

УДК 553.462.43

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ И СЕРЫ В АПАТИТАХ МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА (НОВЫЕ ДАННЫЕ)

В.В. Холоднов¹, И.Б. Серавкин², А.М. Косарев², Е.В. Коновалова¹, Е.С. Шагалов¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург; holodnov@igg.uran.ru

²Институт геологии УНЦ РАН, г. Уфа; seravkin@ufaras.ru, amkosarev@mail.ru

DISTRIBUTION OF HALOGENS AND SULFUR IN APATITES FROM PORPHYRY COPPER DEPOSITS OF THE SOUTH URALS: NEW DATA

V.V. Kholodnov¹, I.B. Seravkin², A.M. Kosarev², E.V. Konovalova¹, E.S. Shagalov¹

¹Institute of Geology and Geochemistry UB RAS; holodnov@igg.uran.ru

²Institute of Geology USC RAS; seravkin@ufaras.ru, amkosarev@mail.ru

Рассмотрены новые данные о распределении галогенов и серы в апатитах диоритовых интрузивов Вознесенского и Еленовского месторождений и Кутуевского рудопроявления медно-порфирового типа. В апатитах изученных объектов установлены повышенные содержания хлора и серы, характеризующие флюидный режим медно-порфировых рудно-магматических систем и проявление жидкостной несмесимости в составе рудообразующих флюидов. Эти данные подтверждают возможность использования концентраций галогенов и сульфатной серы в апатитах для обоснования перспективности интрузий повышенной основности на связь с ними медно-порфирового оруденения.

Илл. 3. Табл. 1. Библ. 23.

Ключевые слова: медно-порфировое оруденение, диориты, апатит, хлор, фтор, сера, Южный Урал.

New data on distribution of halogens and sulfur in apatites from diorite intrusives of the Voznesenskoe and Elenovskoe porphyry copper deposits, as well as Kutuevskoe ore occurrence, are presented. Apatites of these objects contain the higher Cl and S contents, which characterizes the fluid regime of porphyry copper ore-magmatic systems and liquid immiscibility in ore-forming fluids. These data confirm the possible using of halogens and sulphate sulfur in apatites for substantiation of prospects of more mafic intrusions for finding of porphyry copper deposit.

Figures 3. Table 1. References 23.

Key words: porphyry copper mineralization, diorites, apatite, chlorine, fluorine, sulfur, South Urals.

Введение

Медно-порфировые месторождения и рудопроявления на Урале разнообразны по составу и геодинамической позиции. Наиболее представительны они на Южном Урале, где ярко подчёркивают общую металлогеническую зональность его Восточной провинции, от Сакмарской зоны и Главного Уральского разлома на западе до Валерьяновской

зоны на востоке. В этом направлении, в целом, омолаживается возраст оруденения и продуктивных интрузивов, меняется их состав – от габбродиоритового к диоритовому и гранодиоритовому, меняется и состав оруденения – от медного и золото-медного к молибден-медному. Эти изменения связаны со сменной островодужных обстановок (D_{1-3}) – раннеколлизийными рифтогенными (C_1) и коллизийными (C_{1-3}) — см. таблицу (Серавкин и др., 2011).

Таблица

Предварительная систематика и характеристика медно-порфировых месторождений и рудопроявлений Южного Урала и Мугоджар

Table

Preliminary systematics and characteristics of porphyry copper deposits and occurrences of the South Urals and Mugodzhary

№№	Названия месторождений и рудопроявлений	Геодинамические обстановки	Металлогенический тип	Состав интрузивных пород**		Геологический возраст	Абсолютный возраст, млн. л.	Cu/Mo	
				Комплекс (серия интрузивных пород)	Продуктивные интрузивы				
1	Медногорское	Островодужные	Cu-Au	Ga-Dr	DrP	D ₂		600	
2	Вознесенское		Au-Cu	Dr-plGr	plGr	D ₁	412 ± 3	250	
3	Салаватское		Cu (Au-Cu)	GaDrP	qDr-DrP	D ₂		600–2500	
4	Цэсовское		Cu	(Ga-GaDr-Dr)	Ga Dr	D ₁			
6	Юбилейное (Шекарабулак)		Cu-Au	plGrP	qpl AdamP	D ₂		500	
7	Верхнеуральское		Cu-Mo	(Ga-Mon-Sn)	Gr Dr	D ₃ -C ₁	362 341 ± 1	15	
10	Еленовское		Mo-Au-Cu	(Dr-GrDr-plGr)	Dr-qDr-GrDr-plGr	D ₂ , D ₃		12; 122–149	
11	Биргильдинское		Mo-Au-Cu	GaDrP-DrP	DrP-qDr	D ₃ -C ₁	321 ± 4	17–59 150	
12	Томинское		Cu	(Dr-qDr-AnP-DrP-SnDr)	qDr	D ₃ -C ₁	315 ± 10		
13	Березняковское		Pb-Zn-Cu-Au	(GaDr-Dr-qDr)	qAnP, qDrP	D ₃ -C ₁	290 ± 26		
14	Зеленодольское		Mo-Au-Cu	(GaDrP-DrP)	DrP, qDrP	D ₃ -C ₁		220	
15	Тарутинское		Рифтогенная раннеколлизионная	Au-Mo-Cu	(DrP-plGrDrP-AdamP)	qDrP	C ₁	294 ± 40 323 ± 45	250
16	Михеевское и Ново-Николаевское			Mo-Cu	(DrP-plGrDrP-AdamP)	Dr-GrDr	C ₁		160–210, 125,71
17	Баталинское		Коллизионная, в вулканоплутонических поясах	Au-Mo-Cu	(Dr-qDr-GrDrP)	GrDrP	C _{2,3}		150, 500
18	Тарановское (Варваринское)	Cu-Au		Dr-GrDr	Dr	C ₁ (?)			
19	Спиридоновское	Mo-Cu		Dr-GrDr	GrDr	D ₁ (?) C ₂ (?)		11–55	
21	Бенкалинское	Au-Mo-Cu		Ga-GrDr; (Dr-qDr-GrDr-Gr-GrDrP-GrP)	qDrP-qplGrDr	C _{2,3}		36,72, 167	
24	Жалтыркольское	Mo-Au-Cu		(qMonDr-GrDr-qMonDrP-GrDrP)	DrP-GrDrP	C _{2,3}	300 ± 11	200	

Примечание. Ga – габбро, GaDr – габбродиорит, Dr – диорит, GrDr – гранодиорит, An – андезит, Gr – гранит, Mon – монзонит, MonDr – монцодиорит, SnDr – сиенитодиорит, Sn – сиенит, Adam – адамеллит; q – кварцевый, pl – плагиоклазовый, P – порфирит, порфир (употребляются вместе с типом пород, например: qplGrDrP – кварц-плагиоклазовый гранодиорит-порфир).

