месторождение и минерал	Количество выделенного газа, мм рт. ст.			δ <sup>13</sup> C	δ <sup>18</sup> O	δ <sup>34</sup> S в SO <sub>2</sub> относительно метеоритной серы, %	Концентрация грамм-молекул		
	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	в CO <sub>2</sub>			относительно РДВ, %	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> · 100
				в 1 грамме H <sub>2</sub> O					
<b>Этыкинское</b>									
Амазонит	0,478	0,001	0,004	-1,78	-1,94	-	0,639	0,014	
Топаз	3,000	0,025	0,728	+0,94	-	-	0,229	0,002	
Флюорит	0,450	0,015	1,100	+2,15	-	-	0,023	0,007	
<b>Восточное Забайкалье</b>									
Берилл	в гранит-порфире	0,550	0,010	0,034	-2,92	-	0,899	0,016	
Топаз		0,303	0,028	0	-2,53	-	-0,20	Углекислый раствор	
Флюорит	Сопка Большая	12,020	0,008	0	-0,36	-	Углекислый раствор		
Кальцит		2,700	0,053	317,0	-0,23	-	0,0005	0,00001	
Сфалерит		0,719	0,036	0	-1,03	-	Углекислый раствор		
Арсенопирит		0,719	0,036	0	-1,37	-	Углекислый раствор		
<b>Зун-Ундур</b>									
Флюорит		0,270	0,013	0,683	-2,40	-	0,022	0,001	
<b>Ушмунское</b>									
Арсенопирит		2,570	0,261	0	-2,18	-	Углекислый раствор		

Примечание: по данным рентгеноспектрального микроанализа в вакуолях минералов обычно содержатся хлориды различных элементов и более сложные соединения.

в пределах: δ<sup>18</sup>O от +0,10 до +1,29% и от -0,10 до -2,40%, а в двуокиси углерода, выделенной из сингенетичного с касситеритом кварца, изменяется в пределах: δ<sup>18</sup>O от +0,02 до +1,80% и от -0,26 до -2,12% (табл. 2). Сопоставление диапазонов изменения значений δ<sup>18</sup>O и δ<sup>13</sup>C указывает на значительно меньший интервал колебания значений изотопного состава кислорода по сравнению с изотопным составом углерода. Это хорошо согласуется с известным положением изотопной геохимии о существенно больших вариациях изотопного состава химических элементов с меньшим атомным весом и может служить доказательством того, что изменение изотопного состава углерода и кислорода CO<sub>2</sub> раствора, заключенного в вакуолях, связано с изменением физико-химических условий.

Следовательно, при одном и том же источнике кислорода и углерода и равновесном образовании двух минералов в одну стадию минералообразования должно наблюдаться положительное значение коэффициента  $K = (\delta_{\text{кас}}^{13}\text{C} - \delta_{\text{кв}}^{13}\text{C}) / (\delta_{\text{кас}}^{18}\text{O} - \delta_{\text{кв}}^{18}\text{O}) = (\Delta\delta^{13}\text{C}) / (\Delta\delta^{18}\text{O})$  (табл. 4).

Положительное значение этого коэффициента может служить необходимым критерием определения доминирующей роли раствора, поступившего в сферу рудоотложения. При изменении физико-химических условий и изотопного состава источников вещества может изменяться не только величина, но и знак коэффициента  $K$ . Отрицательное значение коэффициента  $K$  может указывать на заимствование растворами легких изотопов кислорода или углерода из вмещающих пород. Этих данных недостаточно для определения физико-химических условий минералообразования. Необходимо еще знать количественное изменение содержания химических элементов (например, углерода и кислорода) в процессе кристаллизации минералов, образующихся в одну стадию минерализации, так как эти изменения зависят главным образом от изменения Eh и pH раствора [11], температуры кристаллизации [12].

Таблица 4

Корреляция между изотопным составом углерода и кислорода в  $\text{CO}_2$  в сокристаллизующихся минералах — касситерите и кварце

Месторождение	$\Delta\delta^{13}\text{C} =$ $= \delta^{13}\text{C}_{\text{SnO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{SiO}_2}, \%$	$\Delta\delta^{18}\text{O} =$ $= \delta^{18}\text{O}_{\text{SnO}_2} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}, \%$	$K = \frac{\Delta\delta^{13}\text{C}}{\Delta\delta^{18}\text{O}}$	Вмещающие породы
Касситерит-легматитовая формация				
Малая Кулинда	+0,31			Песчанико-сланцевые
Касситерит-полевошпат-кварцевая формация				
Ималкинское	+0,47	+0,38	+1,24	Гранитоиды
Этыкинское	+0,66			Песчанико-сланцевые
Касситерит-кварцевая формация				
Шумиловское	+1,04	-0,33	-3,15	Граниты
Молодежное	+1,31	+0,22	+5,95	Граниты
Алдакачанское	-1,00	-0,59	+1,70	Граниты, песчанико-сланцевые
Ушмунское	-1,82			Гранитоиды, песчанико-сланцевые, карбонатные
Будомканское	-0,75	-0,49	+1,53	Гранитоиды, песчанико-сланцевые, карбонатные
Ононское	+0,52	-0,70	-0,74	Песчанико-сланцевые
Приваловское	-0,88	-0,60	+1,46	Песчанико-сланцевые
Ангатуйское	-0,91	+1,89	-0,48	Песчанико-сланцевые
Баджираевское	-1,17	-1,25	+0,87	Песчанико-сланцевые
Касситерит-кварц-сульфидная формация				
Сохондо	-0,96	-0,72	+1,19	Гранитоиды
Тарбальджей	-0,11	-1,21	+0,09	Песчанико-сланцевые
Придорожное	-0,86			Песчанико-сланцевые

Все месторождения по знаку  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  можно разделить на 2 группы. Одна из них характеризуется изменением изотопного состава  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  от +0,31 до +1,31, вторая от -0,11 до -1,82%. Величина изменения  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  от +0,31 до +1,31, вторая от -0,11 до -1,82%. Величина изменения  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  в каждой группе может зависеть от температуры и времени кристаллизации, от характера процесса (равновесный или нет), от источника углерода в гидротермальном растворе, взаимодействовавшем с вмещающими породами.

