

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЧЕДАНЫХ РУД УРАЛА

© 2009 г. В. П. Молошаг

*Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, пер. Почтовый, 7
E-mail: moloshag@igg.uran.ru*

Поступила в редакцию 24.09.2008 г.

Приводятся результаты исследований сульфидов руд Гайского, Им. III Интернационала, Им. 50-летия Октября, Карабашского, Дегтярского, Сафьяновского, Узельгинского и других колчеданных месторождений. Особое внимание уделяется составу минералов, являющихся основой арсенопиритового, электрум-сфалеритового и пирит-пирротинового термометров. Полученные результаты сопоставляются с литературными данными по золоторудным и колчеданным месторождениям, а также по составу минералов современных подводных гидротермальных сульфидных построек. Особое внимание уделяется минеральным ассоциациям, содержащим арсенопирит, поскольку данный минерал образуется в широком диапазоне изменения температуры и летучести серы и, кроме того, способен накапливать примеси благородных металлов. Согласно данным термометрии, борнитовой фации соответствовали температуры 150–300°C и летучести серы от $10^{-9.0}$ до $10^{-13.0}$ атм; халькопиритовой – 180–500°C при летучести серы от $10^{-7.0}$ до $10^{-14.0}$ атм и пирротиновой – от 250 до 640°C при летучести серы от $10^{-1.4}$ до $10^{-12.7}$ атм.

Ключевые слова: *ассоциации минералов, минералогическая термометрия, летучесть серы, самородное золото, сфалерит, арсенопирит, пирротин, цинковистая шпинель.*

ВВЕДЕНИЕ

В современных моделях генезиса рудных месторождений, наряду с учетом геологической информации, требуется привлечение данных о физико-химических условиях в период формирования руд и их последующих преобразованиях. Для колчеданных месторождений чаще всего используются такие характеристики как температура, летучести серы, кислорода и других подвижных компонентов [8, 23].

Предлагаемая статья содержит результаты исследований минералов, в первую очередь сульфидов, руд колчеданных месторождений, на основе состава которых можно получить данные об условиях их образования. Объектом исследований явилась коллекция образцов, собранная автором и его предшественниками: Ф.П. Буслаевым, В.А. Прокиным, П.Я. Ярошем на Гайском, Им. III Интернационала, Карабашском, Дегтярском, Сафьяновском, Узельгинском и других месторождениях. Многочисленные публикации данных по итогам экспериментальных исследований отдельных соединений, минералов и многокомпонентных сульфидных систем в широком диапазоне температуры, давления и состава в значительной степени продвинули понимание процессов образования руд колчеданных месторождений.

Целью предлагаемой работы является анализ результатов и перспектив развития минералогической

термометрии для получения информации о физико-химических условиях формирования руд колчеданных месторождений Урала.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Условия формирования сульфидных минеральных ассоциаций мы рассматриваем на основе ранее высказанных принципов локального и частичного равновесия [9, 10]. 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. Предыдущими исследованиями были выделены парагенетические ассоциации руд колчеданных месторождений и установлены физико-химические условия их образования [16]. Уточненные итоги этих исследований отражены в табл. 1 и на рис. 1. В качестве основы получения данных о физико-химических условиях образования руд в представленной статье используется состав рудных минералов, кристаллизация которых определяется температурой, давлением, летучестью серы, кислорода и других газообразных компонентов, а также составом растворов, их кислотностью pH и другими характеристиками. Основная часть перечисленных параметров находится с помощью методов исследований газовой-жидких включений в прозрачных

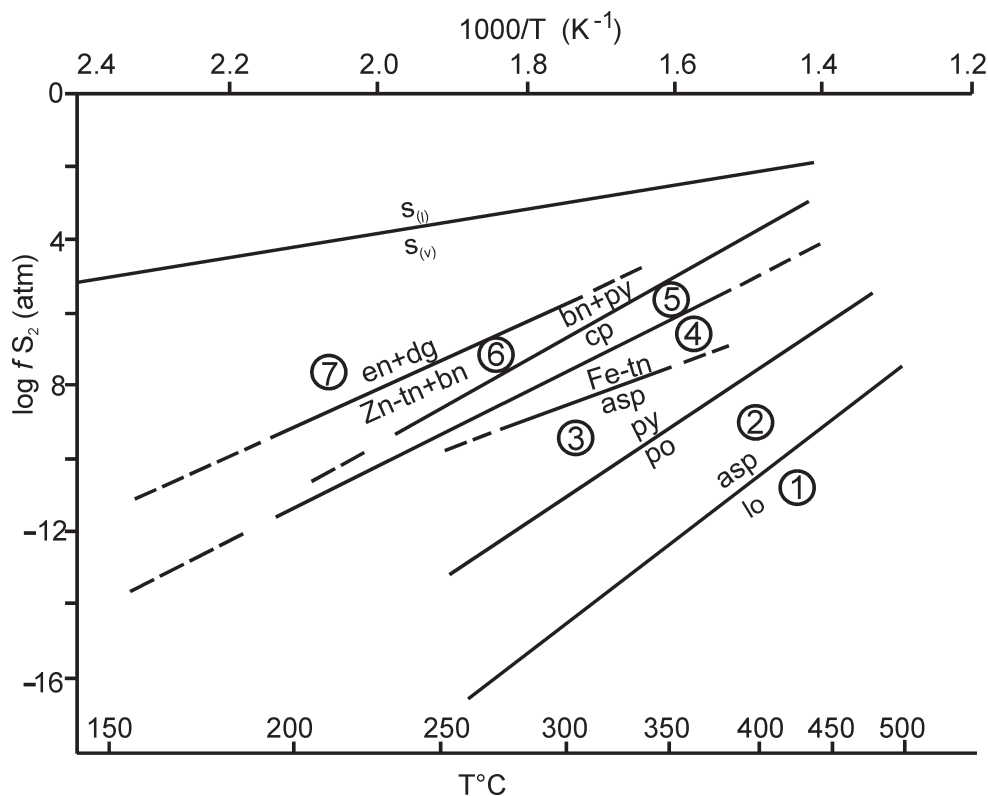


Рис. 1. Диаграмма летучесть серы–температура реакций сульфидизации минералов, определяющих границы субфаций (парагенетических ассоциаций) колчеданных месторождений.

Ассоциации (субфации): 1 – леллингит-пирротиновая, 2 – арсенопирит-пирротиновая, 3 – арсенопирит-халькопиритовая, 4 – халькопирит-блеклорудная, 5 – энаргит-халькопиритовая, 6 – борнит-блеклорудная, 7 – энаргит-дигенитовая. $S_{(l)}$ – жидкая сера, $S_{(v)}$ – газообразная сера.

Таблица 1. Минеральный состав и физико-химические условия образования руд колчеданных месторождений Урала

Группы ассоциаций (фации)	Ассоциации (субфации)	Месторождения	Типоморфные минералы	Акцессорные минералы	$T, ^\circ\text{C}$	$-\log fS_2$
Борнитовая Халькопиритовая	Энаргит-дигенитовая	Г; М; III; К	py, sp, dg, ba	bt, str, jal, mc, (Au, Ag)	150–230	9–12
	Блеклорудная	Г; М; III; К; XIX	py, bn, sp, flz, ba	mw, col, ger, st, (Au, Ag)	150–300	8–13
	Энаргитовая	С	py, cp, en	(Au, Ag), alt	180–300	10–12
	Блеклорудная	С; Сб; Г; М; III; Уз; К; XIX; П; Я-К	py, cp, sp, flz, $\pm$ hm	теллуриды золота, серебра, висмута, суфотеллуриды серебра и висмута, alt, Te, (Au, Ag)	180–370	7–13
Пирротиновая	Арсенопиритовая	С; Г; М; Уз; К	py, cp, sp, asp, $\pm$ mt	теллуриды висмута, серебра и золота, (Au, Ag)	250–500	8–14
	Арсенопиритовая	Сб; 50 л; Уз; С; Т	py, po, cp, sp, mt, asp	cb, pn, теллуриды висмута и серебра, mo, bs, Bi, (Au, Ag), val, ганит	560–250	3.1–13
	Леллингитовая	И; Я-К	py, po, cp, sp, asp, lo, mt, $\pm$ cr	cub, pn, viol, car, (Au, Ag), nik	320–660	1.8–13.4

Примечание. Месторождения: Г – Гайское, М – Молодежное, III – Им. III Интернационала, К – Карабашское, XIX – Им. XIX партсъезда, С – Сафьяновское, Уз – Узельгинское, П – Подольское, Сб – Сибайское, 50 л – Им. 50-летия Октября, Т – Тарньерское, И – Ишкининское, Я-К – Яман-Касинское. Минералы: 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 – энаргит, flz – блеклые руды, ba – барит, bt – бетехтинит, gn – галенит, (Au, Ag) – самородное золото, Te – самородный теллур, Bi – самородный висмут, bs – висмутин, pbs – козалин, gfd – голдфилдит, str – штрмейерит, mc – маккинстрит, jal – джалпаит, mw – мавсонит, st – станноидит, col – колусит, ger – германит, val – валлериит, car – карролит, viol – виоларит, cr – хромшпинелиды, nik – никелин, cob – кобальтин. Минеральный состав и условия образования леллингитовой субфации приведены на основе данных Э.Г. Дистанова с соавторами [6], С.П. Масленниковой и В.В. Масленникова [11], И.Ю. Мелекесцевой и В.В. Зайкова [14].