Note. Ga – gabbro, GaDr – gabbrodiorite, Dr – diorite, GrDr – granodiorite, An – andesite, Gr – granite, Mon – monzonite, MonDr – monzodiorite, SnDr – sienitodiorite, Sn – syenite, Adam – adamellite; q – quartz, pl – plagioclase, P – porphyrite (e.g., qplGrDrP – quartz-plagioclase-porphyrific granodiorite).

В статье рассматриваются новые данные по трём объектам: Вознесенскому месторождению, Кутуевскому рудопроявлению и Еленовскому месторождению. Первые два из них приурочены к зоне Главного Уральского разлома в северном замыкании Магнитогорского мегасинклинория, Еленовское месторождение расположено в Восточно-Уральском поднятии, в Оренбургской области.

Целью данной статьи является подтверждение на примере новых объектов данных о том, что интрузивы, специализированные на Cu-порфировое оруденение, практически всегда выделяются повышенными содержаниями в апатитах Si и часто – повышенным содержанием серы. Особую задачу представляет собой попытка через особенности распределения галогенов и серы в апатитах медно-порфировых месторождений выявить признаки ранней гетерогенизации комплексных рудообразующих хлоридно-сульфатных флюидов. Как свидетельствуют экспериментальные данные, порфировые рудно-магматические системы могут одновременно генерировать флюиды (с участием процессов их гетерогенизации), характеризующиеся различной металлогенической специализацией. Поэтому при участии таких флюидов могут одновременно формироваться как магматогенные медно-порфировые, так и ассоциирующие с ними золоторудные эпitherмальные месторождения.

Геологическая позиция исследованных объектов

Вознесенское месторождение приурочено к одноименному массиву диоритов и кварцевых диоритов, прорванных плагиогранитами, представляющими позднюю фазу массива. По последним данным (Косарев и др., 2014) возраст массива по U-Pb методу составляет 412 ± 3 млн. лет, что соответствует D_1 . Петрохимический и микроэлементный состав пород отвечает островодужным условиям их формирования. На это же указывает и вмещающая массив осадочно-вулканогенная базальт-андезитбазальтовая толща ирендыкской свиты (D_1 - D_2 ef).

Пирит-халькопиритовая минерализация преимущественно локализована в плагиогранитах, подверженных серицит-кварцевым изменениям; в метасоматитах спорадически развиты альбитизация и биотитизация (Шишаков и др., 1988). Диориты и кварцевые диориты в экзоконтакте рудоносного штока пропилитизированы. Оруденение Вознесенского месторождения отнесено к Au-Cu геохимическому типу (Грабежев, Белгородский, 1992).

Кутуевское рудопроявление расположено в зоне Главного Уральского разлома (ГУР), в 40 км ЮЮЗ Вознесенского месторождения. Здесь среди отложений ирендыкской свиты (D_1 - D_2 ef) залегает тело серпентинитов, ограниченное с запада и востока разломами. Серпентиниты прорваны дайкообразными интрузивными телами, состав которых варьирует от габбро до диоритов и кварцевых диоритов. Ранее эти тела относились к утыкташскому комплексу, датируемому D_3 или C_1 . Интрузивные тела имеют ССВ простирание и крутое ВЮВ падение. Рудопроявление связано с телом диоритов мощностью до 140 м. Медно-порфировая минерализация занимает его центральную часть и представлена прожилками и вкрапленностью сульфидов – пирита, пирротина и халькопирита. В западном контакте тела диоритов развиты золотосодержащие кварц-карбонатные метасоматиты (близкие к лиственитам), в восточном контакте – также золотосодержащие эпидот-гранатовые скарны с магнетитом, пирротинном, пиритом и халькопиритом. По данным геолого-поисковых работ, возглавляемых Б.Г. Галиуллиным (2001–2003 гг.), содержания полезных компонентов в отдельных интервалах рудной зоны составляют: в медно-порфировых рудах – Cu 0.49–0.63 мас. %, Au до 0.3 г/т, в лиственитоподобных метасоматитах Au 0.1–2.8 г/т, в скарнах – Cu 0.35–0.93 мас. %, Au ~ 0.8 г/т.

В северной, наиболее разведанной части рудопроявления, прогнозные ресурсы Cu по категории P_1 составляют 78.4 тыс. т. По нашим данным (химическим и ICP-MS анализам), продуктивные породы принадлежат к островодужной известково-щелочной серии и близки к диоритам, вмещающим Вознесенское месторождение.

Еленовское месторождение расположено в Еленовско-Кумакской грабен-синклинали, выполненной бимодальным вулканогенным комплексом (D_2), молассой (D_3 f), трахиандезитами, трахиандезитбазальтами, конгломератами и песчаниками (D_3 fm) (Тальнов и др., 1986). Девонские отложения прорваны массивом диорит-гранодиорит-плагиогранитного состава, датируемым D_{2-3} (Смирнова, Черкасов, 1986). Оруденение контролируется апофизой массива, представленной гранодиоритами, кварцевыми диоритами и гранодиорит-порфирами, располагаясь в её экзоконтакте вдоль разрывных нарушений. Присутствует оруденение 2-х типов: богатые кварц-турмалиновые руды с пиритом и халькопиритом ($Cu_{cp} = 2.99$ мас. %) – в основных эффузивах, а бедное прожилково-вкрапленное

Cu-Mo-полиметаллическое оруденение – в гидротермально изменённых эффузивах и, отчасти, в гранитоидах ($Cu_{cp} \approx 0.1\%$, местами до 1.5 мас. %). Объёмы бедных руд значительно превышают объёмы богатых кварц-турмалиновых тел.

Методы исследований

Анализы апатита выполнены на микроанализаторе JXA-5 (аналитик Л.К. Воронина). Поиск апатита в полированных шлифах производился по интенсивности звукового сигнала от рентгеноспектрального излучения атомов фосфора, одновременно с которым анализировались ещё два летучих элемента (Cl и F или Cl и S). Методика измерения концентраций галогенов в апатитах на микроанализаторе JXA-5 опубликована (Холоднов, Бушляков, 2002). Предел обнаружения фтора составляет 0.05 мас. %, а хлора 0.01 мас. %. Содержание серы в апатитах определялось в соответствии с методикой (Коновалова и др., 2013). Предел обнаружения серы в апатитах 0.01–0.02 мас. %. Исследованы диориты Вознесенского месторождения (проба 4-11/1), Еленовского месторождения (проба 13-11/4) и Кутуевского рудопроявления (проба 38-11). Характеристика этих объектов исследования кратко приведена выше и дана ранее (Косарев и др., 2014; и др.).