По значению  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  месторождения делят на две группы. Одна характеризуется величиной изменения изотопного состава  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  от +0,22 до +1,89%, другая от -0,33 до -1,25%. Причем,  $\Delta\delta^{13}\text{C}$  и от  $\Delta\delta^{18}\text{O}$  в одном и том же месторождении не всегда совпадают по знаку. Это можно объяснить разными источниками углерода и кислорода в гидротермальном растворе, из которого кристаллизовались касситерит и кварц.

Двуокись серы в небольших количествах содержится в вакуолях всех исследованных минералов. Наибольшее количество ее выделяется при нагревании сингенетических касситерита и кварца из различных месторождений при температуре ~400 или 600°С. По количеству она резко уступает углекислоте. За редким исключением (Сохондо, Придорожное, Баджираевка) в вакуолях кварца  $\text{SO}_2$  больше, чем в вакуолях касситерита. В жильном кварце, залегающем в карбонатных породах (Ушмунское),  $\text{SO}_2$  в вакуолях не обнаружена. Наибольшее ее содержание в вакуолях кварца, контактирующего с гранитами. Примерно одинаковое количество  $\text{SO}_2$  в вакуолях топаза Этыкинского и Шерловогорского месторождений, и по значению оно ближе к кварцу, чем к касситериту. В вакуолях берилла, кристаллизующегося раньше топаза,  $\text{SO}_2$  меньше (табл. 3), а в вакуолях амазонита, с образования которого начинается гидротермальный процесс на Этыкинском месторождении,  $\text{SO}_2$  незначительное количество.

В вакуолях арсенопирита и сфалерита Шерловогорского месторождения  $\text{SO}_2$  одинаковое количество, а в вакуолях арсенопирита Ушмунского  $\text{SO}_2$  в пять раз больше.

Изотопный состав серы определялся лишь в пяти случаях, когда количество выделившегося  $\text{SO}_2$  из вакуолей позволило это сделать. На основании этих данных судить об источнике серы в изученных месторождениях нельзя. Можно лишь отметить, что изотопный состав серы, извлеченной из кварца пегматитового месторождения Малая Кулинда, близок по значению к метеоритной сере. Изотопный состав серы, выделенной из вакуолей кварца Этыкинского месторождения, значительно обеднен ( $-2,49$ ) тяжелым изотопом, а изотопный состав серы, извлеченной из вакуолей касситерита Придорожного месторождения (Хабаровский край), обогащен тяжелым изотопом ( $+1,06$ ) и близок к значениям  $\delta^{34}\text{S}$  морской воды [13]. Все три месторождения формируются в метаморфизованных песчанико-сланцевых породах морского происхождения, но на разных глубинах.

При обогащении  $\text{CO}_2$  тяжелым изотопом углерода  $\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{SnO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{SiO}_2}$  наблюдается обеднение серы тяжелым изотопом (увеличивается отрицательная величина  $\delta^{34}\text{S}$ ). Это, по-видимому, означает, что при образовании минералов больший вклад вносят эндогенные растворы и что они захватывают легкие изотопы серы из вмещающих пород (Этыкинское и Малокулиндинское месторождения).

В случае превалирующей роли в минералообразовании экзогенных растворов изотопный состав серы и углерода определяется коэффициентом разбавления углерода и серы эндогенного раствора углеродом и серой вмещающих пород. В этом случае углерод обогащен легким изотопом, что и наблюдается на Придорожном месторождении.

Так как кварц и касситерит образовались при достаточно высоких ( $300-420^\circ\text{C}$ ) температурах [12], то максимально возможные вариации изотопного состава при равновесных [14] и не равновесных [15] образованиях составляют до  $\pm 0,4\%$ . Если учесть этот природ, связанный с физико-химическими условиями образования серы сульфидов, а он варьирует в очень малых пределах (табл. 5), то можно определить изотопный состав исходной серы, которая участвовала в процессе рудообразования по  $\delta_{\text{ист}}^{34}\text{S} = \delta_{\text{измер}}^{34}\text{S} - \Delta\delta_{\text{теор. изотоп. эффект}}^{34}\text{S}$ . В нашем случае  $\delta_{\text{ист}}^{34}\text{S} = \text{S} \pm 0,5\% \mp 0,4 \approx \pm 0,1\%$ . Откуда следует, что в процессе образования месторождений большую роль играли магматические растворы, что также хорошо согласуется с данными изотопных анализов по кислороду.

Вода в подавляющем большинстве месторождений в большем количестве содержится в вакуолях кварца, чем касситерита. Количество ее варьирует, но прямо не зависит от состава вмещающих пород месторождений. Ранее [8] было показано, что количество ее в каналах кварца увеличивается от высоко- к низкотемпературным его образованиям. В вакуолях касситерита вода отсутствует чаще, чем в вакуолях кварца. Очень много воды в кальците Шерловогорского месторождения, кристаллизующемся в конце гидротермального процесса.

Обычно наибольшее количество воды выделяется из минералов при нагревании их до  $400-450^\circ\text{C}$ , реже при  $600^\circ\text{C}$  и  $250^\circ$ , т.е. из тех вакуолей, которые образовались в момент резкого изменения физико-химического состояния гидротермального раствора и при переходе воды из газообразного в жидкое состояние. Следует отметить также, что из касситеритов некоторых месторождений вода выделяется только при низких температурах, очевидно из вторичных включений, располагающихся по трещинам минерала. В месторождении Эренфридерсдорф содержание воды в вакуолях касситеритов из жил, залегающих в сланцах, значительно выше, чем в гранитах. По-видимому, часть воды все же заимствуется из вмещающих пород при взаимодействии гидротермальных растворов с ними.