Таблица 2. Результаты электрум-сфалеритовой термометрии колчеданных месторождений

Место- рождение	Номера образцов	N _{Ag}	X _{FeS}	T, °C	-log fS ₂	Место- рождение	Номера образцов	N _{Ag}	X _{FeS}	T, °C	-log fS ₂
Борнит-блеклорудная субфация						Халькопирит-блеклорудная субфация					
Г	501/74	0.2550	0.0004	282	6.7	III-И	1115	0.3143	0.0280	376	6.2
Г	501/74	0.2861	0.0004	261	7.7		1114-1a	0.3523	0.0327	373	6.5
	502/76-1	0.2449	0.0010	280	7.2		1114-1б	0.3326	0.0327	373	6.6
	502/76-2	0.1624	0.0020	364	4.3		1114-1в	0.3423	0.0327	372	6.5
	502/76-3	0.2059	0.0020	330	5.6		1114-3	0.3455	0.0264	354	6.9
	536/78-1	0.2285	0.0020	316	6.2		1201	0.4719	0.0386	305	9.3
	536/78-2	0.2441	0.0009	278	7.2		1425-V	0.4687	0.0015	193	12.6
	536/78-3	0.2481	0.0009	276	7.4		1073	0.4175	0.0466	341	7.9
	507/77	0.1986	0.0009	306	6.0		716	0.2663	0.0372	431	4.8
М	100/89	0.2705	0.0012	272	7.8		900	0.5100	0.0502	299	9.8
Кар.	М-193	0.3276	0.0009	251	8.0		1124	0.4920	0.0394	296	9.7
III-И	1184	0.1741	0.0010	340	3.0		1269	0.4848	0.0301	288	9.8
	1184/а	0.3338	0.0038	280	8.4		1269	0.4846	0.0301	290	9.8
	1184/б	0.2526	0.0038	326	6.4		1028	0.2616	0.0374	429	4.8
	1184/в	0.3008	0.0038	298	7.6		715	0.5468	0.0395	273	10.8
	1184/г	0.3251	0.0038	285	8.2		808	0.5462	0.0567	288	10.4
		0.2763	0.0038	312	7.0		1024	0.5648	0.0173	254	11.5
Халькопирит-блеклорудная субфация								0.5367	0.0173	264	10.9
Г	2017/63.5	0.1898	0.0012	368	3.9		1077	0.4390	0.0185	305	8.9
	4023/295	0.5096	0.0322	297	9.8			0.4765	0.0185	290	9.5
	4023/295	0.5096	0.0353	301	9.7		1215	0.4515	0.0127	269	10.0
	551/78	0.4207	0.0081	283	9.3		1295	0.6099	0.0265	236	12.4
	548/78	0.2478	0.0095	369	5.6		1370	0.4920	0.0603	315	9.2
	625/79	0.2379	0.0159	409	4.7	Д	46/79	0.5228	0.0226	279	10.4
	543/79	0.2744	0.0021	304	7.1		65/78	0.3270	0.0111	339	7.04
	019	0.2347	0.0347	446	4.2		67/78	0.4931	0.0176	303	9.02
	0319	0.3690	0.0004	209	10.8		140/79	0.3521	0.0095	320	7.7
	Вост. зона	0.2653	0.0149	378	5.6		145/79	0.3374	0.0272	372	6.5
	C2316/3г	0.4678	0.0485	326	8.8		190/79	0.3173	0.0095	338	6.9
	C2316/3г	0.4678	0.0292	306	9.3	С	2182/133.4	0.6154	0.0420	269	11.5
Кар.	К 16/82	0.1445	0.0388	543	1.8		2182/133.4	0.5541	0.0420	289	10.4
У	232/78	0.4699	0.0272	165	15.5		2182/133.4	0.6014	0.0420	274	11.2
	232/78	0.4699	0.0016	190	14.3		2091/128.9	0.5157	0.0051	232	11.7
Окт.	0625	0.3318	0.0022	279	8.40		П30/535.0	0.4467	0.0014	151	16.4
	0625-2	0.3318	0.0016	268	8.65		П19/161.0	0.3039	0.0060	327	7.0
Б. л.	0175	0.3067	0.0121	354	6.50	Ю-К.	ЮК-1 а	0.2681	0.0094	366	5.83
	0173	0.2639	0.0186	276	8.6		ЮК-1 б	0.2682	0.0094	365	5.84
		0.2818	0.0186	284	10.0	Кур.	Ку-171-41	0.4449	0.0431	336	7.04
	37/79	0.3412	0.0073	316	7.66						

Примечание. Месторождения: Б. л. – Барсучий лог, Г – Гайское, Д – Дегтярское, III-И – Им. III Интернационала, Кар. – Карабашское, Кур. – Курортное, М – Молодежное, Окт. – Октябрьское, С – Сафьяновское, У – Узельгинское, Ю-К. – Южно-Кузнецкое.

минералах. Значения рН растворов можно оценить на основе теоретических методов моделирования. Однако для сплошных колчеданных руд, сложенных непрозрачными сульфидными минералами, методы исследований газовой-жидких включений еще не разработаны. При достижении равновесия минералов с растворами и газами интенсивные параметры рассматриваемых природных систем, такие как температура и давление, равны для всех агрегатных состояний. Подавляющую часть информации о генезисе руд колчеданных и других рудных месторождений можно получить при исследовании твердых фаз (минералов) руд и вмещающих их пород. В связи с этим, основное внимание уделялось тем минералам, на основе состава которых можно получить информацию о физико-химических па-

раметрах их образования. Основной переменной, используемых при анализе минеральных равновесий, является температура, значения которой находились с помощью методов минералогической термометрии. Для получения данных о температуре образования минеральных ассоциаций привлекались электрум-сфалеритовый, арсенопиритовый и пирит-пирротинный геотермометры, которые также дают возможность оценить летучесть серы, как одного из ведущих параметров условий образования сульфидных руд (табл. 2–4). Перейдем к анализу особенностей использования названных геотермометров.