Соотношение галогенов и серы в апатитах как критерий специализации интрузивных пород на медно-порфировое оруденение

Ранее впервые для Урала по данным изучения состава апатитов и других гидроксилсодержащих минералов (амфибола и биотита) в магматических породах Cu-порфировых и Cu-Mo-порфировых месторождений (Бушляков, Холоднов, 1986; Холоднов, Бушляков, 2002; и др.) была установлена хлоридная специализация формирующих их РМС при наличии в составе магматогенных апатитов и переменных концентраций сульфатной серы. В связи с этим необходимо заметить, что апатит является одним из немногих магматических минералов – концентраторов сульфатной серы, что обусловлено изоморфизмом между анионом $(PO_4)^{3-}$ и компенсирующей его заряд группой анионов $(SO_4)^{2-}$ и $(SiO_4)^{4-}$ по гетеровалентной схеме изоморфизма $S^{6+} + Si^{4+} = 2 P^{5+}$ (Васильева, 1968; Peng et al, 1997; и др.), отвечающей ряду апатит-эллестадит, или по схеме $S^{6+} + Na^+ = P^{5+} + Ca^{2+}$ (Liu, Comodi, 1993). При этом было

установлено, что наиболее высокие содержания сульфатной серы в апатитах, как и фтора, характерны для Cu-Mo-порфировых РМС повышенной калиевой щёлочности. Позднее на более представительном материале также был получен близкий вывод (Грабежев, Воронина, 2012). В апатитах рудоносных гранитоидов медно-порфировых месторождений Америки также довольно постоянно изоморфная примесь S в количестве 0.04–0.06, реже 0.11–0.17 мас. % (Banks, 1983).

Был сделан также вывод, что состав апатита по соотношению Cl-F-S для таких месторождений вполне типоморфен (Холоднов, Бушляков, 2002) и может быть использован для типизации и картирования потенциально продуктивных на данный тип оруденения массивов магматических гранитоидных пород и определения их формационной принадлежности. Гранитоиды, специализированные на Au-Mo-Cu-порфировое оруденение, практически всегда, за редким исключением, выделяются повышенными содержаниями в апатитах Cl (до 0.5–1.0 мас. %) и часто повышенным содержанием сульфатной серы. Повышенное содержание Cl (до 0.3 мас. %) характерно здесь и для гидроксилсодержащих силикатов – амфибола и биотита.

По этим показателям данный тип потенциально продуктивных серий можно уверенно диагностировать при картировании. От гранитоидных серий близкого петрографического состава, включающих диориты, гранодиориты, граносиениты и другие более кислые породы, например, от серий габбро-тоналит-гранодиорит-гранитного (ГТГГ) типа, специализированных уже на Au-кварцевое оруденение жильного типа (Верхисетский, Шарташский, Челябинский, Пластовский массивы и др.), их отличает содержание Cl в апатитах, амфиболах и биотитах. Здесь эти минералы хлор не содержат. При этом в поздних продуктивных членах таких серий в апатитах наблюдаются более высокие начальные содержания сульфатной серы (до 1.0 мас. %) (Коновалова и др., 2013), чем в апатитах медно-порфировых месторождений. Низкая хлороносность – это одна из наиболее значимых фундаментальных флюидно-геохимических характеристик окраинно-континентальных ГТГГ плутонов и связанных с ними поздних продуктивных золотоносных массивов и золото-сульфидно-кварцевых месторождений (Берёзовское, Кочкарское и др. месторождения).

Серии габбро-гранитного типа, развитые в зонах надсубдукционного рифтогенеза и сопровождающиеся крупным скарново-магнетитовым

оруденением, вообще не содержат в апатитах серу, но максимально хлороносны. В апатитах габбро-диоритов и диоритов этих серий содержания Cl возрастают до 2.5 мас. % и более; установлена корреляция масштабов скарново-магнетитового оруденения с количеством Cl в апатитах ранних фаз (в габброидах и диоритах) таких серий. Высокая хлороносность расплавов и определяет, в условиях окислительного режима магнетитовой феррофации, массовую экстракцию Fe магматогенным хлороносным рудообразующим флюидом из богатых железом базитовых и гранитоидных расплавов внутриплитного типа, с формированием крупных скарново-магнетитовых месторождений Магнитогорского рудного поля на Южном Урале, аналогичных месторождений в Тагильской мегазоне Среднего Урала (тагило-кушвинский и ауэрбаховский комплексы). Именно поэтому интенсивность выноса железа из расплавов в результате процессов флюидно-магматического взаимодействия с участием хлора и коррелируется с масштабами магнетитовой минерализации (Холоднов, Бушляков, 2002; и др.).

Новые данные о распределении галогенов и серы в апатитах медно-порфировых месторождений Южного Урала и признаки раннего проявления гетерогенизации рудообразующих хлоридно-сульфатных флюидов

Для порфирового рудообразования установлено гетерофазное состояние рудообразующего флюида. Это выявлено по данным изучения флюидных включений Cu-Mo-порфировых месторождений, связанных как с гранитоидами, так и с щелочными массивами (Боровиков и др., 2015). Рудообразующие флюиды Cu-Mo-порфировых месторождений характеризуются следующими типоморфными особенностями: высоким редокс-потенциалом, отвечающим значениям сульфид-сульфатного равновесия, высокой температурой в диапазоне 700–300 °С, а флюидное давление достигает 200 МПа. Для месторождений, связанных с гранитоидами, состав водно-солевых фракций флюидов определяется преобладанием хлоридов над сульфатами, тогда как для месторождений, связанных с щелочными массивами, характерно уже преобладание сульфатов. Для хлоридных флюидных систем гранитной группы агрегатное состояние флюидов отвечает равновесию высококонцентрированный водно-солевой раствор – газообразная фаза. В сос-