Концентрация  $\text{CO}_2$  в воде, содержащейся в вакуолях касситерита, наиболее высокая в месторождениях пегматитовой формации, где заключен существенно углекислый раствор, и в большинстве месторождений касситерит-кварцевой формации, залегающих в гранитоидах. Реже довольно высокая концентрация  $\text{CO}_2$  наблюдается в вакуолях касситерита из месторождений, залегающих в песчанико-сланцевых породах (Придорожное, Баджираевское) и карбонатных (Ушмунское). В месторождении Эренфридерсдорф концентрация  $\text{CO}_2$  в вакуолях касситерита из жил, залегающих в гранитах, выше, чем из жил, залегающих в песчанико-сланцевых породах.

Концентрация  $\text{SO}_2$  в воде, заключенной в вакуолях касситерита из месторождений разных формаций, обычно незначительная. Лишь в месторождениях касситерит-кварц-сульфидной формации (Сохондо, Придорожное) она заметная.

Таблица 5

Изотопный состав серы в % от серы кристаллической структуры сульфидов

Месторождение	Минерал	Отн. метеоритной серы $\delta^{34}\text{S}$	Вмещающие породы
Этыкинское	Пирит	+0,29	Из жил в песчанико-сланцевых породах
	Станнин	-0,48	
	Сфалерит	-0,26	
	Галенит	-0,07	
Ушмунское	Пирит	+0,50	Из жил на контакте с карбонатными породами
	Пирротин	+0,48	
	Арсенопирит	+0,49	Из жил на контакте со сланцами Из жил на контакте с грейзенами по граниту
	Арсенопирит	-1,40	
Бурун-Ундур	Галенит	+0,85	Из жил в песчанико-сланцевых породах
Шерловая Гора	Арсенопирит	-0,04	Скв. 1181, V стадия минерализации, гл. 29-33 м.
	Арсенопирит	-0,26	
	Сфалерит	-0,08	Флюорит-биотитовый грейзен по песчанико-сланцевым породам Скв. 1200, гл. 69-78 м. Милонит по плагиограниту Сопка Высокая, из прожилков в порфирите
	Халькопирит	-0,24	
	Арсенопирит	-0,17	
	Арсенопирит	-0,07	

Концентрация  $\text{CO}_2$  в воде, присутствующей в вакуолях жильного кварца, в большинстве случаев несколько выше, если жилы залегают в гранитоидах, и ниже, если в сланцах, за исключением Баджираевского месторождения. Также выше она в месторождениях касситерит-кварц-сульфидной формации по сравнению с касситерит-кварцевой.

Концентрация  $\text{SO}_2$  в воде, содержащейся в вакуолях жильного кварца, незначительная. Немного выше она в вакуолях кварца на контакте со сланцами Ушмунского месторождения и на контакте с гранитпорфирами Шерловой Горы.

По данным рентгеноспектрального микроклина [16], сернистые соединения в вакуолях по количеству уступают хлоридным. К сожалению, данные о соединениях угольной кислоты пока получить нельзя.

Сопоставление данных изотопного состава кислорода, заключенного в гидротермальном растворе вакуолей и в кристаллической структуре минералов [12] рис. 1<sup>1</sup> и табл. 6 видно, что:

а) При любом расположении результатов исследования величин изотопных эффектов между кислородом, входящим в структуру кварцев и касситеритов ( $\Delta\delta_{\text{стр. O}}^{18}$ ), характер изменения  $\Delta\delta_{\text{стр. O}}^{18}$  между различными месторождениями совпадает с характером изменения величин изотопных эффектов углерода и кислорода в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , выделенных из вакуолей этих минералов при нагревании проб:

1) до  $450^\circ$  без учета первой порции  $\text{CO}_2$ , выделенной при нагревании проб до  $250^\circ$  [ $(\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{18}\text{O})_{450^\circ}$ ;  $(\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C})_{450^\circ}$ ];

2) до  $600^\circ$  без учета первых двух порций  $\text{CO}_2$ , выделенных при нагреве проб до  $250^\circ$  и  $450^\circ$  [ $(\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{18}\text{O})_{600^\circ}$ ;  $(\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C})_{600^\circ}$ ];

3) до  $600^\circ$  с учетом первой двух порций  $\text{CO}_2$ , выделенных при нагревании проб до  $250^\circ$  и  $450^\circ$  [ $(\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{18}\text{O})_{600^\circ}$ ;  $(\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C})_{600^\circ}$  и  $(\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{18}\text{O})_{250^\circ} = (\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{18}\text{O})_{\text{общ.}}$ ;

$(\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C})_{250^\circ} = (\Delta\delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C})_{\text{общ.}}$ ];

4) до  $600^\circ\text{C}$  с учетом первых двух порций воды, выделенной при нагревании пробы до  $250^\circ$  и  $450^\circ$  [ $(\Delta\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{18}\text{O})_{250^\circ} = (\Delta\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{18}\text{O})_{\text{общ.}}$ ];

$(\Delta\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{13}\text{C})_{250^\circ} = (\Delta\delta_{\text{H}_2\text{O}}^{13}\text{C})_{\text{общ.}}$ ];

<sup>1</sup> В этом рисунке, опубликованном в вып. 28 (1979 г.) аналогичного сборника, пропущены названия минералов, к которым относятся значения изотопного состава, поэтому он повторяется здесь.

