

УДК 553.43 : (550.42 + 553.2) (477)

О.В. Ємець, М.В. Жикаляк, П.Ф. Решетарський**ЕТАПИ ФОРМУВАННЯ СТРАТИФОРМНИХ РУДОПРОЯВІВ
МІДІ ТИПУ "RED-BED" У ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОМУ ДОНБАСІ:
РЕЗУЛЬТАТИ ГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
І ПРОЦЕСИ РУДОУТВОРЕННЯ. Ч. 2**

Досліджено геохімію елементів сіроколірних горизонтів картамишської світи Бахмутського трого. Безрудні аргіліти та пісковики збагачені на Co, Ni і W та збіднені на В, Са, La, Lu, Rb і Tl порівняно з відповідними кларками. В процесі рудоутворення сірі перевірки були збагачені на Ag, As, Bi, Ca, Cd, Cu, Hg, Mg, Mn, Mo, Pb, Re, S, Te, U і Zn та збіднені на W. Встановлено, що зруденіння формувалось у три етапи: біогенного піритоутворення (формування мінералізації глобулярного піриту в процесі бактеріального сульфат-відновлення на стадії раннього діагенезу осаду), стратиформного рудоутворення (надходження вздовж розломних зон глибинних металосносних рудоутворювальних розчинів у сіроколірні горизонти, формування рудних тіл з їх змішуванням з підземними водами метеорного походження сіроколірних перевірок) та гіпергенного збагачення (перевідкладення Cu на фронті окиснення рудних тіл).

Вступ. Стаття є другою частиною праці, опублікованої у попередньому номері "Мінералогічного журналу" [5]. В ній викладено результати дослідження геохімії елементів рудоносних сіроколірних горизонтів картамишської світи, а також проведено інтерпретацію умов рудоутворення.

Спроби вивчення геохімії елементів сіроколірних рудоносних перевірок картамишської світи були здійснені у праці [9], однак автори керувались результатами напівкількісного рентгеноспектрального аналізу неширокого спектра елементів. Окрім того, вони вивчали геохімію стосовно літологічних різновидів порід, а не рудоутворювальних процесів, що не дозволяє використовувати результати цієї роботи з точки зору стратиформного рудоутворення.

Утворення ж стратиформних мідних руд, як вже викладено у праці [5], більшість дослідників пов'язувала з літо- чи діагенезом осадових порід. У цій праці показано, що рудоутворення було складним, мультиетапним. При

цьому накопичення металів пов'язується з ендегенними флюїдами. Подальші пошукові роботи та дослідження стратиформних мідних руд можуть привести до відкриття родовищ міді у Північно-Західному Донбасі, а також дозволять більш конкретно визначити генезис стратиформного мідного зруденіння картамишської світи.

Методика дослідження. Зразки сірих порід картамишської світи зі свердловин та відслонень з рудних та безрудних ділянок (рис. 1) були проаналізовані за допомогою методу *ICP-MS*, атомно-адсорбційного аналізу (*ASA*) (Університет науки і технологій, м. Краків, Польща) (6 проб), *TD-MS* і *FM-MS* (*ACTLABS*, м. Онтаріо, Канада) (15 проб) на вміст 65 елементів (табл. 1). Вміст сірки й органічного вуглецю визначали з допомогою аналізатора *LECO* (Інститут мінералогії при Університеті ім. В. Гете, м. Франкфурт-на-Майні, Німеччина).

Серед проаналізованих проб представлені конгломерати, пісковики, алевроліти, аргіліти та чорні сланці з безрудних ділянок, рудних тіл, зон навколорудних і гіпергенних змін, а також обілений пісковик. Поведінка хімічних елементів у досліджених пробах була проана-