таве последней преобладает уголекислота, азот и H₂S. Для существенно сульфатных флюидов месторождений щелочной группы при сверхкритических параметрах водно-солевой системы, кроме равновесия жидкость-газ, вероятно реализация жидкостной несмесимости (Валяшко, 2009; Валяшко, Урусова, 2010): сильно концентрированный сульфатный раствор – менее концентрированный хлоридный раствор с примесью сульфатов. Для водно-солевых фракций флюидов порфировых рудно-магматических систем (РМС) характерны, в целом, высокие концентрации солей, которые достигают 30–60 мас. % в хлоридных флюидах и до 70 мас. % и более в сульфатных флюидах. Общая концентрация главных рудообразующих металлов (Cu, Fe, Mo) в высококонцентрированных водно-солевых флюидах высока и может превышать первые проценты. Повышенные концентрации Au, As, Sb, Bi, свойственные рудам эпитеpmальных Au-Cu- и Au-Ag-месторождений, обнаруживаются, как правило, в составе газовой фракции. Содержание Au достигает здесь 11 г/т, As 220 г/т, Sb 100 г/т, Bi 40 г/т. Эти физико-химические параметры гетерофазных рудообразующих флюидов медно-молибден – порфировых месторождений подтверждены и экспериментальными исследованиями (Боровиков и др., 2015). На основании этих исследований был сделан вывод, что порфировая РМС может одновременно генерировать флюиды, характеризующиеся различной металлогенической специализацией, при участии которых формируются как магматогенные медно-порфировые, так и ассоциирующие с ними золоторудные эпитеpmальные месторождения. Установлено также, что в высокотемпературных (700 °С) окисленных гетерофазных хлоридных водно-солевых флюидах в интервале давлений 117–109 МПа происходит интенсивное фракционирование рудных металлов между водно-солевой и газовой фазами. Водно-солевая фаза хлоридной гетерофазной флюидной системы при 700 °С и давлении, близком к критическому, обладает самыми высокими содержаниями рудообразующих элементов. Понижение давления приводит к радикальному перераспределению As, Sb, Bi, Te, Au в пользу газообразной фазы. В частности, коэффициенты распределения ($C_{\text{раствор}}/C_{\text{газ}}$) меняются для Au от 3200 до 0.33. Это приводит к существенному обогащению газообразной фазы этими элементами. Сделан также вывод, что при резком спаде давления на субвулканическом уровне возможна генерация газообразных металлоносных флюидов,

содержащих повышенные концентрации As, Sb, Bi, Te и Au. Такие газообразные флюиды и принимают участие в формировании эпitherмальной золото-рудной минерализации на периферии Cu-Мо порфировых РМС.

В последнее время были получены новые данные о распределении галогенов и серы в апатитах ряда Cu-порфировых и Cu-Мо-порфировых месторождений и рудопроявлений Южного Урала (образцы А.М. Косарева), которые своим составом отражают и признаки раннего проявления гетерогенизации (жидкостной несмесимости) высокотемпературных (сверхкритических) хлоридно-сульфатных флюидов.

Данные свидетельствуют, что на всех диаграммах в распределении Cl и F в апатитах чётко прорисовывается единый для всех трёх проб общий (или главный) тренд – с прямой корреляцией между содержаниями галогенов (рис. 1). Особенно это характерно для наиболее богатых Cl (0.40–0.80 мас. %) апатитов из диорита Вознесенского месторождения (см. рис. 1а, проба 4-11/1). Здесь этот тренд отражает последовательность кристаллизации: от апатита с более низкими содержаниями Cl и F к апатиту с более высокими содержаниями галогенов, при выдержанном Cl / F отношении – около 0.30 (тренд прямых связей). Тренд характеризует не только вектор кристаллизации всех исследованных здесь генераций апатита, но и отражает последовательное накопление галогенов (Cl и F) в составе первичного магматогенного флюида. При этом, исходя из характера соотношений Cl и F в апатитах этой пробы, можно сделать заключение и о том, что кристаллизация апатита здесь происходила в относительно равновесных физико-химических условиях, т.е. в закрытой для летучих магматической камере (на этом этапе её эволюции). Это обычно сопровождается накоплением галогенов в межзерновом сверхкритическом флюиде, без выноса Cl с субсолидусными газовыми эманациями.

Прямопропорциональная связь между содержаниями Cl и F в апатитах, подобная апатитам из габбро-диоритов Вознесенского массива, характерна и для ряда других ранее исследованных магматических пород медно-порфировых месторождений Урала (Холоднов, Бушляков, 2002, 2003). Такой тип соотношений, например, характеризует диоритовые порфириты Таругинского скарново-медно-порфирового месторождения Новониколаевско-Таругинской рудоносной зоны в восточной части Южного Урала, но при существенно более высоком

Cl/F отношении, равном 0.90 (рис. 2а). В габбро-диоритах Михеевского месторождения тренд имеет место при отношении Cl/F = 0.20; затем здесь проявляется этап с накоплением Cl в расплавах более кремнекислого состава, соответствующих породам состава диорит – диоритовый порфирит с отношением Cl/F = 0.80 в апатитах (см. рис. 2б). Для Карасакского месторождения Магнитогорской зоны данный тип распределения галогенов проявляется при отношении Cl/F ≈ 0.30 (см. рис. 2в).

На Верхнеуральском месторождении от монцогаббро (с близкими к диориту Вознесенского месторождения содержаниями в апатитах Cl 0.4–0.7 и F 1.6–3.0 мас. % при Cl/F = 0.30) к более кремнекислым породам – сиенитам и рудоносным гранодиорит-порфирам – происходит существенный рост в апатитах содержания Cl до 1.0 мас. % на фоне спада содержания F до 1.5–1.0 мас. % и ростом отношения Cl/F до 0.70 (рис. 3). В дальнейшем, при кристаллизации флюидонасыщенного рудоносного гранодиоритового расплава, в самых поздних апатитах концентрации Cl существенно снижались, с появлением обратно пропорционального тренда между содержаниями Cl и F. Это указывает уже на вынос из расплава части хлора в виде газовых эманаций.

Апатиты в габбро-диорите Вознесенского месторождения не содержат сульфатной серы, изоморфной с фосфором (см. рис. 1б). Это связано с режимом кислорода (Peng et al., 1997), его низким потенциалом, что определяет преобладание во флюиде и расплаве диорита менее окисленных её форм (H₂S и др.), которые структурой апатита не фиксируются. Вместе с тем, апатиты в плагиогранитах этого месторождения сульфатную серу содержат, хотя и в небольших концентрациях до 0.04–0.06 мас. % (Грабежев, Воронина, 2012). Такая особенность в распределении S важна, т.к. на этом месторождении прожилково-вкрапленная сульфидная минерализация развита в северо-восточном эндоконтакте массива приурочена в основном к дайкам плагиогранит-порфиров, прорывающих диориты.