Применению электрум-сфалеритового геотермометра благоприятствует достаточно широкая распространенность самородного золота в рудах и то

Таблица 3. Оценки температуры и летучести серы по составу арсенопирита (по [16] с дополнениями)

Месторождение	Образец	As, ат. %	T, °C	-log fS ₂
У	212/78-1	32.74	470	5.3
	212/78-2	33.58	500	4.5
	328/78	32.01	450	5.6
	3/78	29.79	350	8.5
	313/78	32.97	490	4.7
	323/78	30.46	360	7.8
	321/78-1	30.12	365	8.0
	321/78-2	33.62	515	4.3
	319/78	32.60	470	5.4
	343/78	33.49	510	4.3
Д	144/79	31.18	385	7.4
	145/79	31.40	420	6.15
	146/79	31.38	420	6.15
	67/79	30.46	425	6.1
	180/79	31.38	420	6.15
	47/79	31.16	380	7.5
	193/79	31.03	405	6.5
	67/78	30.28	372	7.6
	5/78	30.41	376	7.5
	65/78	31.12	398	7.1
	65/67	31.11	380	7.5
С	2151/212.2	33.19	>491	>4.6
	2151/212.2	32.27	>491	>4.6
III-И	И-1367	31.17	410	6.3
	И-1115	31.16	410	6.3
	И-1213	29.97	360	7.65
	И-1124	30.54	380	7.2
	И-1249	31.17	400	6.6
	И-1249	30.47	380	7.7
III-И	И-1247	31.61	430	6.0
	571-И	31.69	425	6.0
	1077-И	31.68	425	6.0
	1077-И	31.78	430	5.9
	31406	31.59	425	6.0
	687-И	31.32	410	6.2
	688-И	31.86	435	5.8
Г Кар.	Р.т.17-19	30.75	380	7.15
	15/82	31.61	420	6.2
	16/82	31.16	405	6.3
Б. л.	0175	31.46	415	6.15
	0173-3	30.79	387	7.2
М	88/87	31.59	427	6.7
	184/88	34.38	>491	>4.6
	24/88	30.37	384	7.0
	46/88	32.47	460	5.2
	36/88	31.56	421	6.0
	52/89	30.97	402	6.6
	1050/331.2	32.96	470	5.0
Т 50 лет	96	30.76	370	8.1
	100	31.31	390	7.7
	103	32.89	480	4.9
	110	31.91	425	6.7
	112	33.22	480	5.2
	112	34.18	530	4.7
	112	33.90	510	4.9
	112	32.20	435	5.8
	114	31.01	370	8.1
	116	31.76	430	6.7

Примечание. Месторождения: Б. л. – Барсучий лог, Г – Гайское, Д – Дегтярское, III-И – Им. III Интернационала, Кар. – Карабашское, М – Молодежное, С – Сафьяновское, У – Узельгинское, Т – Тарньерское, 50 лет – Им. 50-летия Октября.

Таблица 4. Результаты термометрии руд на основе пирит-пирротинового сольвуса

Месторождение, образец	Мольная доля FeS	T, °C	-log fS ₂
Им. 50-летия Октября			
	T-40	390	-7.8
	T-57	270	12.2
		250	12.7
	T-62	380	9.2
	T-63	520	-3.8
	T-63	480	-5.3
	T-90	400	7.3
	T-99	470	-5.2
	T-99	450	-5.8
	T-112	410	-7.4
	T-112	380	-8.1
Узельгинское			
	Уз348/78	390	7.3
	Уз380/78	420	6.8
	Уз375/78	440	5.8
	Уз331/78	380	7.5
		370	9.0
Тарньерское			
	1060-128	430	7.0
Сафьяновское			
		400	7.3
	2064/40.5	280	11.8
	2093/115.0	<250	<12.7
	2093/103.5	<250	<12.7
	2149/128.5	<250	<12.7
	2092	560	3.1
	2103/140.0	330	10.0
		250	12.7
Маукское			
		520	4.6
		480	5.1
		280	12.0

обстоятельство, что оно находится в тесной парагенетической связи с сульфидами: галенитом, сфалеритом, блеклыми рудами, борнитом. Сравнительно редко самородное золото встречается с халькопиритом, пиритом. Самородное золото также отмечается в барите (преимущественно в борнитсодержащих рудах) и кварце. В прозрачных нерудных минералах, которые обычно рассматриваются как природные “контейнеры” газово-жидких включений, золото также присутствует в виде сростков с перечисленными сульфидами. Использование данного геотермометра требует наличия достаточно крупных выделений самородного золота размером не менее 10–15 микрон, поиск которых требует значительных усилий. Эта трудность разрешается изготовлением серий полировок (до 20 штук в каждой) и использованием современных микроскопов. Применение методов термометрии газово-жидких включений в сульфидных рудах затрудняется отсутствием однозначных критериев сингенетичности, синхронности кварца, как наиболее часто используемого объекта для этих исследований, и сульфидов, составляющих основной объем рудных тел колчеданных месторождений. Значительно труднее доказать одновре-

менность 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 $N_{\text{Ag}} = \text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Au})$, которые приведены в табл. 2. Для рассматриваемых месторождений состав самородного золота в подавляющем большинстве случаев отвечает сплавам золота с серебром, в которых примесь меди не превышает 3.0 мас. %. Содержание примесей остальных элементов значительно ниже, а их соотношение и количество изменяются в зависимости от геологической обстановки залегания месторождений. Значение температуры $T^{\circ}\text{K}$ вычисляется по формуле:

$$T = \{28765 + 22600 \cdot (1 - N_{\text{Ag}})^2 - 6400 \cdot (1 - N_{\text{Ag}})^3\} / \{49.008 - 9.152 \cdot \log X_{\text{FeS}} + 18.2961 \cdot \log N_{\text{Ag}} + 5.5 \cdot (1 - N_{\text{Ag}})^2\}.$$

Летучесть серы (в атм) вычисляется по другой формуле [51]:

$$\log f_{\text{S}_2} = 14.32 - 15.460/T - 2 \cdot \log X_{\text{FeS}}.$$

Приведенные формулы математически отображают решение задачи о нахождении координат точки пересечения двух прямых линий на плоскости. Таковыми в координатах летучесть $\log f_{\text{S}_2}$ и $1000/T$ являются найденные экспериментальным путем изоплеты (линии, отражающие постоянный состав природных или экспериментально полученных минералов, фаз) состава твердых растворов $\text{FeS}-\text{ZnS}$ и $\text{Au}-\text{Ag}$. Согласно экспериментальным данным изоплеты состава названных растворов пролегают под углом друг к другу [28, 35]. В последующих публикациях вместо предложенных довольно громоздких формул используются графические методы получения значений температуры и летучести серы [32].

Основу арсенопиритового геотермометра составляют экспериментальные исследования зависимости его состава от температуры и летучести серы [42]. Полученная упомянутыми авторами зависимость состава арсенопирита от названных параметров представлена на рис. 2. Арсенопирит является одним из индикаторных минералов парагенетических ассоциаций: исходя из его состава, можно получить данные о температуре и летучести

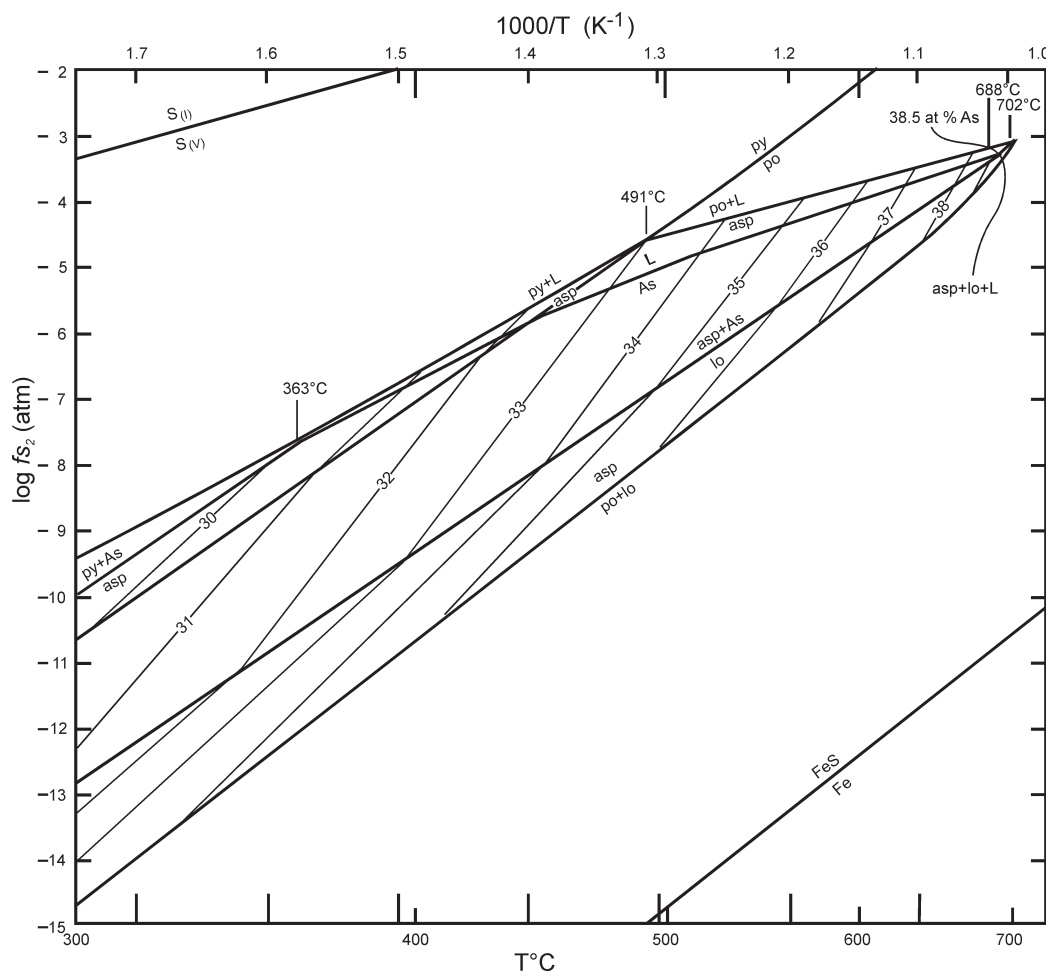
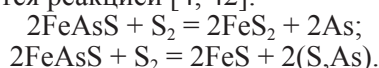