© О.В. Ємець, М.В. Жикаляк,
П.Ф. Решетарський, 2009

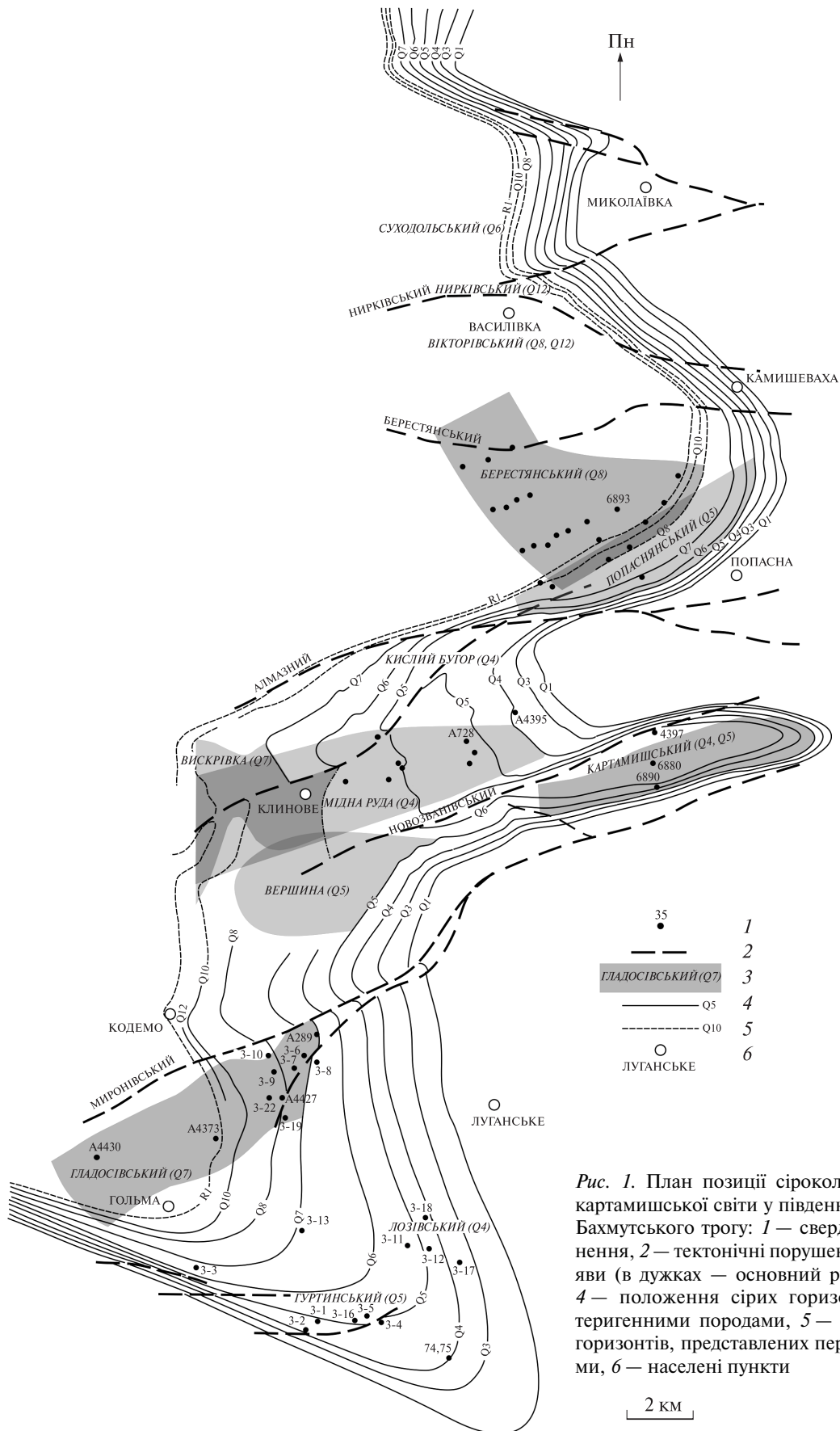


Рис. 1. План позиції сіроколірних горизонтів картамишської світи у південній центрикліналі Бахмутського трюгу: 1 – свердловини і відслонення, 2 – тектонічні порушення, 3 – рудопрояви (в дужках – основний рудний горизонт), 4 – положення сірих горизонтів, складених теригенними породами, 5 – положення сірих горизонтів, представлених переважно вапняками, 6 – населені пункти

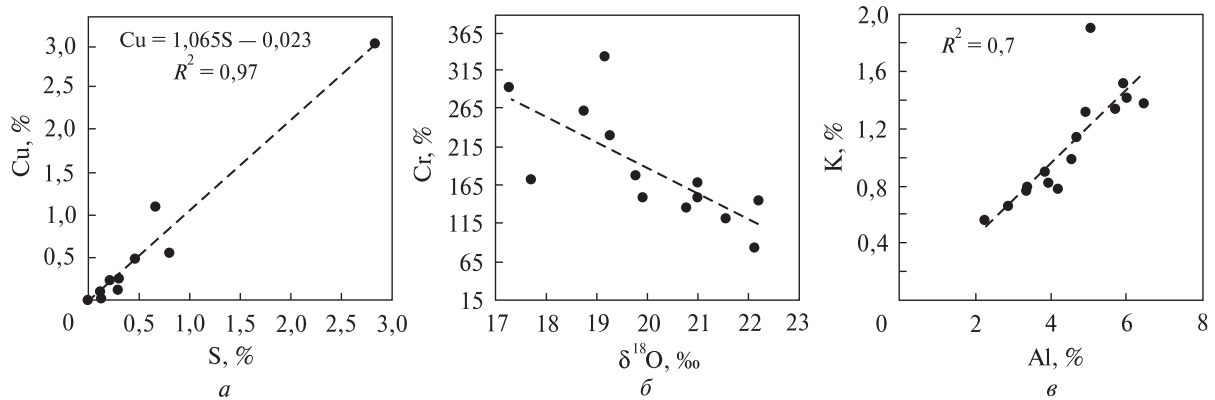


Рис. 2. Кількісні геохімічні залежності елементів у досліджених пробах: а — між вмістом Cu і S; б — між вмістом Cr і $\delta^{18}O$ карбонатного цементу; в — між вмістом K і Al

лізована з допомогою вивчення концентраційних спайдерграм та їх порівняння. Для побудови спайдерграм результати аналізів проб з нерудних незмінених ділянок були нормалізовані до кларків у пісковиках чи аргілітах, які розраховано в 1961 р. К. Таркяном і К. Ведеполем [1]. Спайдерграми змінених накладеними геохімічними процесами порід будувались на основі нормування значень вмісту хімічних елементів до середніх значень концентрації елементів ($C_{сер}$) у пісковиках чи аргілітах з незмінених ділянок сіроколірних проверстків картамишської світи.

Інтерпретацію умов рудоутворення було здійснено згідно з результатами мінералогічних та ізотопно-геохімічних досліджень, викладених у праці [5], а також відповідно до висновків, що випливають з результатів геохімічних досліджень, які наведено нижче.

Геохімія елементів сіроколірних горизонтів.

За результатами хімічних аналізів, виконаних у ДРГП "Донецькгеологія", вміст головних рудних елементів у стратиформних рудних тілах Північно-Західного Донбасу змінюється в широких межах: Cu — 0,05–14; Pb — 0,01–10,15 і Zn — 0,01–0,18 мас. %.

Вміст S у досліджених зразках змінюється від 0 до 2,83 мас. % (табл. 1). Вміст Cu чітко корелює з концентрацією S (рис. 2, а): за достовірності ($R^2 = 0,97$) справедливим є рівняння: $Cu = 1,065S - 0,023$.

Вертикальна геохімічна зональність в рудних тілах відсутня. Зруденіння простежується в різних прошарках сірих горизонтів: пісковиках, алевролітах і глинах. Найбільш витримане по простяганню рудних тіл та найбагатше зруденіння приурочене до верств

сірих пісковиків, таким чином подекуди контролюється фаціальною мінливістю сіроколірних горизонтів.

Величина геохімічного коефіцієнта V/Cr у сіроколірних проверстках картамишської світи загалом незначна і змінюється від 0,14 до 0,63. Зазвичай для глин і конгломератів значення вищі у порівнянні з встановленими для пісковиків і алевролітів. Співвідношення V/Cr використовується як індикатор умов осадо-нагромадження [17, 22]. V і Cr є елементами зі складною формою міграції, переходять у нерозчинний стан у слабокислому середовищі. Згідно з [22], седиментаційні товщі, де значення цього співвідношення перевищує 2, накопичувалися у відновних умовах, за яких органічний матеріал здатний адсорбувати V з відновленням цього елемента з його сполук [13], що супроводжується зростанням його кількості у порівнянні з вмістом у морській воді — 2,5 мг/л. Подальші процеси діагенезу, що відбуваються у відновних умовах, не сприяють ремобілізації V. Таким чином, згідно з варіацією значення цього коефіцієнта, сіроколірні породи накопичувалися за окисних умов, а умови накопичення глин були закономірно більш відновними, що відображає залежність геохімічної обстановки седиментогенезу від близькості берегової лінії та річкового стоку, який сприяв збагаченню киснем морського басейну.

Між вмістом Cr та $\delta^{18}O$ карбонатів цементу пісковиків відмічено обернену залежність (рис. 2, б), а з концентрацією V $\delta^{18}O$ карбонатів не корелює. Cr у седиментаційних товщах присутній у складі акцесорних шпінелі та магнетиту, а також, згідно з результатами мік-

розондового аналізу рудних мінералів, у мізерній кількості концентрується в синседиментаційному піриті, халькозині та борніті [4]. У праці [9] відмічено суттєве зниження концентрації Сг в проверстках з підвищеною карбонатністю. $\delta^{18}\text{O}$ карбонатного цементу тенденційно зменшується зі зростанням рудоносності сіроколірних порід та рівня дозрілості органічної речовини впродовж процесів рудотворення та окиснення [5]. Таким чином, зазначена залежність засвідчує ремобілізацію та накопичення Сг в сіроколірних проверстках у процесі проникнення в них флюїдів, збагачених на легкий ізотоп ^{16}O , з осадженням Сг у слабкокислих умовах.