В диорите Еленовского месторождения (проба 13-11/4) состав апатитов характеризуется, в целом, более низкими содержаниями Cl 0.10–0.50 мас. % при более высоких содержаниях F 2.5–3.5 мас. % (см. рис. 1в). Кроме того, здесь, наряду с прямо пропорциональным трендом в распределении галогенов (центральное поле составов с содержаниями Cl 0.20–0.40 мас. %), появляются генерации (популяции) апатита как с более высокими содер-

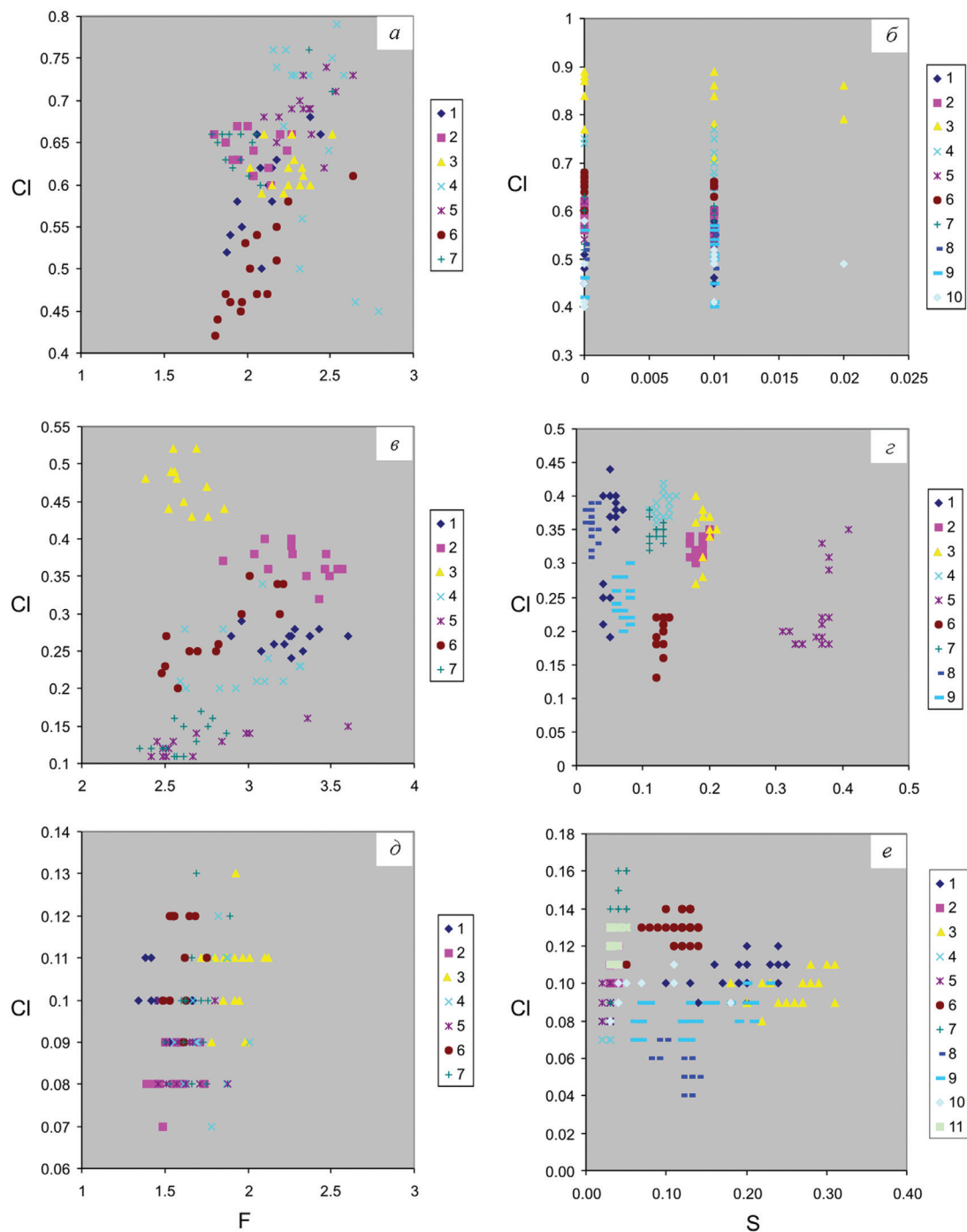


Рис. 1. Распределение содержаний Cl, F и S (мас. %) в апатитах Cu-порфировых месторождений и рудопроявлений Южного Урала (наши данные; образцы А.М. Косарева). а-б – обр. 4-11/1, габбро-диорит, Вознесенское месторождение; в-г – обр. 13-11/4, диорит, Еленовское рудопроявление; д-е – обр. 38-11, диорит, Кутуевское рудопроявление. Обозначения от 1 до 11 – номера анализированных зёрен апатита.

Fig. 1. Distribution of Cl, F and S (wt. %) contents in apatites of porphyry copper deposits and occurrences of the South Urals (our data; samples of A.M. Kosarev).

а-б – gabbrodiorite, Voznesenskoe deposit; в-г – diorite, Elenovskoe deposit; д-е – diorite, Kutuevskoye occurrence. 1-11 – numbers of apatite grains analyzed.

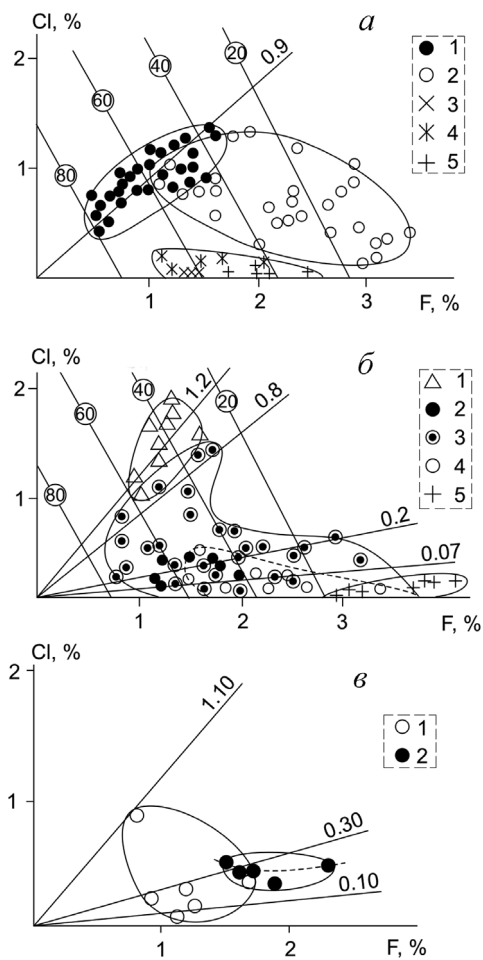


Рис. 2. Содержания Cl и F (мас. %) в апатитах месторождений Тарутинское, Михеевское и Караксакское.

а – Тарутинское (1 – диоритовые порфиры, 2 – гранодиориты, 3-5 – метасоматиты по гранодиоритам, плагиогранитам и гранит-порфирам); б – Михеевское (1 – Варненский массив, 2 – габбро-диориты месторождения, 3 – диориты и диоритовые порфиры, 4 – кварцевые диориты, 5 – адамеллит-порфиры месторождения); в – Караксакское (1 – диоритовый порфирит, 2 – кварцевый диорит).

Fig. 2. Cl and F contents (wt. %) in apatites.

а – Taruta deposit (1 – porphyry diorites, 2 – granodiorites, 3-5 – metasomatites after granodiorites, plagiogranites and porphyry granites); б – Mikheevskoye deposit (1 – Varna pluton, 2 – gabbro-diorites of the deposit, 3 – porphyry diorites and diorites, 4 – quartz diorites, 5 – porphyry adamellites); в – Karaksakskoye deposit (1 – porphyry diorites, 2 – quartz diorites).