Таблица 6

Изотопный состав кислорода и углерода кристаллических структур минералов и их газовой-жидких включений, а также содержание  $H_2O$  и  $CO_2$  в вакуолях 1 г кварцев и касситеритов

Параметр	Малая Кулинда					
	Касситерит			Кварц		
	$T_1$ (1)	$T_2$ (2)	$T_3$ (2)	$T_1$ (1)	$T_2$ (2)	$T_3$ (2)
1	2	3	4	5	6	7
Количество выделенного $CO_2$ , мм. рт. ст.	0,20	0,45	0,30	0,35	0,25	0,90
Количество выделенной $H_2O$ , мм. рт. ст.	6,80	2,20	1,20	1,20	0,60	0,60
$\delta_{CO_2}^{18O}$ , %	+1,84	+0,73	0	0	-1,42	-0,52
$\delta_{CO_2}^{13C}$	-2,24	-2,09	-1,67	-1,55	-1,00	-1,30
$(\delta_{H_2O}^{18O})_{общ}$		+1,21			-1,11	
$(\delta_{CO_2}^{18O})_{общ}$		+0,75			-0,54	
$(\delta_{CO_2}^{13C})_{общ}$		-2,00			-1,31	
$\delta_{стр}^{18O}$		+0,50			+1,05	
$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{T_1}$ , %			+0,69			
$(\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{T_1}$			-1,84			
$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{T_2}$			+1,09			
$(\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{T_2}$			-2,15			
$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{T_3}$			+0,37			
$(\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{T_3}$			-0,52			
$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{общ}$			+0,69			
$(\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{общ}$			-1,29			
$(\Delta\delta_{H_2O}^{18O})_{общ}$			-1,32			
$(\Delta\delta^{18O})_{общ}$			-1,22			

Таблица 6 (продолжение)

Параметр	Шумиловское					
	Касситерит			Кварц		
	$T_1$ (1)	$T_2$ (2)	$T_3$ (2)	$T_1$ (1)	$T_2$ (2)	$T_3$ (2)
1	20	21	22	23	24	25
Количество выделенного $CO_2$ , мм. рт. ст.	-0,02	-0,14	-0,10	0,24	0,10	0,42
Количество выделенной $H_2O$ , мм. рт. ст.	0,78	0,14	0,02	0,14	0,06	0,70
$\delta_{CO_2}^{18O}$ , %	+0,36	-1,47	-1,12	-0,28	+0,86	-1,27
$\delta_{CO_2}^{13C}$	-1,33	-1,92	-2,04	-1,01	-1,54	-2,46
$(\delta_{H_2O}^{18O})_{общ}$		-0,65			-0,60	
$(\delta_{CO_2}^{18O})_{общ}$		-1,17			-0,84	
$(\delta_{CO_2}^{13C})_{общ}$		-1,17			-0,84	
$\delta_{стр}^{18O}$		+0,40			+1,05	

Ононское						Ималкинское					
Касситерит			Кварц			Касситерит			Кварц		
$T_1(1)$	$T_2(2)$	$T_3(2)$	$T_1(1)$	$T_2(2)$	$T_3(2)$	$T_1(1)$	$T_2(2)$	$T_3(2)$	$T_1(1)$	$T_2(2)$	$T_3(2)$
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
0,60	0,40	0,70	0,10	0,70	0,30	0,50	0,20	0,10	0,40	0,50	
1,10	0,10	0	0,10	1,10	0	0,50	0	8,80	2,60	0	
0	-0,90	-0,61	-	-1,32	-0,88	-0,78	-0,58	-	-0,47	-0,86	
-2,03	-1,30	-1,09	-	-1,91	-1,83	-0,77	-1,90	-	-1,17	-2,41	
	-0,59			-1,08		-0,95			-1,14		
	-0,47			-1,17		-0,72			-0,63		
	-1,36			-1,88		-1,12			-1,60		
	+0,45			+1,05		+0,40			+1,03		
		-0,61							-0,40		
		-0,42							+0,31		
		-0,74							-0,51		
		-0,27							-0,28		
		-0,52							-0,48		
		-0,70							+0,09		
		-0,49							-0,19		
		-0,64							-0,28		

Приваловское						
Касситерит			Кварц			
$T_1(1)$	$T_2(2)$	$T_3(2)$	$T_1(1)$	$T_2(2)$	$T_3(2)$	
26	27	28	29	30	31	
0,30	0,23	0,28	0,58	0,08	0,32	
0,06	0,03	0,26	0,09	0,04	1,60	
+0,29	+0,91	+0,57	+1,59	+0,24	+0,56	
-2,07	-2,11	-1,45	-0,97	-1,59	-0,87	
	0			+0,19		
	+0,55			+1,15		
	-1,87			-0,99		
	+0,48			+1,10		
			+1,10			

Т а б л и ц а 6 (окончание)

Параметр	Шумиловское					
	Касситерит			Кварц		
	$T_1$ (1)	$T_2$ (2)	$T_3$ (2)	$T_1$ (1)	$T_2$ (2)	$T_3$ (1)
1	20	21	22	23	24	25
$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{T_1}, \%$				+0,31		
$(\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{T_1}$				-0,64		
$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{T_2}$				+0,38		
$(\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{T_2}$				+2,33		
$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{T_3}$				-0,42		
$(\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{T_3}$				-0,15		
$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{\text{общ}}$				+0,33		
$(\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{\text{общ}}$				+0,33		
$(\Delta\delta_{H_2O}^{18O})_{\text{общ}}$				+0,05		
$(\Delta\delta^{18O})_{\text{общ}}$				+0,09		

П р и м е ч а н и е.  $T_1 = 250^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = 450^\circ\text{C}$ ;  $T_3 = 600^\circ\text{C}$ . В скобках дано время нагревания, в часах.

$$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{250^\circ} = (\delta_{CO_2}^{13C})_{250^\circ}^{\text{кв}} - (\delta_{CO_2}^{13C})_{250^\circ}^{\text{кас}}; \quad (\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{250^\circ} = (\delta_{CO_2}^{18O})_{250^\circ}^{\text{кв}} - (\delta_{CO_2}^{18O})_{250^\circ}^{\text{кас}}$$

$$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{450^\circ} = (\delta_{CO_2}^{13C})_{450^\circ}^{\text{кв}} - (\delta_{CO_2}^{13C})_{450^\circ}^{\text{кас}}; \quad (\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{450^\circ} = (\delta_{CO_2}^{18O})_{450^\circ}^{\text{кв}} - (\delta_{CO_2}^{18O})_{450^\circ}^{\text{кас}}$$

5) до  $600^\circ$  с учетом всех порций выделенных  $CO_2$  и  $H_2O$  [ $\Delta\delta_{\text{общ}}^{18O} = (\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{\text{общ}} + (\Delta\delta_{H_2O}^{18O})_{\text{общ}}$ ].