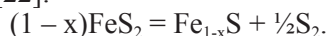
Рис. 2. Фазовые отношения в системе $\text{Fe}-\text{As}-\text{S}$ в равновесии с паром S_2 [42].

Тонкие линии: изоплеты – As (ат. %) в арсенопирите. Символы: L – жидкость, asp – арсенопирит, lo – леллингит, po – пирротин, py – пирит.

серы в период их образования. На колчеданных месторождениях он встречается в рудах пирротиновой и частично халькопиритовой фаций (табл. 1). Численные значения данных параметров находятся графическим путем по точкам пересечения изоплет атомного количества мышьяка в составе арсенопирита с линиями равновесия ведущих сульфидных минералов системы Fe–As–S. Поскольку количество примесей никеля, кобальта и сурьмы в образцах арсенопирита составляет доли весовых %, то при расчетах содержаний мышьяка (атомные %) никель и кобальт присоединялись к железу как изоморфные с ним элементы, а сурьма – к мышьяку. Результаты определения температур, которые получены при использовании состава арсенопирита и пирротина, располагаются на линиях моновариантного равновесия твердофазных реакций сульфидов с участием паров серы. Для халькопиритовой и пирротиновой фаций условия равновесия пирита и арсенопирита описываются реакцией [4, 42]:



Реакция замещения пирита пирротинном отображается в виде [22]:



Данные полученные с помощью арсенопиритового термометра, приводятся в табл. 3.

Последующие исследования позволили расширить область использования арсенопиритового геотермометра при повышенных (до 5 кбар) давлениях, который получил признание при исследованиях условий образования минеральных парагенезисов золоторудных месторождений [50]. По составу арсенопирита проводились определения температуры и летучести серы сульфидных руд скарнового золото-медно-молибденового месторождения Карлес, провинция Астурия, Испания, и золото-висмутеллурического месторождения Ортоза из той же провинции [38, 45]. Таким же способом названные параметры оценивались для залегающих в гранитпорфирах золото-мышьяковых руд месторождения Шотгун, Ю-3 Аляска [48]. Результаты сравнительных исследований, полученные на основе состава арсенопирита и методом гомогенизации газожидких включений, показали удовлетворительную сходимость данных методов. На месторождении Эль Велле-Буинес (Астурия, Испания) состав данного минерала использовался для сопоставления с результатами определения температур, полученными с помощью термометрии газожидких включений [31]. В качестве другого примера совместного использования данных методов можно привести скарновые месторождения Южной Кореи [33].

Несмотря на относительно меньшую распространенность арсенопирита в рудах колчеданных месторождений, по сравнению с золоторудными месторождениями, состав данного минерала также начал использоваться для оценки температуры и ле-

тучести серы. Одним из первых объектов его применения явились метаморфизованные руды шведских каледонид [53]. В последующем на основе состава арсенопирита находились температура и летучесть серы в период формирования золотосодержащих руд колчеданных месторождений Иберийского пиритового пояса (Испания, Португалия), в том числе крупнейших из них, таких как Рио Тинто и Невиш Корву [44, 49].

Определенную информацию о составе арсенопирита в виде значения отношения атомных количеств мышьяка к сере As/S можно получить с помощью рентгенометрических исследований [18]. Однако определить состав минерала на основе этой величины, за исключением частного случая $(\text{As} + \text{S}) = 2\text{Fe}$, не представляется возможным, поскольку химический состав природных и экспериментально полученных образцов арсенопирита отклоняется от идеальной формулы FeAsS [1, 33 и др.]. И последнее: на колчеданных месторождениях, в отличие многих золоторудных месторождений, арсенопирит является довольно редким и второстепенным в количественном отношении минералом, находящимся в тесных сростаниях с пиритом и другими сульфидами, что практически исключает возможность получения его мономинеральных фракций для рентгенометрических исследований.

В качестве геотермометра привлекался также состав пирротина (табл. 4). Температура и летучесть серы находились по точкам пересечения изоплет состава пирротина с линией пирит-пирротинového сольвуса на диаграмме $\log f\text{S}_2 - 1000/T(\text{K}^{-1})$, приведенной на рис. 3 [22]. Пирротиновая фация метаморфизма руд колчеданных месторождений проявляется в условиях регионального (Маук) и контактового (м-ния Им. 50-летия Октября, Летнее, Ново-Шемурское, Тарньерское) метаморфизма [12]. 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 на вмещающие породы, примером чему могут служить Узельгинское, Озерное и Сибайское месторождения. По-видимому, они также проявлялись на отдельных участках прожилково-вкрапленных руд глубоких горизонтов Сафьяновского месторождения, где внутри зерен пирита отмечаются выделения пирротина.

В пирротиновых рудах колчеданных месторождений, залегающих в породах, метаморфизованных до уровня амфиболитовой фации, наряду с преобразованиями сульфидов железа происходят глубокие изменения минеральных форм цинка, бария и других элементов. Для цинка эти изменения изучены на колчеданных месторождениях апалачских и скандинавских каледонид, где наблюдалось замещение сфалерита цинксодержащими шпинелями