Відмічається чітка додатна кореляція між вмістом К і Al (рис. 2, в), яка засвідчує акумуляцію К в алюмосилкатах (теригенних уламках калієвого польового шпату, слюдах і мінералах глини).

Дорогоцінні метали. Згідно з результатами аналізу хімічного складу порід (табл. 1), у сіроколірних пісковиках подекуди відмічаються підвищені значення концентрації Au — до 0,11, Ag — до 60 (враховуючи результати хімічних аналізів), Pt — до 0,1 і Pd — до 0,6 г/т. З іншого боку, багато проб не мають значного вмісту платиноїдів, срібла і золота (табл. 1). Одиничні аналізи, виконані для зруденілого сіроколірного алевроліто-пісковика горизонту Q5 Гуртинського рудопояву (св. 3-5, табл. 1) виявили наявність Rh — 0,21 г/т і дуже низьку (<0,001) концентрацію Os та Ru.

Таким чином, у випадку включення рудних тіл в експлуатацію перспективними щодо супутнього вилучення можуть бути Ag, Au, Pt, Pd і Rh. Мінеральні форми концентрації останніх чотирьох елементів поки що не з'ясовані. Мікророзондовим рентгеноспектральним аналізом мінералів встановлено мізерний (до 0,02 ваг. %) вміст цих елементів.

Таблиця 1. Результати аналізів елементного складу сіроколірних горизонтів картамишської світи

Елемент			C _{org}	S	Pb	Cu	Ni	Co	Cd	Ag	Cr	Fe	Zn	Bi	V	Ti
Одиниця виміру			мас. %		г/т											
Свердловина (горизонт)	Глибина, м	Порода	Тип аналізу, похибка													
			EA		ASA											
			0,01	0,01	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3-3 (Q6)	159,6—159,7	Пісковик	0,63	—	10	6305	120	56	<1	243	55	32250	110	<1	10	—
3-4 (Q3)	334,9	Алевроліт	0,54	—	<1	47	124	32	<1	2	30	16650	112	<1	9	—
3-5 (Q5)	45	Пісковик	1,36	—	<1	44	44	12	<1	4	15	17705	54	<1	5	—
74 (Q4)	0	Органічний сланець	5,6	—	<1	1430	52	24	<1	2	21	24000	67	<1	8	—
75 (Q4)	0	Те саме	5,64	—	28	916	64	40	<1	16	55	29850	73	<1	15	—
3-5 (Q5)	35,3	Алевроліт	1,3	0,48	2	8060	57	12	—	8	—	—	59	—	44,4	585
			Тип аналізу, похибка													
			EA		TD-MS											
			0,01	0,01	0,5	0,2	0,5	0,1	0,1	0,05	0,5	0,01	0,2	0,02	1	—
3-9 (Q7)	280,7—281,2	Конгломерат	3,53	0,67	65,8	>10000	84,6	61	0,2	33,5	144	40900	49,9	0,65	92	—
3-9 (Q7)	280,6—281,4	"	0,8	2,83	32	>10000	73,8	28,4	0,2	14,1	229	44100	96,1	2,01	110	—
3-10 (Q7)	246—246,9	Пісковик	0,28	<0,01	9,3	54,3	59	14,8	<0,1	1,14	331	10000	39,2	0,18	49	—
3-10 (Q7)	246,9—248	"	1,56	0,80	15,3	5500	63,8	21,9	<0,1	8,06	293	21000	70,8	0,23	71	—
3-10 (Q7)	250,9—251,2	"	0,61	0,293	11,4	2480	52,1	20,8	<0,1	3,85	260	175	37,2	0,13	80	—
3-22 (Q7)	196,7—197,8	"	2,36	0,47	9,9	4950	58,3	22,9	2	1,46	149	21100	58,2	0,4	79	—
3-11 (Q5)	63—64	"	0,95	0,125	5,2	365	81,6	35,5	<0,1	0,22	135	31900	23,5	0,23	64	—
3-22 (Q7)	240,2—240,7	"	2,24	0,296	10	1240	42,1	31,4	0,3	0,94	172	18900	56,2	0,12	49	—
3-12 (Q4)	13,4—13,9	Алевроліт	0,96	0,22	12,2	2270	75,9	26,2	0,5	2,86	177	26800	51,1	0,17	93	—
3-16 (Q5)	27	Пісковик	0,17	<0,01	3,2	24,7	72,1	36,7	<0,1	<0,05	87,9	8700	23,7	0,04	24	—
3-8 (між Q6 і Q7)	56,7—57,6	Алевроліт	0,47	<0,01	6,5	26,1	69,6	19,1	<0,1	<0,05	85,5	17300	33,7	0,06	46	—
3-12 (Q4)	10,4—12,5	Аргіліт + алевроліт	1,09	0,115	8,1	843	80,5	25,5	<0,1	<0,05	149	28500	45,2	0,35	88	—
3-11 (Q3)	361	Пісковик	0,13	0,01	4,2	43,6	71	24,6	<0,1	<0,05	154	13500	30	0,06	48	—
3-13 (Q6)	199	Аргіліт	0,32	<0,01	9,2	10,2	113	27,7	<0,1	<0,05	168	40900	73,3	0,1	105	—
3-7 (Q7)	155,3—157,3	Пісковик	0,16	<0,01	4,1	32,6	68,1	28,5	<0,1	<0,05	121	9900	36,1	0,04	37	—

вміст Pt в піриті та халькозині, а Au і Pd — ще й у борніті та дігеніті [4]. Власних мінералів золота та платиноїдів у рудних тілах виявлено не було, хоча у праці [8] на основі мікроскопічних спостережень було описане нібито тонкодисперсне золото в глинисто-карбонатному цементі рудних пісковиків та вздовж тріщинки у халькозині. Не можна виключати й те, що дещо підвищений вміст Au може бути зумовлений присутністю розсипного золота у складі сіроколірних теригенних проверстків.

Незмінені сірі породи. Усі проби, які характеризують незмінені рудоутворювальними процесами пісковики та аргіліти, характеризуються низьким значенням $\delta^{13}\text{C}$ керогену (від $-22,62$ до $-28,94$ ‰), засвідчуючи відсутність додаткової деградації органічної речовини під впливом процесів рудоутворення та окиснення [5, 7].