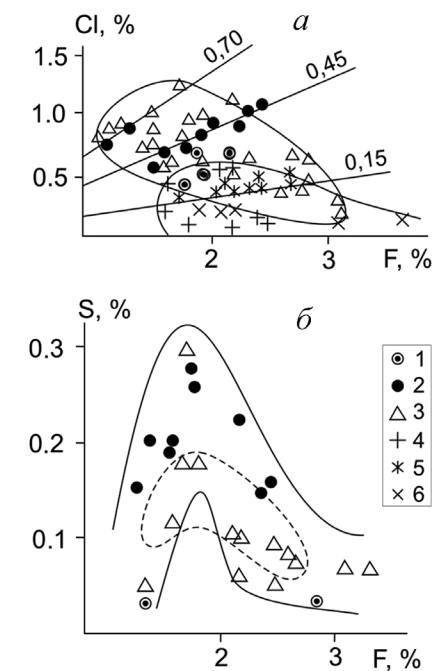


Рис. 3. Соотношение содержаний Cl, S и F (мас. %) в апатитах Верхнеуральского месторождения.

1 – монзогаббро, 2 – кварцевый сиенит; 3 – гранодиорит-порфир; 4-6 – метасоматиты; штриховой линией на рис. 3б показано поле апатитов в карбонат-серцит-кварцевых метасоматитах.

Fig. 3. Correlation of Cl, S and F contents in apatites of the Verkhneuralskoye deposit.

1 – monzogabbro, 2 – quartz syenite, 3 – porphyry granodiorite, 4-6 – metasomatites.

Dotted line in Fig. 3b shows the field of apatites in carbonate-sericite-quartz metasomatites.

жаниями Cl (0.40–0.50 мас. %) – при пониженном содержании F, так и апатиты с низким содержанием Cl (0.10–0.15 мас. %) – на фоне значительных вариаций фтора (2.5–3.5 мас. %). Эти разные популяции апатита отличаются и Cl/F отношением, в центральном поле это отношение около 0.10, у апатитов, обогащённых хлором, оно возрастает до 0.20, а у бедных хлором низкое – около 0.05. Апатиты (см. на рис. 1 точки анализов № 2 и 3) с самыми высокими содержаниями Cl (0.35–0.52 мас. %) выделяются обратно пропорциональной связью между содержаниями Cl и F. Эта популяция апатитов характеризует как максимальный уровень накопления Cl в расплаве и сверхкритическом флюиде (0.52 мас. % в апатите), так и последующий процесс кристаллизации, который происходил на этом этапе при возможной разгерметизации магматической камеры, с выносом части хлора из кристаллизующегося диоритового расплава. Вторая центральная популяция апатитов (точки анализов № 1, 6, 4 и 2) формировалась в условиях, когда магматическая система была закрытой, что и характеризует накопление галогенов в апатитах при постоянном Cl/F отношении, близком к 0.10. Прямопропорциональный тренд соотношений Cl и F на этом этапе кристаллизации апатитов близок тренду апатита из диорита Вознесенского месторождения. Третью группу (популяцию) апатитов составляют зёрна № 5 и 7. Этот апатит беден хлором (0.10–0.15 мас. %), но также имеет прямопропорциональный тренд в распределении галогенов с Cl/F отношением 0.05. Это самый поздний низкотемпературный парагенезис зёрен апатита, который также кристаллизовался в условиях, когда магматическая система стала вновь герметически закрытой для летучих. По-видимому, этот этап от предшествующего также разделяла разгерметизация камеры с выносом не только Cl, но и F. В целом, по составу всех исследованных апатитов можно оценить общую потерю Cl в процессе кристаллизации данной породы, связанную с несколькими этапами разгерметизации магматической камеры: в составе апатита характерен спад содержаний от 0.57 мас. % до 0.10 мас. %.

Такое заметное различие в составах апатита по соотношениям Cl и F в данной пробе диорита может рассматриваться как признак самого раннего проявления жидкостной несмесимости в составе сверхкритического хлоридно-сульфатного флюида с образованием разных фракций (фаз) флюида: от более богатых хлором, через промежуточные – к низкохлористым.

Общую резко неравновесную физико-химическую обстановку характеризует и распределение сульфатной серы в апатитах диорита Еленовского месторождения (см. рис. 1г). Содержание серы в апатитах этой пробы меняется в широком диапазоне от 0.01–0.02 до 0.40 мас. %; это свидетельствует о том, что содержание сульфатной S в апатитах этой пробы обнаруживает ряд чётко выраженных дискретных уровней на фоне одних и тех же содержаний хлора. Эти дискретные уровни следующие: около 0.05; 0.12–0.15; 0.20 и 0.30–0.40 мас. % S. При этом общий рост содержаний сульфатной S в апатитах происходит параллельно с ростом содержаний F (apatиты центральной популяции по содержаниям Cl). По величине отношений Cl/S эти дискретные популяции апатита различаются. Одна часть из них выделяется высокими значениями этого отношения; так, зерно апатита № 8 имеет Cl/S = 20:1, зерно № 1 – 6:1. В других зёрнах (№ 9, 7, 4) отношение снижается до 3:1, а в зёрнах № 2, 3 и 6 до (1–2):1, а одно из зёрен (№ 5) уже характеризуется заметным преобладанием S над хлором.

Такое различие в составах апатита по соотношениям Cl и S в данной пробе может рассматриваться как признак раннего проявления жидкостной несмесимости в составах сверхкритических (субликвидусных) хлоридно-сульфатных флюидов: с образованием фракции флюида, богатой Cl, но бедной F и сульфатной S, а также фракции, обогащённой сульфатной S и F – при более низком содержании Cl. Это наиболее характерно для тех случаев, когда кристаллизация расплавов происходит в условиях резко неравновесной физико-химической обстановки.