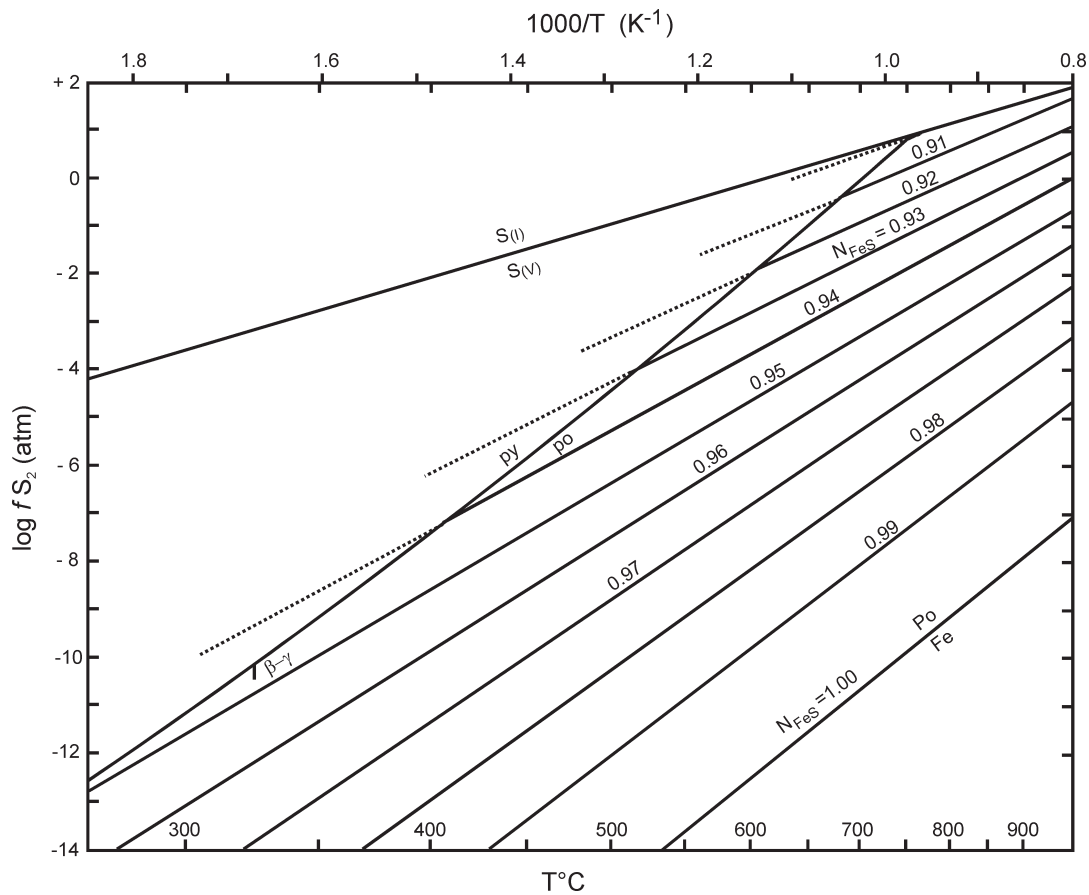


Рис. 3. Состав пирротина в системе железо–сера как функция температуры и летучести серы [22]. N_{FeS} – мольная доля FeS в системе FeS– S_2 . Символы см. на рис. 2.

и силикатами [52]. Процессы замещения сфалерита глиноземистой шпинелью и магнетитом, которые содержат примесь цинка, частично проявлялись и на Урале, в пользу чего свидетельствует их присутствие в рудах месторождений Тарньерского (табл. 5) и Им. 50-летия Октября (оптические исследования).

Развитие цинковой шпинели по сфалериту может привести к снижению выхода цинка в соответствующий концентрат при обогащении метаморфизованных руд колчеданных месторождений, поскольку существующие технологии их переработки рассчитаны на получение цинкового концентрата, представленного в основной части сульфидами цинка (и в первую очередь сфалеритом).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Приведенные в таблицах определения температуры кристаллизации руд, содержащих арсенопирит, основаны на экспериментальных данных [42]. В них не учитывается значение давления, на что справедливо обратил внимание Н.С. Бортников [2]. При использовании арсенопиритового термометра для руд колчеданных месторождений с учетом этого фактора необходимо привлекать данные, учитывающие влияние давления [50]. По этим данным, температуры кристаллизации арсенопирита при давлении в 5 кбар отличаются от результатов, полученных У. Кречмаром и С. Скоттом [42], на величину не более 40° . Для месторождений, которые испытыва-

Таблица 5. Химический анализ шпинели Тарньерского месторождения (Разведочная линия 26, скважина 1060, глубина 128.0 м).

Точки замеров	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	ZnO	Сумма
7-4	24.23	66.50	0.05	0.06	0.04	0.16	0.07	1.47	0.00	5.00	97.58
	24.76	67.67	0.04	0.10		0.07	0.07	1.28		5.69	99.68
	24.39	67.51	0.04	0.22	0.02	0.05	0.07	1.25	0.02	5.56	99.13
7-3	25.07	67.68	0.02	0.03	0.01	0.04	0.03	1.06		4.65	99.19
	25.12	67.61	0.04	0.04	0.02	0.09	0.02	1.10	0.05	4.75	98.84

ли последующие метаморфические преобразования, отвечающие условиям эпидот-амфиболитовой фации, поправка на величину давления составляет первые десятки градусов (Аппалачи, Скандинавия). Согласно геологическим оценкам, глубины залегания колчеданных месторождений не превышают 3 км, что отвечает значению литостатического давления меньше одного килобара [8]. Общеизвестным является факт, что руды большинства колчеданных месторождений Урала в той или иной степени испытали последующие метаморфические преобразования. Для основной части уральских месторождений (включая крупные и суперкрупные), ассоциации минералов метасоматитов и руд отвечают пренит-пумпеллитовой фации метаморфизма [20]. Исследования гидротермально измененных вмещающих пород колчеданных месторождений (западная часть субпрвинции Абитиби, Канада) показали, что пренит устойчив при значениях давления не превышающих 2.4 кбар [39]. Исходя из этих и геологических данных, литостатическое давление не превышало 1 кбар, что не приводит к заметным изменениям значений константы равновесия сульфидов с участием паров серы [4]. С учетом сказанного, для определения температуры и летучести серы на основе состава арсенопирита нами используются экспериментальные данные Кречмара и Скотта [42].

Полученные нами данные по составу арсенопирита и основанных на нем оценок температуры и летучести серы приведены в табл. 3. Они являются основой выделения границ арсенопиритовых субфаций в пределах халькопиритовой и пирротиновой фации. Наряду с этим, в табл. 3 для одних и тех же образцов приведены данные, полученные с помощью электрум-сфалеритового термометра (табл. 6). Более высокие значения температуры, полученные с помощью арсенопиритового геотермометра, по сравнению с использованием электрум-сфалеритового геотермометра, обусловлены поздним, наложенным характером ассоциации сфалерита, которая наряду с самородным золотом содержит блеклые руды. Блеклые руды, как установлено нами и предыдущими исследователями, образуются за счет замещения арсенопирита. Действительно, в преобладающем количестве образцов значения температуры, полученные с привлечением состава арсенопирита, оказались выше полученных с помощью электрум-сфалеритового геотермометра (табл. 6). Приведенные данные подтверждают правомочность использования именно арсенопиритового, а не ранее предложенного арсенопирит-сфалеритового термометра [2].

Результаты исследований по определению температуры и летучести серы на основе использования состава пирротина приведены в табл. 4. В методическом отношении для нас особый интерес представляет образец Т-112 из Юбилейного (преж-

Таблица 6. Сопоставление арсенопиритового и электрум-сфалеритового геотермометров для руд колчеданных месторождений

Образец	T, °C	$-\log fS_2$	T, °C	$-\log fS_2$
	Арсенопиритовый геотермометр		Электрум-сфалеритовый геотермометр	
Дегтярское месторождение				
145/79	420	6.15	372	6.5
67/78	372	7.6	303	9.02
65/78	398	7.1	339	7.04
Месторождение Им. III Интернационала				
1115	410	6.3	376	6.2
1124	380	7.2	296	9.7
Карабашское месторождение				
16/82	405	6.3	543	1.8
Месторождение Барсучий Лог				
0175	415	6.15	354	6.50
0173	387	7.2	276	8.6
			284	10.0

нее название – Тасты-Бутак) месторождения, Ак-тубинская область, Казахстан, поскольку наличие в данном образце самородного висмута в сростках с висмутином (Bi₂S₃) позволило проверить корректность методики определения температуры формирования пирротинсодержащих руд. На основе полученных значений температуры формирования были вычислены значения летучести серы для реакции $4/3\text{Bi} + \text{S}_2 = 2/3\text{Bi}_2\text{S}_3$, которые указаны в таблице. Эти значения практически совпадают с найденными по составу пирротина, находящегося в равновесии с пиритом, т.е. они для найденной температуры попадают на линию равновесия висмутина с самородным висмутом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных выше материалов следует, что состав арсенопирита является источником информации о физико-химических условиях формирования руд колчеданных месторождений, на одном из важнейших этапов их эволюции, охватывающей значительный диапазон изменения температуры и активности серы (рис. 1, табл. 1). Для получения этих данных достаточно знать содержания ведущих элементов мышьяка, железа и серы, наряду с которыми в отдельных случаях могут накапливаться сурьма, кобальт и никель. Количество примесей данных элементов обычно составляет доли, в отдельных случаях первые проценты. Наряду с этим, в последние десятилетия появились данные о составе примесей благородных металлов в арсенопирите, а также в сульфоарсенидах никеля, кобальта и железа, что позволяет рассматривать их в качестве одной из ведущих минеральных форм, способных накапливать в виде примесей значительные концентрации золота и платиноидов. Распределение примесей благородных металлов в названных ми-

нералах наиболее детально исследовалось на золоторудных месторождениях разных типов. Полученные результаты имеют несомненное значение и для понимания особенностей распределения золота и платиноидов в рудах колчеданных месторождений.