Як незміненим рудоутворювальними процесами сірим аргілітам, так і пісковикам влас-

тиві регулярні чіткі позитивні концентраційні аномалії щодо кларку по Co (10–100 разів — для аргілітів і 4–6 — для пісковиків) і W (5–10 і 10–100 відповідно) (рис. 3, а, б; табл. 2). Для пісковиків, окрім того, характерні чіткі позитивні концентраційні аномалії Ni і Mn — 10–100 разів вище від кларку і Se — 8–14 разів вище (в аргілітах концентрація першого лише в $\sim 1,7$ разів перевищує кларк, другого і третього — майже дорівнює йому). Пісковикам також властиві нижчі (у ~ 2 –5 разів вище кларку) позитивні концентраційні аномалії Cr, Nb, Sb, Sr, Th і U та нерегулярні — Ba і Sn, подекуди вище від кларку до 10 разів, однак здебільшого рівні йому, й інших елементів (рис. 3, а). Згідно з [9], вміст Ba підвищується в місцях присутності мікроконкрецій бариту в карбонатних породах та баритового цементу в пісковиках. Вміст Cu в пісковиках постійно дещо вищий (у 2–5 разів), ніж

Au	Hg	Pd	Pt	Re	Sb	Se	Sn	U	Mo
г/т									
<i>Тип аналізу, похибка</i>									
<i>ICP</i>									
0,0001	0,001	0,0001	0,001	0,00001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0001
0,0427	0,193	0,0843	0,114	0,00256	0,114	0,232	0,395	0,303	1,395
0,0381	0,204	0,0585	0,113	0,0014	0,0474	0,424	0,0323	0,174	0,0323
0,0685	0,145	0,0669	0,113	0,00103	0,103	1,31	0,114	0,487	0,114
0,0271	0,167	0,0417	0,109	0,00199	0,134	0,218	0,0942	0,391	0,0942
0,0316	0,21	0,148	0,113	0,00083	1,38	0,671	6,36	1,74	6,36
0,11	3,7	0,64	0	0,013	—	—	—	3,4	—
<i>Тип аналізу, похибка</i>									
<i>FA-MS</i>	—	<i>FA-MS</i>			<i>TD-MS</i>				
0,002	—		0,005	0,001	0,1	0,1	1	0,1	0,1
—	—	—	—	0,028	3,2	1,8	27,3	14,5	27,3
<0,002	—	<0,004	<0,005	0,015	2,3	1,3	3,8	14,6	3,8
—	—	—	—	0,005	0,5	1,2	3,1	3,7	3,1
—	—	—	—	0,028	1,9	1,1	9	10,2	9
<0,002	—	<0,004	<0,005	0,021	0,9	1,2	3,2	9,4	3,2
<0,002	—	<0,004	<0,005	0,078	1,7	1,2	0,7	3,8	0,7
<0,002	—	<0,004	<0,005	0,007	0,7	1,2	2,4	2,3	2,4
—	—	—	—	0,084	1,4	0,9	1,5	3,3	1,5
—	—	—	—	0,02	0,8	2,3	1,3	7,4	1,3
—	—	—	—	0,009	0,2	0,4	0,3	1,4	0,3
—	—	—	—	0,005	0,5	0,8	0,7	1,6	0,7
<0,002	—	<0,004	<0,005	0,021	0,7	1	1,5	10,8	1,5
—	—	—	—	0,004	0,4	0,4	0,4	1,2	0,4
—	—	—	—	0,005	1	0,7	0,5	2,9	0,5
—	—	—	—	0,007	0,4	0,7	0,3	1,6	0,3

Елемент			Os	Ru	Rh	Zr	La	Nd	Th	As	Y	Li	B
Одиниця виміру			г/т										
Свердловина (горизонт)	Глибина, м	Порода	Тип аналізу, похибка										
			ICP										
			0,001	0,001	0,01	1	1	0,1	0,1	1	0,1	—	—
3-5 (Q5)	35,3	Алевроліт	<0,001	<0,001	0,21	242	32	6,5	4,4	23	8,2	—	—
			Тип аналізу, похибка										
			TD-MS										
			—	—	—	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	1
3-9 (Q7)	280,7—281,2	Конгломерат	—	—	—	302	32,4	35,8	9,3	39,8	25,2	43	<1
3-9 (Q7)	280,6—281,4	"	—	—	—	122	32,8	40,4	9,2	9,6	27,2	46,4	<1
3-10 (Q7)	246—246,9	Пісковик	—	—	—	83	27,6	24,2	7,2	0,9	9,8	26,4	<1
3-10 (Q7)	246,9—248	"	—	—	—	146	24,6	24,9	7,1	11,3	12,2	33,3	<1
3-10 (Q7)	250,9—251,2	"	—	—	—	112	27,3	24,6	7,8	15,5	10,9	40,2	<1
3-22 (Q7)	196,7—197,8	"	—	—	—	132	25,8	24,9	8,5	15,4	17,9	45	<1
3-11 (Q5)	63-64	"	—	—	—	73	21,8	22,5	7,7	11,5	13,3	26,1	4
3-22 (Q7)	240,2—240,7	"	—	—	—	73	18,9	19,1	5,8	25,6	14,4	23,8	<1
3-12 (Q4)	13,4—13,9	Алевроліт	—	—	—	144	23,2	24,7	7,1	14,8	13,1	49,2	<1
3-16 (Q5)	27	Пісковик	—	—	—	39	14,9	13,2	4,2	0,8	8	21,7	<1
3-8 (між Q6 і Q7)	56,7—57,6	Алевроліт	—	—	—	84	20,1	20,2	6,4	1,7	12,7	25,5	<1
3-12 (Q4)	10,4—12,5	Аргіліт + алевроліт	—	—	—	141	29,3	28,6	9,2	13,3	18,8	50	<1
3-11 (Q3)	361	Пісковик	—	—	—	63	12,1	12,4	3,5	1	5,8	18,7	<1
3-13 (Q6)	199	Аргіліт	—	—	—	141	23	24,5	6,4	5,4	14	49,6	<1
3-7 (Q7)	155,3—157,3	Пісковик	—	—	—	65	18	15,9	5	0,5	8,5	23,4	<1

кларк, а в аргіліті становить лише 10,2 г/т, що в ~4 рази менше відповідного кларку Cu (рис. 3, б).