б) Изменение величины изотопных эффектов углерода и кислорода, входящих в соединения гидротермального раствора в вакуолях на порядок выше, чем изменения изотопных эффектов кислорода, входящего в кристаллическую структуру кварцев и касситеритов различных месторождений.

Общий характер изменения величины изотопных эффектов углерода и кислорода раствора и кристаллических структур свидетельствует о том, что кварц и касситериты, а также химические соединения их газовой-жидких включений были образованы из одного и того же раствора при сходных физико-химических условиях. Нагревание проб при разных температурах (табл. 6) показало, что более точные результаты получаются при "валовом" анализе, из которого исключены низкотемпературные порции (вторичные газовой-жидкие включения) раствора, так как исследование изотопного состава химических элементов в кристаллических структурах минералов тоже "валовое". При нагреве проб до  $250^\circ\text{C}$  фракционирование изотопов химических элементов газовой-жидких включений, связанное с сорбцией газа активными поверхностями минералов, сводится к минимуму [3].

Значительно большие вариации изотопного состава кислорода газовой-жидких включений по сравнению с вариациями изотопного состава кислорода, входящего в кристаллические структуры минералов, связано с разным содержанием кислорода в кристаллических структурах минералов и их газовой-жидких включениях. Большие пределы фракционирования изотопного состава кислорода соединений газовой-жидких включений в сосуществующих минералах, чем в их структурах, позволяет более надежно судить о физико-химических условиях минералообразования, так как эти вариации существенно выше (+2%), чем погрешности масс-спектрометрического комплекса ( $\Delta\delta_{\text{max}}^i = \pm 0,01\%$ ).

Совпадение особенностей изменения изотопного состава углерода ( $\Delta\delta_{CO_2}^{13C}$ ) и кислорода ( $\Delta\delta_{CO_2}^{18O}$ ) в газовой-жидких включениях минералов с особенностями изме-

Приваловское					
Касситерит			Кварц		
$T_1$ (1)	$T_2$ (2)	$T_3$ (2)	$T_1$ (1)	$T_2$ (2)	$T_3$ (2)
26	27	28	29	30	31

+ 1,30

+ 0,52

- 0,67

+ 0,58

- 0,01

+ 0,88

+ 0,60

+ 0,19

+ 0,25

$$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{600^\circ} = (\delta_{CO_2}^{13C})_{600^\circ} - (\delta_{CO_2}^{13C})_{600^\circ}; \quad (\Delta\delta_{CO_2}^{18O})_{600^\circ} = (\delta_{CO_2}^{18O})_{600^\circ} - (\delta_{CO_2}^{18O})_{600^\circ};$$

$$(\Delta\delta_{CO_2}^{13C})_{общ} = (\delta_{CO_2}^{13C})_{общ} - (\delta_{CO_2}^{13C})_{общ}; \quad (\Delta\delta_{H_2O}^{18O})_{общ} = (\delta_{H_2O}^{18O})_{общ} - (\delta_{H_2O}^{18O})_{общ};$$

$$\Delta\delta_{общ}^{18O} = (\delta_{общ}^{18O})_{кв} - (\delta_{общ}^{18O})_{кас}$$

нения изотопного состава кислорода в кристаллических структурах кварцев и касситеритов ( $\Delta\delta_{стр}^{18O}$ ) различных месторождений указывает на то, что при изучении физико-химических условий можно исследовать любой химический элемент газовой-жидких включений. Более же полная и достоверная информация о параметрах физико-химических условий образования месторождений может быть получена при анализе всех главных химических элементов (С, О, Н, S), входящих в газовой-жидкие включения и кристаллические структуры минералов.

Суммарный изотопный состав кислорода газовой-жидких включений кварца и касситерита ( $\delta^{18O}$ )<sub>общ</sub> на одних месторождениях может быть обогащен, на других обеднен легкими изотопами относительно изотопного состава кислорода их кристаллических структур, что свидетельствует об отсутствии реакции изотопного обмена между химическими элементами кристаллических структур минералов и газовой-жидких включений в них, после их консервации, и указывает на неодинаковые физико-химические условия образования кварцев и касситеритов на разных месторождениях.

Известно, что обеднение или обогащение тяжелым изотопом химических элементов позднего минерала по сравнению с ранним связано с окислительным или восстановительным процессом минералообразования [15], а изменение содержания химических соединений характеризуется величиной рН среды [11, 17]. Исходя из этого, по изменению содержания  $CO_2$ ,  $H_2O$  и изотопного состава углерода можно определить некоторые физико-химические условия кристаллизации касситерита и кварца.