Способность сульфоарсенидов накапливать примеси платиноидов в большей степени, чем сульфиды меди, железа и никеля впервые была установлена в России в рудах медно-никелевых месторождений и рассеянной сульфидной минерализации, генетически связанных с ними интрузивов Кольского полуострова [7]. Она подтвердилась современными исследованиями сульфидов и сульфоарсенидов из руд и проявлений массива горы Генеральской на Кольском п-ове [27]. Подобная тенденция проявляется и на гидротермальных месторождениях. Высокоточные измерения содержания примесей рения и осмия в пирите и арсенопирите из золоторудного месторождения Азулес (палеозойские Центральные Анды, СЗ Аргентины), выполненные с целью определения их возраста рений-осмиевым методом, показали более высокие концентрации осмия и рения в арсенопирите по сравнению с пиритом [29]. То же самое наблюдается и на месторождении Бендиго, центральная Виктория, Австралия [25]. Предпочтительное накопление золота в арсенопирите по сравнению с пиритом прослеживается в рудах карлинского и близких к нему типов [26]. В парагенетических ассоциациях содержащих эти минералы примесь золота распределяется таким образом, что в арсенопирите содержание золота всегда выше такового в пирите. Леллингит (FeAs_2) в свою очередь концентрирует золото предпочтительнее арсенопирита. Из этого следует, что содержание примесей золота и платиноидов в сульфидах, сульфоарсенидах и арсенидах возрастает с увеличением количества мышьяка в их составе.

По всей видимости, арсенопирит является одним из золотосодержащих минералов и в рудах колчеданных месторождений. На данный момент мы располагаем единичными определениями концентрации золота в арсенопирите и данными микроскопических наблюдений золотосодержащих руд. Так, на месторождении Им. III Интернационала (образец 1249-И) отмечается появление мелких выделений самородного золота в пленках теннантита, которые замещают идиоморфные зерна арсенопирита [3]. Выполненные анализы арсенопирита показывают также наличие в нем примеси платины [17]. Более детальные исследования распределения примеси золота в арсенопирите и пирите из колчеданных золотосодержащих руд месторождений Невиш-Корву (Иберийский пиритовый пояс) и Флин-Флон (Канада) показали, что на колчеданных месторождениях (так же, как и на золоторудных), концентрация золота в арсенопирите выше, чем в пирите [30, 40]. После арсенопирита одним из наиболее значимых концентраторов рассеянного золо-

та в сульфидных рудах являются минералы группы блеклых руд [34]. С учетом часто наблюдаемого замещения блеклыми рудами арсенопирита можно заключить, что геохимическая связь золота и мышьяка в колчеданных рудах сохраняется при их метаморфических преобразованиях, несмотря на изменение минеральных форм нахождения мышьяка в рудах. Как следует из данных по составу блеклых руд, они действительно способны накапливать примеси благородных металлов [15].

На основе состава арсенопирита, структурно равновесного с леллингитом, а также экспериментальных исследований, можно заключить, что на Ишкининском месторождении ассоциация названных минералов с пирротином образовалась при значениях летучести серы (не выше $10^{-10.8}$ атм) и температурах около 400°C [13, 42]. Данная оценка является приближенной, поскольку в цитируемом источнике приведены только анализы минералов, а номера образцов с анализируемыми сосуществующими минералами не приводятся. Для корректного использования этих результатов необходимо наличие пары сингенетичных минералов из одних и тех же проб (образцов). Далее, в рудах Ишкининского месторождения арсенопирит в “чистом” виде практически отсутствует. В связи с этим из монографии, посвященной названному месторождению, использованы только те анализы арсенопирита, которые содержат с минимальное содержание примесей никеля и кобальта, составляющее первые проценты, что приближается к данным по составу арсенопирита из других колчеданных месторождений Урала. Недавно опубликованные данные по составу арсенопирита, который находится в равновесии с пиритом, в пределах гидротермальных сульфидных труб Сафьяновского месторождения, показали, что он содержит от 30.5 до 32.0 ат. % мышьяка [11]. Это соответствует температурному диапазону образования данных образцов $380\text{--}420^\circ\text{C}$, который не выходит за пределы ранее выделенной арсенопиритовой фации и укладывается в пределы уточненных значений температуры растворов современных активных гидротермальных построек [54]. Данная оценка получена за вычетом цинка, в виде ZnS , из опубликованных упомянутыми авторами анализов, т.к. цинк содержащая разновидность арсенопирита в природе пока не обнаружена. Вероятнее всего, при выполнении микронзондовых анализов цинк был “захвачен” из сфалерита, что подтверждается приводимыми авторскими микрофотографиями, на которых видно, что арсенопирит находится в виде сростков со сфалеритом, или включений в нем.

Сульфидные руды современных гидротермальных построек трога Эскабана (хребет Горда, северо-восток Тихого океана) по набору минералов и их составу соответствуют выделяемой нами пирротиновой фации [16]. В этих постройках состав арсенопирита, сосуществующего с леллингитом,

содержит от 34 до 35 ат. % мышьяка, содержание Co и Ni соответственно составляет сотые и десятые весовые доли процента [41]. Как показывают упомянутые исследования состава арсенопирита в системе Fe–As–S, температура образования ассоциации арсенопирит–леллингит изменялась от 320 до 410°C, значение летучести серы – от $10^{-13.4}$ до $10^{-10.8}$ атм. [42]. Такой диапазон температуры соответствует непосредственным ее измерениям в современных активных гидротермальных постройках [54].

Леллингит в рудах отечественных колчеданных месторождений впервые описан на Холоднинском месторождении, в Сев. Прибайкалье [6]. Последующие находки данного минерала в современных подводных гидротермальных постройках Северо-Восточной рифтовой зоны Тихого океана и, особенно, на месторождениях Ишкинское и Яман-Касы, подтверждают целесообразность выделения леллигитовой субфации как одного из этапов формирования парагенетических ассоциаций минералов колчеданных месторождений [11, 14, 41]. Кроме расширения географии находок важно то, что леллингит может образоваться в широком диапазоне изменения температуры и летучести серы, что учтено в табл. 1 на основе данных по современным гидротермальным постройкам и сохранившимся их древним аналогам [11, 41]. Наличие данной ассоциации леллингита позволяет проследить изменение минеральных форм мышьяка в колчеданных рудах на начальных этапах процессов их гипогенных преобразований. С другой стороны, выполненные на золоторудных месторождениях детальные исследования содержания примеси золота в ряду минералов леллингит–арсенопирит–мышьяковистый пирит–пирит последовательно уменьшается наряду с тенденцией расширения “ассортимента” минералов золота.

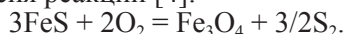
В данном отношении заслуживают внимания находки леллингита в рудах Ишкининского колчеданного месторождения на Южном Урале [13, 14]. Кроме минералогического значения этого единственного на Урале объекта, где широко представлены сульфиды, сульфоарсениды и арсениды элементов группы железа (Fe, Co, Ni), особый интерес представляет присутствие самородного золота в ассоциации с упомянутыми минералами. По сравнению с колчеданными месторождениями уральского типа, которые составляют основную часть промышленных запасов меди и цинка на Урале и в ряде других регионов, месторождения кипрского типа, к которому принадлежит рассматриваемое Ишкининское, отличаются небольшими запасами медных руд и присутствием повышенных содержания кобальта. Валовые содержания золота в этих рудах в целом несколько ниже, чем в рудах уральского типа. Содержание цинка в рудах этих месторождений составляет доли процента, и в настоящий момент они не являются промышленными в отно-

шении данного металла. Близкими, по геохимии руд и их минеральному составу, аналогами Ишкининского месторождения в настоящее время считаются месторождения о-ва Кипр и канадское Истерн Металс, ассоциирующие с гипербазитами [13]. На месторождениях уральского типа основная масса золота сосредоточена в медно-цинковых сортах руд, где оно отмечается в ассоциации со сфалеритом, галенитом и блеклыми рудами. На Ишкининском месторождении видимое золото приурочено к мышьяковистым разностям медных руд, где оно отмечается в ассоциации с арсенидами и сульфоарсенидами элементов группы железа [13, 14]. Приуроченность золота к арсенидам и сульфоарсенидам еще более отчетливо проявляется в относительно редком типе хром-никелевых руд, которые пространственно и генетически связаны с высокobarическими лерцолитовыми массивами Бени-Бушера в Марокко, и Ронда в Испании [43, 46]. Наряду с золотом, руды упомянутых месторождений отличаются повышенным содержанием рутения, палладия и платины, которые так же, как и золото, при обогащении накапливаются в арсенидном (никелиновом) концентрате. Исходя из сказанного, не исключено, что близкие по составу рудопроявления, могут быть связаны и с низкobarическими уральскими хромотоносными ультрабазитами, независимо от того, были ли они вовлечены в процессы подводного гидротермального рудообразования.