Для пісковиків і аргілітів чітко виділяються регулярні негативні концентраційні аномалії В (у 10—100 і більше разів менші від кларку), Са, засвідчуючи низьку карбонатність (у 10—100 разів), Cd (у 10—100 та 5—10 разів) і Lu (у 10—100 та ~2,5 рази) (рис. 3, а, б; табл. 2). Типовою як для аргіліту, так і для пісковиків є незначна (від 2 до 5 разів нижча від кларку) концентраційна аномалія Тl. У 5—10 разів нижчий вміст, ніж кларк, в аргіліті також мають Ag і Мо, а у 2—5 разів — As, La, Pb, Rb, Sr і Th. У пісковиках подібні негативні концентраційні аномалії нерегулярно відмічаються для La, Pb й Rb, а окрім них — для Mg і Tm. Навпаки, у пісковиках регулярно відмічаються у 4—10 разів нижчі від кларку значення вмісту Ho, Tb, Y, Yb і Zr, у 2—5 разів нижчі — Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf і Sm.

Отже, серед типохімічних ознак незмінених рудними процесами сірих порід картамишської світи південно-західної території центриклінальної частини Бахмутського трюгу необхідно констатувати збагаченість на сиде-

рофільний Со і літофільно-сидерофільний W. Збагачення теригенних порід на Со, вірогідно, є наслідком кобальтоносності джерела зносу теригенного матеріалу. Про це також свідчить регулярно надкларковий вміст Ni у пісковиках. Необхідно зазначити, що у праці [9] відмічено таке — найбільш низькою концентрацією Со характеризуються карбонатні породи, на формування яких процеси ерозії суходолу не впливали. З іншого боку, позитивні аномалії W свідчать про можливу наявність у теригенних породах акцесорного шееліту. З огляду на комплекс цих елементів, вірогідно, що джерелом зносу теригенного матеріалу були кристалічні породи прибортової зони Українського щита, де відомі рудопрояви W, Со і Ni [2].

Обидва типи порід збіднені на літофільний В (це засвідчує недостачу борвмісних мінералів, наприклад, акцесорного турмаліну), Са (низька карбонатність порід, яка загалом підвищується у північному напрямку), La і Lu (засвідчує занижений вміст у породах фосфатів і польових шпатів), Rb і Tl (вірогідно, калієві алюмосилікати, в яких ці елементи здатні замішувати К, збіднені на них і (чи) присутні в низькій кількості), халькофільні Pb і S (загаль-

Продовження табл. 1

Na	Mg	Al	K	Ca	Mn	Hf	Er	Be	Ho	Cs	Eu	Ga	Rb	Sr	
мас. %					г/г										
Тип аналізу, похибка															
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Тип аналізу, похибка															
TD-MS															
0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1	0,2	0,2
0,605	1,07	5,71	1,34	1,44	7920	7,4	2,8	2	1	4,49	1,91	14,6	71,5	139	
0,56	1,7	6,01	1,42	2,86	>10000	3,4	2,9	2,3	1,1	4,86	2,46	15,6	67,9	145	
0,564	0,31	3,87	0,9	0,04	147	2,2	1,3	1,4	0,5	2,78	0,68	10,2	43,8	50	
0,738	0,47	4,52	0,99	0,15	2500	4	1,6	1,4	0,5	2,65	1,03	12,2	32,4	101	
0,68	0,48	4,66	1,14	0,13	1510	3,1	1,4	1,5	0,5	3,46	0,95	13,7	46	128	
0,941	1,12	5,92	1,51	1,31	2210	3,7	2,3	1,9	0,7	4,01	1,17	14,3	71	106	
0,44	1,06	4,18	0,78	0,15	9730	2,3	1,5	1,1	0,6	2,34	1,06	10	42,2	101	
0,499	2,3	3,35	0,78	3,94	5800	2	1,6	1	0,6	2,05	0,98	7,6	40,2	98,4	
0,777	0,67	4,95	1,31	0,2	4500	4,2	1,9	1,8	0,7	3,15	1,03	17,8	28,5	94,2	
0,402	0,34	2,86	0,66	0,06	131	1,2	1	1,1	0,3	1,76	0,52	6,9	33	40,4	
0,703	2,14	3,96	0,82	4,28	>10000	2,4	1,5	0,9	0,5	2,64	0,96	9,2	44,2	77,2	
0,687	1,11	6,46	1,38	0,86	9980	4	2,3	1,7	0,8	4,29	1,28	16,7	68,5	99,7	
0,852	0,33	2,28	0,56	0,08	167	1,8	0,9	0,7	0,3	1,32	0,48	8,8	13,2	47,2	
0,866	0,76	5,05	1,9	0,17	589	4,1	2,2	2,6	0,7	5,28	1,12	20	39,6	84,5	
0,523	0,44	3,33	0,77	0,08	239	1,8	1,1	1,2	0,4	2,36	0,61	9	34	44,4	

Закінчення табл. 1

Елемент			Nb	In	Te	Va	Ce	Pr	Sm	Gd	Tb	Dy	Ge	Tm	Yb	Lu	Ta	W	Tl
Одиниця виміру			г/г																
Свердловина (горизонт)	Глибина, м	Порода	Тип аналізу, похибка																
			TD-MS																
			0,1	0,1	0,1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
3-9 (Q7)	280,7—281,2	Конгломерат	9,5	0,1	0,1	172	71,6	8,7	7,8	7,9	1	5,6	0,2	0,4	2,4	0,3	0,5	1,3	1,81
3-9 (Q7)	280,6—281,4	"	10	0,4	0,1	274	71,7	9,3	9,3	10	1,2	6,3	0,3	0,4	2,2	0,3	0,5	2,7	0,99
3-10 (Q7)	246—246,9	Пісковик	3,3	<0,1	<0,1	191	56,6	6,5	4,1	3,2	0,4	2,2	0,3	0,2	1,2	0,1	0,1	0,7	0,31
3-10 (Q7)	246,9—248	"	9,1	<0,1	<0,1	204	53,9	6,3	4,8	4	0,5	2,9	0,2	0,2	1,4	0,2	0,5	3,2	0,36
3-10 (Q7)	250,9—251,2	"	8,8	<0,1	0,1	280	59,4	6,6	4,3	3,6	0,4	2,4	0,2	0,2	1,2	0,2	0,4	2,5	0,42
3-22 (Q7)	196,7—197,8	"	10,2	<0,1	0,1	281	53,4	6,4	5	4,9	0,6	3,7	0,2	0,3	1,9	0,2	0,6	1,2	0,51
3-11 (Q5)	63-64	"	6,1	<0,1	0,1	294	19,6	5,6	4,4	4,63	0,5	3,1	0,2	0,2	1,8	0,2	0,5	151	0,37
3-22 (Q7)	240,2—240,7	"	5,4	0,1	0,4	152	38,2	4,7	4	4	0,5	3,2	<0,1	0,2	1,4	0,2	0,2	41,3	0,43
3-12 (Q4)	13,4—13,9	Алевроліт	10,5	<0,1	0,2	258	52,1	6,2	4,7	4,1	0,5	3,3	0,2	0,3	1,7	0,2	0,5	29,5	0,59
3-16 (Q5)	27	Пісковик	1,9	<0,1	<0,1	121	29,6	3,4	2,4	2,2	0,3	1,6	0,3	0,1	0,9	0,1	<0,1	98,3	0,24
3-8 (між Q6 і Q7)	56,7—57,6	Алевроліт	6,4	0,2	0,4	288	41,5	5,1	4	3,8	0,5	2,9	0,2	0,2	1,2	0,2	0,4	72,2	0,35
3-12 (Q4)	10,4—12,5	Аргіліт + алевроліт	11,5	0,1	<0,1	443	60,8	7,3	5,7	5,1	0,7	4	0,2	0,3	2,1	0,2	0,7	46,5	0,44
3-11 (Q3)	361	Пісковик	4,7	<0,1	<0,1	702	26,4	3,1	2,3	2	0,3	1,5	0,2	0,1	0,5	<0,1	0,3	118	0,21
3-13 (Q6)	199	Аргіліт	10,7	0,1	<0,1	324	53,2	6,2	4,9	4,4	0,6	3,6	0,9	0,3	1,9	0,3	0,6	16	0,53
3-7 (Q7)	155,3—157,3	Пісковик	5	<0,1	<0,1	145	36,4	4,2	2,8	2,4	0,3	1,8	0,4	0,2	0,9	0,1	0,2	91,2	0,27