Связь между рН и Eh и  $\delta^1$  впервые была обнаружена Х. Сакаи в 1968 г., а количественная оценка для равновесных систем дана Х. Омото в 1970 г. Рай и Омото показали, что при постоянной фугативности кислорода ( $fO_2$ ) с увеличением кислотности увеличиваются восстановительные свойства раствора (увеличивается содержание серы сульфидной и уменьшается сульфатной), а при возрастании щелочности увеличиваются окислительные свойства раствора (количество сульфидной серы возрастает, а сульфатной уменьшается). Таким образом, исходя из последовательности образования минералов, характера изменения изотопного состава химических элементов между

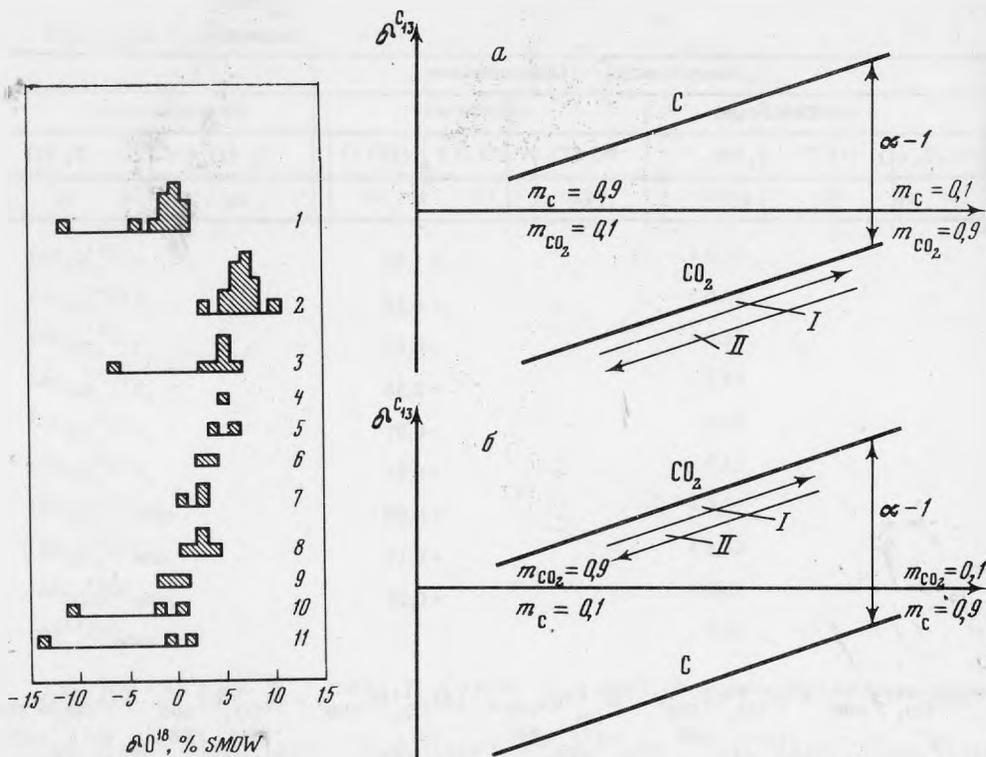


Рис. 1. Изотопный состав кислорода минералов из оловорудных месторождений Забайкалья

1 – касситериты, 2 – кварцы, 3 – мусковиты, 4 – бериллы, 5 – турмалины, 6 – топазы, 7 – сидерофиллиты, 8 – лепидомеланы, 9 – биотиты, 10 – К-полевые шпаты, 11 – хлориты

Рис. 2. Изменение изотопного состава углерода  $\text{CO}_2$  от содержания при неравновесных процессах:

окислительных (а)

I –  $\Delta PV_{\text{CO}_2} > 0$ ;  $\Delta \delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C} > 0$ ; II –  $\Delta PV_{\text{CO}_2} < 0$ ;  $\Delta \delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C} < 0$ ;

восстановительных (б)

I –  $\Delta PV_{\text{CO}_2} < 0$ ;  $\Delta \delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C} > 0$ ; II –  $\Delta PV_{\text{CO}_2} > 0$ ;  $\Delta \delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C} < 0$

последовательно образованными минералами и изменения содержания исследуемого химического соединения в газовой-жидких включениях этих минералов, можно установить окислительно-восстановительные условия и направление изменения рН среды.

Согласно экспериментальным данным [15] и теоретическим расчетам окислительные процессы приводят к накоплению легких изотопов в более окисленных соединениях (рис. 2, а), а при восстановлении – в менее окисленных соединениях (рис. 2, б). Исходя из этих данных, в природных условиях реально возможны следующие случаи:

1. Окислительная среда, щелочность которой повышалась после отложения из раствора касситерита (рис. 2, а, случай 1). В этом случае при  $\Delta PV_{\text{CO}_2} = (PV_{\text{CO}_2})_{\text{кв.}} - (PV_{\text{CO}_2})_{\text{кас.}} > 0$  изотопный состав  $\text{CO}_2$  в вакуолях кварца обогащен тяжелыми изотопами углерода ( $\Delta \delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C} = \delta_{\text{кв.}}^{13}\text{C} - \delta_{\text{кас.}}^{13}\text{C} > 0$ ).

2. Окислительная среда, щелочность которой понижается после образования касситерита (рис. 2, а, случай II), тогда при  $\Delta PV_{\text{CO}_2} = (PV_{\text{CO}_2})_{\text{кв.}} - (PV_{\text{CO}_2})_{\text{кас.}} < 0$  тяжелым изотопом углерода обогащен касситерит.

3. Восстановительная среда, кислотность которой уменьшается после кристаллизации касситерита. В этом случае при  $\Delta PV_{\text{CO}_2} = (PV_{\text{CO}_2})_{\text{кв.}} - (PV_{\text{CO}_2})_{\text{кас.}} < 0$  тяжелым изотопом углерода обогащен кварц (рис. 2, б, случай 1).

4. Восстановительная среда, кислотность которой увеличивается после кристаллизации касситерита, тогда при  $\Delta PV_{\text{CO}_2} = (PV_{\text{CO}_2})_{\text{кв.}} - (PV_{\text{CO}_2})_{\text{кас.}} > 0$  тяжелым изотопом углерода обедняется кварц [ $\Delta \delta^{13}\text{C} = (\delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C})_{\text{кв.}} - (\delta_{\text{CO}_2}^{13}\text{C})_{\text{кас.}} < 0$ ] (рис. 2, б, случай 2).