Гетерогенизация (жидкостная несмесимость) таких хлоридно-сульфатных флюидов проявляется на фоне фракционно-кристаллизационной дифференциации расплава, когда соотношения галогенов в апатитах связаны между собой, а иногда и с S: в одних случаях – прямопропорциональной, в других – обратнопропорциональной зависимостями. Первый тип зависимости характеризуют условия кристаллизации в герметически закрытых (для летучих) камерах, а второй – в процессе их разгерметизации, с падением внешнего и флюидного давления, снижением температуры и, соответственно, с выносом летучих, в частности Cl, за пределы магматических камер. Кратковременные этапы равновесной кристаллизации (прямопропорциональные тренды в распределении галогенов) чередуются с резко неравновесными условиями, которые усиливают гетерогенизацию флюидов и вынос летучих

за пределы интрузий. Существует понятие мозаичного равновесия, предложенного Д.С. Коржинским (1959), которое может устанавливаться в неравновесной системе на достаточно малых участках. Особенно это характерно для малоглубинных систем. Здесь отклонения от равновесия могут быть очень резкими, а процессы минералообразования протекают на фоне быстрого изменения физико-химической обстановки (Рафальский, 1993). В данном случае подобное мозаичное равновесие может характеризовать наличие трендов равновесной кристаллизации кристаллов апатита – одновременно с проявлением гетерогенизации (жидкостной несмесимости) сверхкритических хлоридно-сульфатных флюидов. Это и фиксирует такой широкий спектр концентраций Cl и S в апатитах диорита Еленовского месторождения. Особенно это заметно в распределении серы: она (относительно хлора) распределяется в расплаве и флюиде более дискретно, с концентрацией её в определённых обособленных участках (или фракциях), возможно, в виде эмульсии сульфатных капель (или даже капель кислоты H_2SO_4). Последние неравномерно распределены в хлороносном флюиде. Иногда в богатых сульфатной серой гранитоидных расплавах образуются совместные минеральные сегрегации апатита и ангидрита (Авдонина, Прибавкин, 2013; и др.). Присутствие ангидрита подтверждает высокие концентрации сульфатной серы в расплаве и характеризует равновесие фаз сульфат-сульфид, зависящее от фугитивности кислорода. На удалении от таких ангидрит-apatитовых образований может одновременно кристаллизоваться апатит, бедный сульфатной серой, отражая гетерогенное состояние флюида в расплаве и меняющееся сульфат-сульфидное равновесие. Как правило, в рудосном расплаве и флюиде содержание наименее окисленных форм S является наиболее высоким, определяя массовую кристаллизацию разнообразных сульфидных минералов и, в целом, формирование самого медно-порфирирового оруденения.

Неравновесное распределение сульфатной S относительно содержания Cl и F имеют и апатиты диорита Кутуевского рудопроявления (см. рис. 1д). Апатиты этого рудопроявления бедны Cl (0.07–0.13 мас. %) и F (1.4–2.1 мас. %). Cl/F отношение здесь также очень низкое – 0.05, со слабо проявленным прямопропорциональным трендом между содержаниями Cl и F. Сера по содержаниям в отдельных зёрнах заметно преобладает над хлором. Наблюдается широкий диапазон её концентраций:

0.04 – 0.30 мас. %. Отношение Cl/S меняется от 3:1 до 0.5:1 и менее. Максимум в содержаниях S отвечает апатитам с содержанием Cl около 0.10 мас. %. Эти апатиты имеют относительно повышенное содержание F.

Эта особенность в распределении S в апатитах здесь также может быть признаком проявления гетерогенизации (жидкостной несмесимости) сверхкритического хлоридно-сульфатного флюида, с фракционированием более богатых сульфатной S и F частей флюида от менее сульфатноносных, более богатых Cl. В целом, в диорите Кутуевского рудопроявления, как и в диорите Еленовского месторождения, более высокое содержание сульфатной серы в апатитах характеризует высокую степень окисления серы в расплаве, что и приводит к более значительному, чем в случае Вознесенского месторождения, изоморфизму между сульфатной серой и фосфором в структуре апатитов этих двух месторождений.

В данном случае апатиты Еленовского месторождения и Кутуевского рудопроявления по уровню концентраций сульфатной серы в апатитах вполне сопоставимы с апатитами Верхнеуральского и Талицкого Cu-Mo-порфирировых месторождений. Ранее был сделан вывод, что содержание S в апатитах медно-порфирировых месторождений возрастает с ростом щёлочности продуктивных пород (Холоднов, Бушляков, 2002; Грабежев, Воронина, 2012). Кроме того, низкое содержание Cl (около 0.10 мас. %) в апатитах Кутуевского рудопроявления при сравнительно высоком содержании в них S характеризует положительные перспективы этого рудопроявления на возможное обнаружение здесь и жильного золото-сульфидно-кварцевого оруденения. В апатитах габбро-тоналит-гранодиорит-гранитных (ГТГГ) серий, продуктивных на данный тип оруденения, содержание Cl не превышает 0.10 мас. %, тогда как содержание SO_3 достигает 1.0 мас. % (Коновалова и др., 2013).

Заключение

Приведённые выше новые данные по соотношениям галогенов и серы в апатитах ряда медно-порфирировых рудосных объектов Южного Урала вновь подтверждают более ранние выводы о том, что апатиты в магматических породах, специализированных на медно-порфирировое оруденение, практически всегда содержат повышенные концентрации хлора (Бушляков, Холоднов, 1986;

Холоднов, Бушляков, 2002; и др.). Как правило, диапазон концентраций Cl в апатитах магматических пород таких месторождений составляет 0.20–1.0 мас. %. Наличие повышенных содержаний Cl в составе апатита (до 0.2–0.3 мас. %), а также и в других гидроксилсодержащих минералах (амфиболе и биотите) имеет важное металлогеническое значение для выделения потенциально-продуктивных комплексов и понимания сути процессов рудоотложения, а также при характеристике состава рудообразующего флюида. Хлор является для данных месторождений главным переносчиком и концентратором Fe и Cu – главных хлорофильных рудоформирующих элементов (в виде разнообразных сульфидов и магнетита) этих месторождений. Вместе с тем, уровень содержаний Cl в апатитах, в отличие от скарново-магнетитовых РМС, не увязывается напрямую со степенью рудоносности медно-порфириновых РМС, на что обратили внимание А.И. Грабежев с соавторами (2011). По-видимому, основная причина отсутствия прямой корреляции между содержанием Cl в апатите и рудоносностью порфириновых систем, скорее всего, определяется тем, что Cl не является основным (единственным) кислотным компонентом медьсодержащих комплексных соединений при порфириновом рудогенезе. Здесь важную роль в рудообразовании играет и S, её различные гидросульфидные, сероводородные и сульфатные соединения, что и определяет одновременную миграцию в составе рудообразующих флюидов, как сульфурофильных элементов, так и хлорофильных (Маракушев, 1979).

Как показано выше, наряду с хлором, апатиты медно-порфириновых месторождений часто содержат в переменном количестве и сульфатную серу. Её концентрации в апатитах конкретных месторождений определяются фугитивностью кислорода. В тех случаях, когда она повышена, относительно более значительное количество сульфатной серы будет находиться в составе апатита. В менее окислительных условиях содержание сульфатной серы в апатитах может снижаться до нулевых значений. Состав магматогенных флюидов в этом случае мог быть более восстановительным – гидросульфидно-сероводородным, при относительно незначительном количестве в его составе сульфатной серы, которая только и может входить в структуру апатита, изоморфно замещая здесь комплексы $(\text{PO}_4)^{3-}$. Примеры таких месторождений на Урале (Гумешевское, Тарутинское и др.) охарактеризованы ранее (Грабежев, Воронина, 2012).