на збідненість порід на сульфідні мінерали), а також сидерофільний Cd (породи є бідними на апатит та сульфідні) (табл. 2).

Для всіх різновидів безрудних незмінених порід концентрація Al, Be, Fe, Ga, In, K, Na, Li, V і Zn близька до кларку (рис. 3, а, б). Для

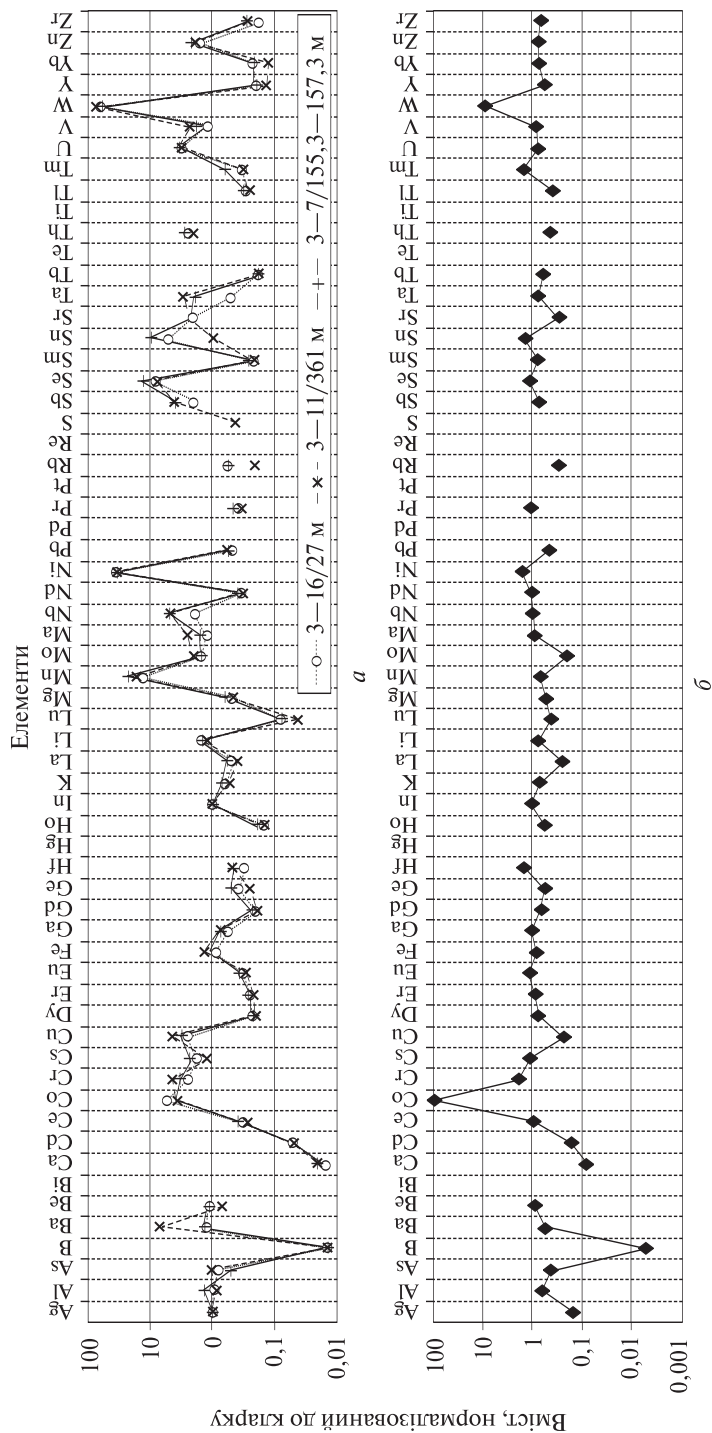


Рис. 3. Спайдерграма концентрацій хімічних елементів у безрудних пісковиках (а) та аргілітах (б) картамишської світи Бахмутського трюгу (табл. 1), нормалізованих до відповідних кларків, за К. Таркяном і К. Велеполом, 1961 [1]

Таблиця 2. Позитивні та негативні концентраційні аномалії хімічних елементів для порід картамишської світи

<i>Безрудні породи</i>							
Позитивні				Негативні			
Пісковики		Аргіліти		Пісковики		Аргіліти	
5—100	2—10	5—100	2—10	5—1000	2—10	5—100	2—10
<i>Літофільні</i>							
Mn, W	Ba, Cr, Cs, Na, Nb, Sr, Sn, Th, V, U	—	W	B, Ca, Lu	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Rb, Mg, Sm, Tb, Tl, Tm, Y, Yb, Zr	B, Ca	La, Lu, Rb, Sr, Tl, Th
<i>Халькофільні</i>							
Se	Cu, Sb, Zn	—	—	—	Pb, S	S	Ag, As, Pb
<i>Сидерофільні</i>							
Ni	Co	Co	—	Cd	—	—	Cd, Mo
<i>Рудні породи</i>							
Позитивні				Негативні			
Пісковики та алевроліти		Аргіліти і конгломерати		Пісковики та алевроліти		Аргіліти і конгломерати	
5—10000	5—10	5—10000	5—10	5—100	2—10	5—100	2—10
<i>Літофільні</i>							
B, Ca, Mn, Ti	Mg, U	Ca, Mn	U	W	Ge	W	Ge
<i>Халькофільні</i>							
Ag, As, Cd, Cu, Hg, S, Te	In, Bi, Sb	Ag, Bi, Cu, S	As, Pb, Te	—	—	—	—
<i>Сидерофільні</i>							
Mo, Re	—	Mo	Re	—	—	—	—
<i>Нерудні пісковики та алевроліти</i>							
Змінені рудоутворювальними процесами				Обілені			
Позитивні		Негативні		Позитивні		Негативні	
10—1000	5—10	5—1000	5—10	5—100	2—10	5—100	2—10
<i>Літофільні</i>							
—	—	W	Cr, U, V	Ca, Mn	Lu, Mg	—	—
<i>Халькофільні</i>							
Ag	Hg	Pb, S	Sb	In, Te	As	S	—
<i>Сидерофільні</i>							
—	Mo	—	Mo, Re	—	Mo	—	—
<i>Чорні сланці</i>							
Позитивні		Негативні					
5—1000	5—10	5—1000	5—10				
<i>Літофільні</i>							
—	—	V	Sn, Cr, U				
<i>Халькофільні</i>							
Ag, Cu	—	Pb	Sb				
<i>Сидерофільні</i>							
Mo	—	—	Mo, Re				