Таблица 7

Вариации изотопного состава углерода  $\text{CO}_2$ , содержаний двуокиси углерода и воды в вакуолях кварцев и касситеритов и концентрация  $\text{CO}_2$  в гидротермальном растворе

Формация	Месторождение	$\Delta\delta^{13}\text{C}, \%$	$\Delta P_{\text{CO}_2}$ , мм рт.ст.	$\Delta M,$
				$\frac{\text{г} \cdot \text{моль} \text{CO}_2}{1 \text{ г} \text{H}_2\text{O}}$
Оловоносных пегматитов	Малая Кулинда	-4,9	-0,12	-0,244
Касситерит-полевошпат-кварцевая	Этыкинское	-0,66	+0,09	-0,445
	Ималкинское	-0,48	+0,20	-0,066
	Молодежное	-0,97	-0,09	-∞
	Зун-Ундур	-0,15	+1,81	-∞
	Ононское	-0,52	-0,10	-0,865
Касситерит-кварцевая	Шумиловское	+0,70	+0,28	-0,059
	Эренфридерсдорф	+1,10	+6,0	-0,010
	Ушмунское	+0,52	+5,30	-2,764
	Будюмканское	+0,81	+4,15	-∞
	Алдакачанское	+0,82	-7,50	-0,081
	Баджираевское	+1,23	+7,70	-∞
	Приваловское	+0,65	+0,07	-0,075
Ангатуйское	+1,15	+90,70	+0,053	
Касситерит-кварц-сульфидная (силикатная)	Шерловая Гора	+0,15	-1,12	+7,778
	Сохондо	+0,86	-0,25	+∞
	Тарбальджей	+0,14	+1,42	+0,015
	Придорожное	+0,52	+0,25	-2,764
Касситерит-сульфидная	Валькумейское	+1,58	+332,60	+2,922
	Силинское	+1,00	+198,0	+2,217

С учетом этих положений был проведен детальный анализ полученных данных, что привело к следующим выводам.

Продуктивные стадии процесса образования месторождений разных формаций развивались неодинаково.

а. Месторождения оловоносных пегматитов и касситерит-полевошпат-кварцевой формации [18] формировались в окислительной среде, щелочность которой понижается после образования касситерита.

б. Месторождения касситерит-кварцевой формации образовались в окислительной среде, щелочность которой повышалась после отложения касситерита.

в. Месторождения касситерит-кварц-сульфидной (силикатной) формации образовывались в восстановительной среде, кислотность которой уменьшалась после кристаллизации касситерита.

г. Месторождения касситерит-сульфидной формации формировались в восстановительной среде, кислотность которой увеличивалась после отложения касситерита.

Данные, свидетельствующие о таких условиях образования, приведены в табл. 7, при этом не учитывалась первая порция выделения при  $250^\circ\text{C}$ .

Таким образом, содержание  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и изотопный состав углерода газа  $\text{CO}_2$  вакуолей последовательно образованных минералов (касситерита и кварца) позволяют определить окислительно-восстановительные свойства минералообразующей среды и эволюцию ее кислотности-щелочности во времени, знание которых в дальнейшем позволит определять формы переноса рудных компонентов и источники рудного вещества.

Кроме того, систематика месторождений по изотопному составу углерода газа  $\text{CO}_2$  и его содержанию в парагенных минералах (табл. 7) совпадает с геолого-минералогической классификацией этих месторождений [18], основанной на классификации оловорудных месторождений академика С.С. Смирнова [19, 20]. Следует лишь отметить, что в формацию месторождений касситерит-полевошпат-кварцевую попали все месторождения, содержащие полевошпат, но отличающиеся химическими и физическими свойствами кварца, которые учитывались при геологической систематике месторождений.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  присутствуют в вакуолях касситеритов всех изученных месторождений. Вода присутствует в вакуолях касситеритов месторождений касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций и в некоторых месторождениях пегматитовой и касситерит-кварцевой формации. В подавляющем большинстве случаев концентрация  $\text{CO}_2$  в воде, заключенной в вакуолях, значительно выше, чем  $\text{SO}_2$ .

2. В вакуолях жильного кварца  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  присутствуют во всех месторождениях, а  $\text{H}_2\text{O}$  не обнаружена только в одной из разновидностей кварца месторождения Сохондо. Содержание их резко варьирует; концентрация  $\text{CO}_2$  в воде вакуолей также, как в касситеритах, обычно значительно выше, чем  $\text{SO}_2$ . Последняя закономерность наблюдается и в других минералах — амазоните, берилле, топазе, флюорите, кальците, арсенипирите, сфалерите.

3. Месторождения разных формаций, по данным изотопного анализа С и О в  $\text{CO}_2$ , образуются в окислительных и восстановительных условиях. Систематика месторождений по изотопному составу углерода газа  $\text{CO}_2$  и его содержанию в парагенных минералах в основном совпадает с геолого-минералогической классификацией этих месторождений.