Вместе с тем, очень частое присутствие сульфатной серы в составе акцессорных апатитов магматических пород медно-порфириновых месторождений является важным признаком её магматического источника, а также одним из доказательств магматической природы хлор-сульфид-сульфатных рудообразующих флюидов этих месторождений. Кроме того, наличие одновременно повышенных концентраций Cl и S в составе апатитов медно-порфириновых месторождений свидетельствует о сложном хлоридно-гидросульфид-сульфатном составе рудообразующих флюидов. Соответственно, поэтому в рудообразовании одновременно участвовали не только значительные массы меди и таких сульфурофильных элементов, как золото, но и железа, у которого сродство к хлору является наиболее высоким (Маракушев, 1979).

Экспериментально исследованное поведение рудных элементов в гетерофазных хлоридных и карбонатно-хлоридно-сульфатных окисленных магматических флюидах, особенно при изменении давления, позволяет более детально оценить возможные условия генерации рудообразующих флюидов на различных уровнях формирования Cu-Mo-порфириновых РМС. Снижение давления, как свидетельствуют эксперименты, приводит к перераспределению рудных элементов Cu, Mo, Fe, W, а также Zn, Ag, Sn, Sb в пользу хлоридной фазы, относительно карбонатно-сульфатной фазы, образующейся в процессе гетерогенизации первичного флюида. Этот процесс гетерогенизации флюидов при спаде давления может рассматриваться как вполне возможная модель генерации хлоридных рудообразующих флюидов на Cu-Mo порфириновых магматогенных месторождениях.

Таким образом, концентрации галогенов и серы в гидроксилсодержащих минералах (apatite и др.) являются эффективным индикатором флюидного режима различных типов магматических пород, их металлогенической специализации и потенциальной рудоносности, способствуя разработке новых критериев регионального и локального прогноза различных типов эндогенного оруденения, основанных на поведении галогенов и серы и связанных с ними химическим сродством рудных элементов.

Работа выполнена при частичном финансировании гранта РФФИ 15-05-00576 и проекта УрО РАН № 15-18-5-24.

Литература

- Авдонина И.С., Прибавкин С.В. Магматический ангидрит и апатит в эпидотсодержащих порфирах Среднего Урала // Литосфера. 2013. № 4. С. 62–72.
- Боровиков А.А., Бульбак Т.А., Борисенко А.С., Рагозин А.Л., Палесский С.В. Поведение рудных элементов в окисленных хлоридных и карбонатно-хлоридно-сульфатных гетерофазных флюидах Cu-Mo(Au)-порфировых месторождений (по экспериментальным данным) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 3. С. 557–570.
- Бушляков И.Н., Холоднов В.В. Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов. М.: Наука. 1986. 190 с.
- Валяшко В.М. Гидротермальные равновесия, явления расслаивания и гетерогенизации сверхкритических флюидов // Современные проблемы общей и неорганической химии: сборник трудов 2-ой межд. конф. Москва: Изд-во ИОНХ РАН, 2009. С. 491–500.
- Валяшко В.М., Урусова М.А. Гетерогенизация сверхкритических флюидов и невариантные критические равновесия в тройных смесях с одним летучим (на примере водно-солевых систем) // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. № 2. С. 28–44.
- Васильева З.В. Минералогические особенности и химический состав апатита / Апатиты. М.: Наука, 1968. С. 31–59.
- Грабежьев А.И., Белгородский Е.А. Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений (на примере Урала). Екатеринбург: Наука. Урал. отделение, 1992. 199 с.
- Грабежьев А.И., Воронина Л.К., Чащухина В.А. Фтор и хлор в апатитах медно-скарновых и скарново-медно-порфировых месторождений // Ежегодник-2010. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 158. 2011. С. 91–94.
- Грабежьев А.И., Воронина Л.К. Сера в апатите из пород медно-порфировых систем Урала // Ежегодник-2011. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 159. 2012. С. 68–70.
- Коновалова Е.В., Холоднов В.В., Прибавкин С.В., Замятин Д.А. Элементы-минерализаторы (сера и галогены) в апатитах Шарташского гранитного массива и Берёзовского золоторудного месторождения // Литосфера. 2013. № 6. С. 65–72.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 383–386.
- Косарев А.М., Пучков В.Н., Ронкин Ю.Л., Серавкин И.Б., Холоднов В.В., Грабежьев А.И. Новые данные о возрасте и геодинамической позиции медно-порфировых проявлений зоны Главного Уральского Разлома на Южном Урале // ДАН. 2014. Т. 459. № 1. С. 62–66.
- Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. 263 с.
- Рафальский Р.П. Взаимодействие раствор–порода в гидротермальных условиях М.: Наука, 1993. 238 с.
- Серавкин И.Б., Минибаева К.Р., Родичева З.И. Меднопорфировое оруденение Южного Урала (обзор) // Геологический сборник № 9 ИГ УНЦ РАН. Уфа: ДизайнПолиграфСервис. 2011. С. 186–200.
- Смирнова И.А., Черкасов В.Л. Структурно-формационное районирование и краткий обзор эндогенной металлогении Оренбургского Урала // Металлогения Южного Урала. Уфа: БФАН СССР, 1986. С. 38–46.
- Тальнов Е.С., Кригер М.А., Рихтер Я.А., Карпов А.М. Геология и медно-порфировая минерализация Еленовского рудного района (Южный Урал) // Металлогения Южного Урала. Уфа: БФАН СССР, 1986. С. 71–78.
- Холоднов В.В., Бушляков И.Н. Галогены в эндогенном рудообразовании. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 390 с.
- Холоднов В.В., Бушляков И.Н. Галогены – критерии рудоносности гранитоидов на медно-порфировое оруденение: Новониколаевско-Тарутинская рудоносная зона // Ежегодник-2002. Тр. ИГГ УрО РАН. Екатеринбург, 2003. С. 240–245.
- Шишаков В.Б., Сергеев Н.Е., Сурин С.В. Вознесенское медно-порфировое месторождение на Южном Урале // Геология рудн. месторожд. 1988. № 2. С. 85–90.
- Banks N.G. Sulfur and copper in magma and rocks: Ray porphyry copper deposit, Pinal County, Arizona // Advance in geology of the porphyry copper deposits. Tucson. Arizona. 1983. P. 227–257.
- Liu Y., Comodi P. Some aspects of the crystal-chemistry of apatites // Min. Mag. 1993. V. 57. P. 709–719.
- Peng G., Luhr J.F., McGee J.J. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite // Amer. Min. 1997. V. 82. P. 1210–1224.

Поступила в редакцию 21 марта 2016 г.