Примітка. Для безрудних порід — по відношенню до кларку (більше чи менше, *n* разів), для зруденілих і змінених — по відношенню до середнього значення вмісту в безрудних пісковиках чи аргілітах.

пісковиків характерне незначне збідніння на всі рідкісноземельні елементи (РЗЕ), що, очевидно, є наслідком невисокого вмісту польових шпатів і фосфатів.

Наприкінці необхідно відмітити, що помітного впливу сорбції органічною речовиною металів у безрудних сіроколірних проверстках не відмічено. Вірогідно, це обумовлено незначним вмістом вуглефікованої органічної речовини.

Зруденілі верстви. Зруденілі сірі пісковики та алевроліти характеризуються регулярними позитивними аномаліями Ag, As, Cu і S, які перевищують середні значення концентрації цих елементів у безрудних незмінених пісковиках у понад 10 разів (рис. 4, а; табл. 2). У значній кількості регулярно наявні Mn і Hg, які більш ніж у 5 і 10 разів перевищують $C_{сер}$ Mn у безрудних пісковиках і кларк Hg у піско-

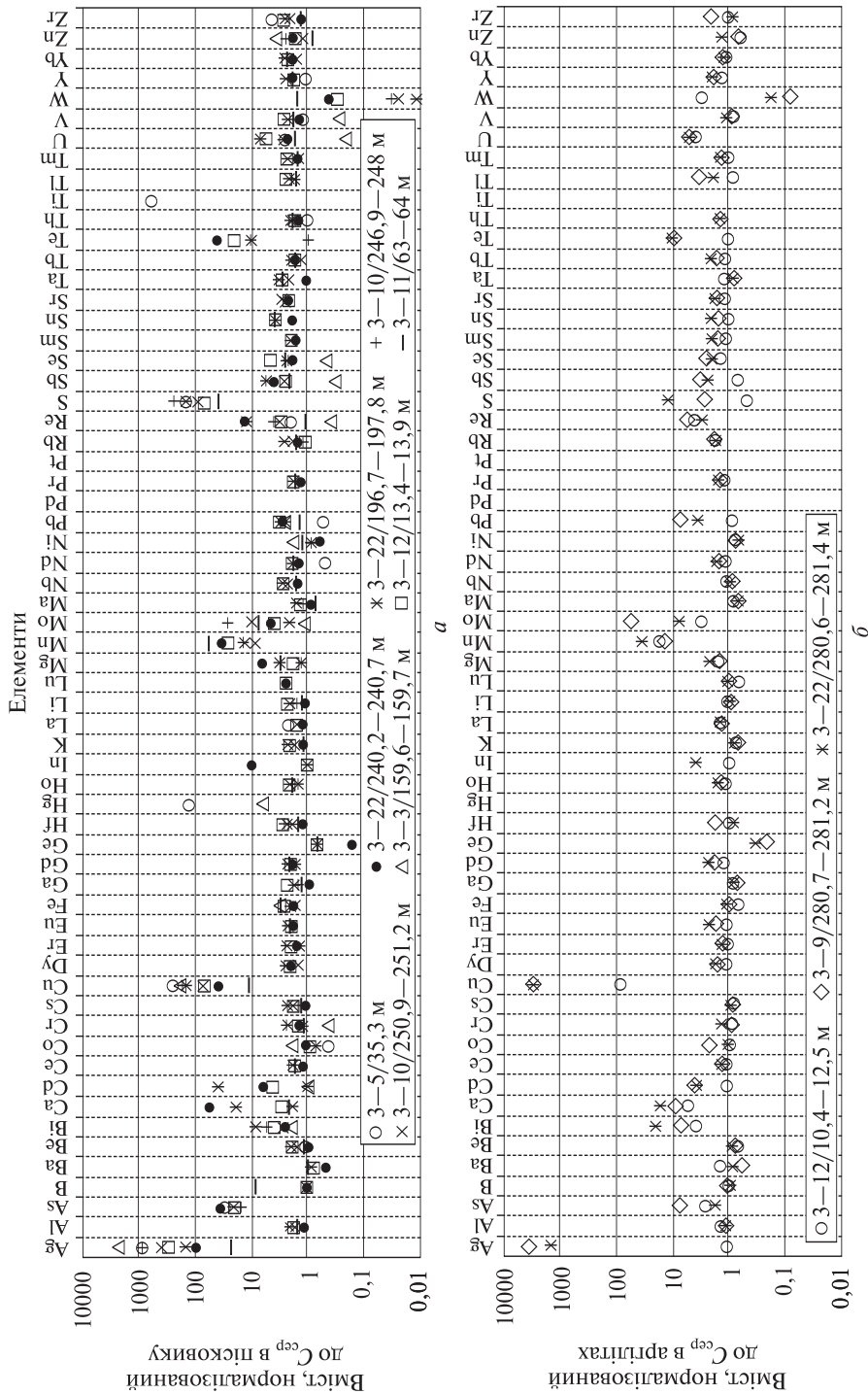


Рис. 4. Слайдерграма концентрацій хімічних елементів у рудних пісковиках і алевролітах (а) та аргілітах і конгломератах (б) картамишської світи Бахмутського трюгу (табл. 1), нормалізованих до середніх значень вмісту ($C_{ср}$) відповідних елементів у безрудних породах. Концентрації Hg і Tl, а для аргілітів і конгломератів — і S нормалізовані до відповідних кларків, за К. Таркяном і К. Веле-полем, 1961 [1]