4. Исследования изотопного состава кислорода химических соединений в газожидких включениях и в кристаллической структуре касситерита и кварца свидетельствуют о том, что: а) отложение минералов происходит из тех же растворов, которые консервировались в первичных включениях этих минералов; б) после консервации первичных включений в минералах изотопный обмен между веществом минерала-хозяина и раствором во включениях не происходит.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Доломанова Е.И., Боярская И.В., Боярская Р.В., Лосева Т.И. К вопросу о физико-химических условиях формирования месторождений касситерит-кварцевой формации по данным газожидких включений в минералах. Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979, вып. 28.
2. Доломанова Е.И., Боярская Р.В., Варламов Н.И. и др. Касситерит из месторождений Центральной Африки и его типоморфные особенности. — В кн.: Особенности геологии гидротермальных рудных месторождений. М.: Наука, 1978.
3. Носик Л.П. Использование масс-спектрометрического метода для изучения включений минералообразующих сред. — В кн.: Методы и аппаратура исследований включений минералообразующих сред. М. 1979.
4. Успенская А.Б. Изменение коэффициента линейного расширения жильных кварцев оловорудных месторождений в зависимости от температуры нагревания. — Изв. вузов. Сер. геол. и разведка, 1970, № 7.
5. Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969.
6. Доломанова Е.И., Боярская Р.В., Ракчев А.Д., Яковлевская Т.А. Касситерит и его типоморфные особенности. — В кн.: Типоморфизм минералов. М.: Наука, 1969.
7. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Королев Н.В. и др. Типоморфные особенности гидротермального жильного кварца. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
8. Доломанова Е.И., Гасоян М.С., Рудницкая Е.С. Определение состава примесей и температуры образования жильного и других кварцев по инфракрасным спектрам. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1972, вып. 21.
9. Галимов Э.М. Об эволюции углерода Земли. — Геохимия, 1967, № 5.
10. Доломанова Е.И., Королев Н.В., Элинсон М.М. Особенности образования Ушмунского оловянно-вольфрамового месторождения в Забайкалье по данным газожидких включений в кварце. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 4.
11. Рай Р., Омото Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977.
12. Борщевский Ю.А., Доломанова Е.И., Лисовская О.Ю. Условия формирования минеральных ассоциаций оловорудных месторождений Забайкалья по изотопно-кислородным данным. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979, вып. 28.
13. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974.
14. Robinson В.М., Ohmoto Н. Mineralogy fluid inclusions, and stable isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposits, Northwest Territories, Canada. — Econ. Geol., 1973, vol. 68.
15. Доломанова Е.И., Носик Л.П., Рождественская И.В. К вопросу о физико-химических условиях формирования оловорудных месторождений по данным масс-спектрометрии газожидких включений/Тезисы VI всесоюзного совещания по термобаргеохимии. Владивосток, 1978.
16. Доломанова Е.И., Лосева Т.И., Цепин А.И. К вопросу о химическом составе твердых осадков в вакуолях касситерита, турмалина и кварца из оловорудных месторождений. — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974.
17. Тугаринов А.И. Общая геохимия. М.: Атомиздат, 1973.

18. Григорьев Ив.Ф., Доломанова Е.И. Генетические типы оловорудных месторождений Забайкалья. — Тр. МГРИ, 1956, вып. 29.
19. Смирнов С.С. Некоторые замечания о сульфидно-касситеритовых месторождениях. Изв. АН СССР, 1937. Сер. геол., № 5.
20. Смирнов С.С. Минералогический очерк Яна-Адычанского района. — Тр. ИГН АН СССР, 1941, мин. сер., вып. 46, № 9.

УДК 551.533.25

М.Д. ДОРФМАН

## К МИНЕРАЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ В МАССИВАХ АГПАИТОВЫХ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ (Кольский полуостров)

Хибинский и Ловозерский массивы нефелиновых сиенитов издавна привлекают внимание минералогов богатством и своеобразием минеральных парагенезисов. Принято считать, что в их формировании решающую роль играют лишь эндогенные процессы. Даже в тех случаях, когда для ряда породообразующих и редкометаллических минералов было установлено интенсивное их замещение водосодержащими, слабонакристаллизованными, мучнистыми, колломорфными поздними продуктами, допускается связь вторичных продуктов с гидротермальными процессами. Между тем автором еще в 1962 г. [1] было показано, что в Хибинском массиве в тектонически нарушенных зонах были проявлены процессы выветривания. Позднее все рыхлые отложения, в том числе и площадная кора выветривания, были уничтожены неоднократно повторяющимся оледенением. Сохранилась лишь линейная (трещинная) кора выветривания круто-пологопадающего типа [1] и небольшие остатки переотложенной площадной коры выветривания [2].

Полевые наблюдения позволили установить, что в современных условиях процессы выветривания на отдельных участках активно развиваются, но в отличие от доледниковых они имеют свою специфику.

Характерной чертой агпаитовых пород является избыток в них натрия и большое содержание фтора, часто связанного с воднорастворимым виллиомитом. Для этих пород типичны сложные по составу и неустойчивые в других условиях силикаты титана, циркона, ниобия и других элементов, которые в гипергенных условиях разлагаются и образуют вторичные минералы. Так, например, в Якупиранге (Бразилия), по эвдиалитсодержащим породам образуется циркониевая кора выветривания, состоящая из смеси бадделеит и гётита, а в Хибинах — цирфеситовая [3]. Геохимическая особенность подобного рода пород определяет возможность широкого развития в них гипергенных процессов.

Несомненно, что некоторые минералы, аналогичные образующимся в современном процессе выветривания (сода, опал, фосфат натрия и др.) возникли и в далеком прошлом, но неустойчивые на поверхности, они, естественно, не могли сохраниться до наших дней. Поэтому изучение современного выветривания является важным и необходимым, так как позволяет восстановить не только отсутствующие в доледниковой коре звенья, но и установить новые ранее не известные минеральные виды, а также уточнить генезис ряда поздних, принимаемых за гидротермальные, минералов.

Чтобы понять химизм происходящих в природе реакций нами, в дополнение к ранее проведенным экспериментальным работам, были исследованы процессы изменения стенструпина, эвдиалита, натролита и другие минералы в водных растворах, близких по составу к природным. Эти работы позволили качественно моделировать характер и направленность химизма современного процесса выветривания. Полученные результаты суммированы в настоящей статье.

*Взаимодействие нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа.* В горных выработках горы Карнасурт в Ловозерском массиве нефелиновых сиенитов, в виллиомитсодержащих фойяитах, наблюдается образование сталактитов соды и опала. По наблюдениям [4] скорость роста сталактитов за год достигает 10–20 см. Сталактиты приурочены к горным выработкам с постоянно действующей вентиляцией. Причиной образования сталактитов, по Герасимовскому [5], является легкая растворимость виллиомита в атмосферной воде — энергичном агенте разрушения горных пород. По Буссен [4], образование сталактитов произошло в результате разло-