Наряду с этим, подтверждением правильности выбранного подхода для детализации условий изменения минеральных ассоциаций колчеданных руд с привлечением минералов мышьяка являются детально описанные находки энаргита в мелководных, практически приповерхностных гидротермальных постройках Тирренского моря, в районе Эоловых островов [36]. Несомненный интерес представляют находки энаргита в недавно открытых на глубинах порядка 1000 м, подводных сульфидно-сульфатных постройках в Бренсфилдском проливе вблизи Южных Шетландских островов, северная окраина Антарктиды [47]. Минерализация этих построек ассоциирует с частично литифицированными пелагическими и вулканокластическими осадками. Минеральный состав построек в целом соответствует полиметаллическим колчеданным рудам, обогащенным баритом. Сульфиды представлены пиритом, марказитом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, блеклыми рудами и энаргитом, наряду с которыми отмечается самородная сера и тонкодисперсный аурипигмент. Названные находки энаргита подтверждают целесообразность выделения в пределах халькопиритовой фации энаргитовой субфации (табл. 1).

В пирротинсодержащих минеральных ассоциациях часто отмечается магнетит, что при наличии определений температуры и летучести серы позволяет перейти к оценкам летучести кислорода. Ис-

ходными данными для определения температуры являются химические составы пирротина [16]. Летучесть кислорода находилась из расчета константы равновесия реакции [4]:



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 [19]. Названные карбонаты наблюдаются на всех известных колчеданных месторождениях, где выделяются пирротиновые руды [12]. Достаточно часто они встречаются в прожилково-вкрапленных рудах Сафьяновского месторождения [5, 24]. Карбонаты представлены доломитом, анкеритом, сидероплезитом (железистым доломитом). Пирротиновые руды, как таковые, на данном месторождении не наблюдаются, хотя на отдельных участках развития вкрапленных руд встречаются пойкиллиты пирротина внутри зерен перекристаллизованного пирита. Более того, в глубоко залегающих зонах этих руд появляется магнетит, а количество пойкиллитов пирротина возрастает (Скв. 2104, гл. 337.2, 302.3 и 414.7 м; Скв. 2103, гл. 223.0; Скв. 0152, гл. 135.0 м). Из сказанного вытекает, что на отдельных глубоко залегающих участках развития вкрапленных руд Сафьяновского месторождения процессы образования минеральных ассоциаций сульфидов соответствовали уровню пирротиновой фации. В перспективе, в генетическом и методическом отношении эти руды могут быть удобным объектом для проведения параллельных исследований их термометрии с привлечением доломит-кальцитового геотермометра А.С. Таланцева [21], а также термометрии, основанной на исследовании газовой-жидкой включений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований получены дополнительные данные о составе минералов, являющихся основой минералогических термометров. Определения температуры и летучести серы с помощью электрум-сфалеритового и арсенопиритового геотермометров позволили уточнить условия формирования руд Молодежного, Дегтярского, Им. III Интернационала и других месторождений.

Опубликованные данные о находках арсенопирита и леллингита в сульфидных образованиях современных подводных гидротермальных построек и слабо метаморфизованных колчеданных месторождений Урала подтверждают правомочность ранее выделенных нами парагенетических ассоциаций сульфидных руд.

Арсенопирит, согласно опубликованным данным, является одним из ведущих минералов, спо-

собных концентрировать примеси золота в рудах золотосульфидных месторождений. Ассоциации минералов, включающие арсенопирит распространены и на колчеданных месторождениях. Роль арсенопирита как накопителя золота подтверждается укрупнением самородного золота, при замещении арсенопирита другими сульфидами.

Новые результаты определения состава пирротина позволили уточнить температуру и летучесть серы в период формирования руд месторождения Им. 50-летия Октября, что подтверждается наличием равновесной ассоциации самородного висмута с висмутином.

Исследования выполнялись при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 01-05-64510; 03-05-64206 и 07-05-00808).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алпатов В.В. Эволюция состава арсенопирита Неждановского золоторудного месторождения // Записки ВМО. 2002. № 6. С. 47–54.
2. Бортников Н.С. О достоверности арсенопиритового и арсенопирит-сфалеритового геотермометров // Геология рудных месторождений. 1993. Т. 35. № 2. С. 177–191.
3. Викентьев И.В., Молошаг В.П., Юдовская М.А. Формы нахождения и условия концентрирования благородных металлов в колчеданных рудах Урала // Геология рудных месторождений. 2006. Т. 48. № 2. С. 91–125.
4. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.
5. 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.
6. Дистанов Э.Г., Ковалев Р.К., Трусова Р.С. и др. Холодинское колчеданно-полиметаллическое месторождение в докембрии Прибайкалья. Новосибирск: Наука, 1982. 212 с.
7. Дистлер В.В., Лапутина И.П. Сульфидарсениды никеля и кобальта, содержащие платиновые металлы // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 718–721.
8. Еремин Н.И. Дифференциация вулканогенного сульфидного оруденения. М.: Изд-во МГУ, 1983. 256 с.
9. 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.
10. Маракушев А.А. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М.: Наука, 1972. 229 с.
11. Масленникова С.П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских “черных курильщиков” Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2007. 312 с.
12. Медноколчеданные месторождения Урала. Геологическое строение / Прокин В.А., Буслаев Ф.П., Исмаилов М.И. и др. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 240 с.
13. Мелекесцева И.Ю. Гетерогенные кобальт-медно-

- колчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М.: Наука, 2007. 245 с.
14. Мелекесцева И.Ю., Зайков В.В. Руды Ишкининского кобальт-медноколчеданного месторождения (Южный Урал). Миасс: ИМин. УрО РАН, 2003. 122 с.
 15. Молошаг В.П., Викентьев И.В. Благородные металлы в рудах колчеданных месторождений Урала // Геодинамика, магматизм, метаморфизм и рудообразование. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. С. 810–839.
 16. Молошаг В.П., Грабежов А.И., Викентьев И.В., Гуляева Т.Я. Фации рудообразования колчеданных месторождений и сульфидных руд медно-золото-порфировых месторождений Урала // Литосфера. 2004. № 2. С. 30–51.
 17. Молошаг В.П., Тесалина С.Г., Викентьев И.В. и др. Новые данные по минералогии руд Сафьяновского месторождения // Ежегодник-2002. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2003. С. 196–202.
 18. Мурзин В.В., Семенкин В.А., Суставов С.Г. и др. Незэквивалентные позиции атомов железа в золотоносном арсенопирите по данным мессбауэровской спектроскопии // Геохимия. 2003. № 8. С. 893–901.
 19. Пшеничный Г.Н. Пирротиновые руды Узельгинского медноколчеданного месторождения, их минералогия, строение и некоторые особенности формирования // Минералогия и геохимия сульфидных месторождений и рудоносных комплексов Южного Урала. Уфа: БашФАН СССР, 1979. С. 3–17.
 20. Русинов В.Л., Логинов В.П., Пирожок П.И. Парагенетический анализ околорудных метасоматитов // Медноколчеданные месторождения Урала. Условия формирования. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. С. 139–148.
 21. Таланцев А.С. Геотермобарометрия по доломит-кальцитовым парагенезисам. М.: Наука, 1989. 200 с.
 22. Тулмин П., Бартон П.Б. Термодинамическое исследование пирита и пирротина // Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968. С. 182–229.
 23. Франклин Д.М., Лайдон Дж.У., Сангстер Д.Ф. Колчеданные месторождения вулканической ассоциации // Генезис рудных месторождений. Т. 2. М.: Мир, 1984. С. 39–252.
 24. 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.
 25. Arne D.C., Bierlein F.P., Morgan J.W., Stein H.J. Re-Os dating of sulfides associated with gold mineralization in central Victoria, Australia // Econ. Geol. 2001. V. 96. № 6. P. 1455–1459.
 26. Ashley P.M., Creagh C.J., Ryan C.G. Invisible gold in ore and mineral concentrates from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW, Australia // Mineralium Deposita. 2000. V. 35. № 4. P. 285–301.
 27. Barkov A.Y., Thibault Y., Laajoki K.V.O. et al., Zoning and substitutions in Co–Ni–(Fe)–PGE sulfoarsenides from the Mount General'skaya layered intrusion, Arctic Russia // Canadian Mineralogist. 1999. V. 37. P. 127–142.
 28. Barton P.B., Toulmin P. The electromotive force – tharnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V. 28. № 5. P. 619–640.
 29. Bierlein F.P., Stein H.J., Coira B., Reynolds P. Timing of gold and crustal evolution of the Paleozoic south central Andes, NW Argentina – implications for the endowment of orogenic belts // Earth Planet. Sci. Lett. 2006. V. 245. P. 702–721.
 30. Cabri L.J., Gaspar O.C., Lastra R., McMahon G. Distribution of gold in tin-rich samples from the Corvo orebody, Portugal // Canadian Mineralogist. 1998. V. 36. P. 1347–1360.
 31. Cepedal A., Martin-Izard A., Reguilón R. et al. Origin and evolution of the calcic and magnesian skarns hosting the El Valle-Boinás copper-gold deposit, Asturias (Spain) // J. Geochem. Explor. 2000. V. 71. № 2. P. 119–151.
 32. Choi S.-G., Ryu I.-C., Pak S.J. et al. Cretaceous epithermal gold-silver mineralization and geodynamic environment, Korea // Ore Geology Reviews. 2005. V. 26. P. 115–135.
 33. Choi S.-G., Youm S.-J. Compositional variation of arsenopyrite and fluid evolution at the Ulsan deposit, Southeastern Korea: A low-sulfidation porphyry system // Canadian Mineralogist. 2000. V. 38. № 3. P. 567–583.
 34. Cook N.J., Chrysosoulis S.L. Concentrations of “invisible gold” in the common sulfides // Canadian Mineralogist. 1990. V. 28. № 1. P. 1–16.
 35. Czamanske G.K. The FeS content of sphalerite along the chalcopyrite–pyrite–bornite sulfur fugacity buffer // Econ. Geol. 1974. V. 69. № 8. P. 1328–1334.
 36. Dekov V.M., Savelli C. Hydrothermal activity in the SE Tyrrhenian Sea: an overview of 30 years of research // Marine Geol. 2004. V. 204. P. 161–185.
 37. Fleet M., Mumin A.H. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 182–193.
 38. Fuertes-Fuente M., Martin-Izard A., Nieto J.G. et al. Preliminary mineralogical and petrological study of the Ortosa Au-Bi-Te ore deposit: A reduced gold skarn in the northern part of the Rio Narcea Gold Belt, Asturias, Spain // J. Geochem. Explor. 2000. V. 71. № 2. P. 177–190.
 39. Hannington M.D., Santaguida F., Kjarsgaard I.M., Cathles L.M. Regional-scale hydrothermal alteration in the Central Blake River Group, western Abitibi subprovince, Canada: Implications for VMS prospectivity // Mineralium Deposita. 2003. V. 38. № 4. P. 393–422.
 40. Healy R.E., Petruk W. Petrology of Au-Ag-Hg alloy and “invisible” gold in the Trout Lake massive sulfide deposit, Flin Flon, Manitoba // Canadian Mineralogist. 1990. V. 28. № 2. P. 189–206.
 41. Koski R., Shanks W.C.III, Bohrsen W.A., Oskarson R.L. The composition of massive sulfide deposits from the sediment-covered floor of Escabana Trough, Gorda Ridge: Implications for depositional processes // Canadian Mineralogist. 1988. V. 26. № 3. P. 655–673.
 42. Kretschmar U., Scott S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // Canadian Mineralogist. 1976. V. 14. № 3. P. 364–386.
 43. Leblanc M., Gervilla F., Jedwab J. Noble metals segregation and fractionation in magmatic ores from Ronda and Beni Bousera Iherzolite massifs (Spain, Morocco) // Mineral. Petrol. 1990. V. 42. № 1–4. P. 233–248.
 44. Leistel J.M., Marcoux E., Daschamps Y., Joubert M. Antithetic behaviour of gold in the volcanogenic

- massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt // *Mineralium Deposita*. 1998. V. 33. P. 82–97.
45. *Martin-Izard A., Paniagua A., García-Iglesias J. et al.* The Carlés copper-gold-molybdenum skarn (Asturias, Spain): geometry, mineral associations and metasomatic evolution // *J. Geochem. Explor.* 2000. V. 71. 153–175.
 46. *Oen I.S.* A peculiar type of Cr-Ni-mineralization; cordierite-chromite-niccolite ores of Málaga, Spain, and their possible origin by liquid unmixing // *Econ. Geol.* 1973. V. 68. № 6. P. 831–842.
 47. *Petersen S., Herzig P.M., Schwarz-Schampera U. et al.* Hydrothermal precipitates associated with bimodal volcanism in the central Bransfield Strait, Antarctica // *Mineralium Deposita*. 2004. V. 39. P. 358–379.
 48. *Rombach C.S., Newberry R.J.* Shotgun deposit: granite porphyry-hosted gold-arsenic mineralization in southwestern Alaska, USA // *Mineral. Depos.* 2001. V. 36. № 6. P. 607–621.
 49. *Serranti S., Ferrini V., Masi U., Cabri L.J.* Trace-element distribution in cassiterite and sulfides from rubané and massive ores of the Corvo deposit, Portugal // *Canadian Mineralogist*. 2002. V. 40. P. 815–835.
 50. *Sharp Z.D., Essene E.J., Kelly W.C.* A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: Pressure considerations and applications to natural assemblages // *Canadian Mineralogist*. 1985. V. 23. № 4. P. 517–534.
 51. *Shikazono N.* A comparison of temperatures estimated from the electrum–sphalerite–pyrite–argentite assemblage and filling temperatures of fluid inclusions from epithermal Au-Ag vein -type deposits in Japan // *Econ. Geol.* 1985. V. 80. № 5. P. 1415–1424.
 52. *Spry P.G., Scott S.D.* Zincian spinel and staurolite in the Appalachians and Scandinavian Caledonides // *Canadian Mineralogist*. 1986. V. 24. № 1. P. 147–163.
 53. *Sundblad K., Zachrisson E., Smeds S.-A. et al.* Sphalerite geobarometry and arsenopyrite geothermometry applied to metamorphosed sulfide ores in the Swedish Caledonides // *Econ. Geol.* 1984. V. 79. № 7. P. 1660–1668.
 54. *Von Damm K.L., Lilley M.D., Shanks W.C. III et al.* Extraordinary phase separation and southern East Pacific Rise // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2003. V. 206. № 3–4. P. 365–378.

Рецензент В.В. Масленников

Application of mineral composition for assessment of physical-chemical conditions of massive sulfide ores formation in the Urals

V. P. Moloshag

Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS

The results of massive sulfide ores investigation in Gai, III International, 50 Let Otyabrya, Karabash, Degtyarsk, Safyanovka, Uzelga deposits are cited. A special attention is given to mineral composition, which are the base of arsenopyrite, electrum-sphalerite and pyrite-pyrrhotite thermometers. Published data of gold and massive sulfide deposits and mineral composition of the modern submarine hydrothermal sulfide mounts are compared with obtained results. The mineral assemblages containing arsenopyrite, which is formed in a wide range of temperature and sulfur fugacity and concentrates admixtures of precious metals, were the objects of special attention. According to the thermometrical data a bornite facies is corresponded to 150–300°C and $10^{-9.0}$ – $10^{-13.0}$ atm of sulfur fugacity; chalcopyrite facies – 180–500°C and $10^{-7.0}$ – $10^{-14.0}$ atm of sulfur fugacity and pyrrhotite facies – 250–640°C and $10^{-1.4}$ – $10^{-12.7}$ atm of sulfur fugacity.

Key words: *mineral association, mineralogical thermometry, sulphur fugacity, native gold, arsenopyrite, pyrrhotite, zinciferous spinel.*