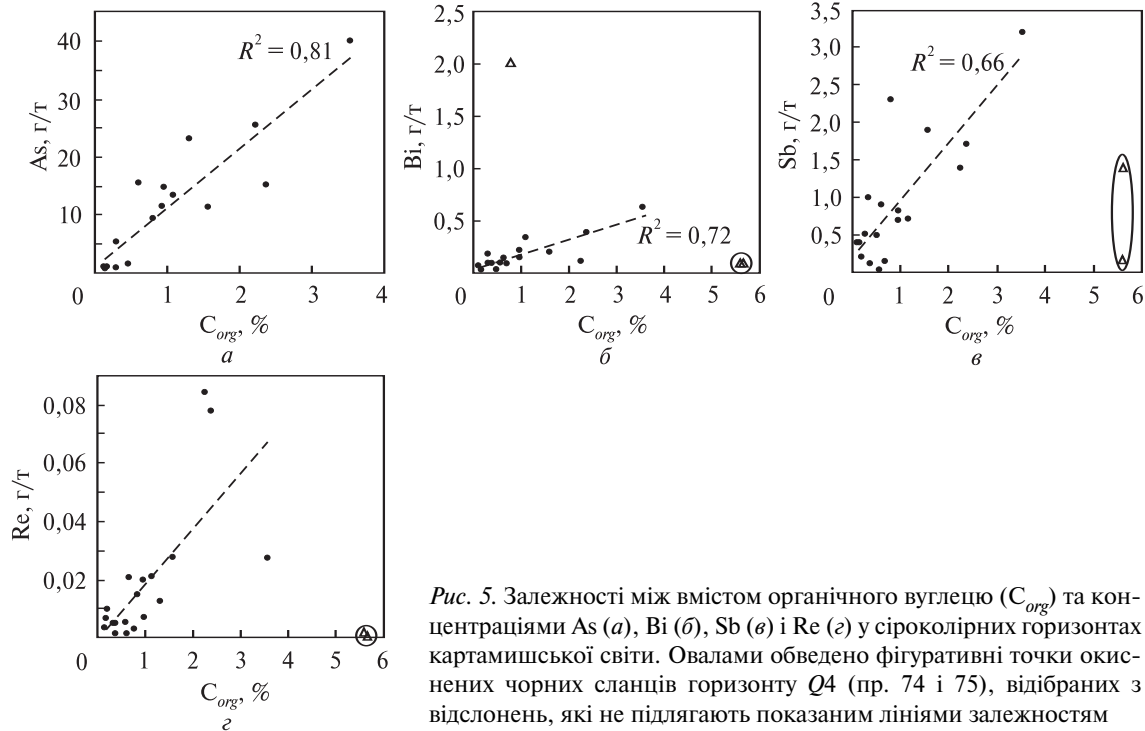


Рис. 5. Залежності між вмістом органічного вуглецю (C_{org}) та концентраціями As (а), Bi (б), Sb (в) і Re (г) у сіроколірних горизонтах картамишської світи. Овалами обведено фігуративні точки окиснених чорних сланців горизонту Q4 (пр. 74 і 75), відібраних з відслонень, які не підлягають показаним лініям залежностям

виках відповідно. Спостерігається одна позитивна аномалія В, яка засвідчує локальне збагачення теригенних порід на В-вмісні акцесорні мінерали, а у св. 3-5 на глибині 35,4 м визначено надкларковий вміст Ті (вміст Ті визначався лише в цій пробі), що є результатом загального збагачення теригенних порід на акцесорний рутил [5]. Нерегулярно зруденим пісковикам властиві позитивні концентраційні аномалії Ві, Са, Сd, Іn, Мg, Мо, Те і U, найнижчий вміст яких близький до $C_{сер}$ (рис. 4, а).

Для рудних аргілітів та конгломератів, складених здебільшого валунами й галькою пластично деформованих у процесі діагенезу аргілітів, властиві регулярні позитивні концентраційні аномалії As (в 1,8–8 разів вище за концентрацію As у безрудному аргіліті), Ві (3,5–20 разів), Са (понад 5 разів), Мо (3–55 разів), Re (3–6 разів) і U (3–5 разів) (рис. 4, б; табл. 2). Найвищі ж регулярні концентраційні перевищення властиві Cu (понад 10–100 разів) і Mn (у 10–100 разів). Нерегулярні ж аномалії утворюють Ag (понад 1000 разів), Pb (до 10 разів), S (до 10–15 разів) і Te (до 10 разів).

Негативні концентраційні аномалії, властиві як зруденим пісковикам, так і аргілітам, нечисленні та ідентичні. Вони регулярно простежуються для W і Ge, концентрації яких

у 2–100 та 2–10 разів відповідно нижчі від їх вмісту у безрудних, незмінених рудоутворювальними процесами, породах.

Чорним сланцям, відібраним з відслонень сіроколірного горизонту Q4 на поверхні (пр. 74, 75), властиві чіткі позитивні аномалії Ag і Cu, нерегулярна — Мо, а також чіткі негативні — Cr і V щодо вмісту елементів у безрудному аргіліті (табл. 1, 2). Якщо позитивні аномалії є аналогічними до спостережених у рудних пісковиках та аргілітах, що пояснюється їх привнесом рудоутворювальними розчинами, то збідніння на Cr і V, вірогідно, є результатом виносу цих елементів у процесі гіпергенезу. Цим пояснюються і нерегулярні негативні аномалії Мо, Pb, Re, Sb, Sn і U (табл. 2).

Отже, в процесі рудоутворення сіроколірні породи були збагачені на комплекс халькофільних елементів: Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb, S, Ві і Te (табл. 2), а також Zn, який, концентруючись у вигляді сфалериту, формує Zn зруденіння у породах з підвищеною карбонатністю [5].

Ag входить до складу сульфідів міді та формує власну мінеральну форму — самородне срібло, а Cu є головним рудним елементом, концентруючись у сульфідах Cu. Hg здебільшого концентрується у кіноварі, а Pb — у галеніті.

Мінеральні форми концентрації Те потребують довивчення; вірогідно, він концентрується у вигляді ізоморфних домішок у сульфідах. Це ж стосується і напівметалів As і Ві. Однак останні, а також геохімічно споріднений з ними Sb, як видно з рис. 5, *a—в* відповідно, прямо корелюють з вмістом органічного вуглецю, що засвідчує їх накопичення головним чином внаслідок сорбції цих елементів органічною речовиною чи впливу органічної речовини як геохімічного бар'єра на ізоморфне входження їх у сульфіди. Так, згідно з результатами хімічних аналізів, As у мізерній кількості (соті долі відсотка) концентрується у халькозині [9]. Cd і Мо, на які збагачені рудні тіла, вірогідно, концентруються у сульфідах Cu і Fe. Відповідно, Fe, концентрація якого не змінюється при рудоутворенні, у рудних тілах належить до халькофільного ряду елементів, а не сидерофільного.

Вміст сидерофільного Re за низьких його концентрацій прямо корелює з концентрацією органічного вуглецю в породах (окрім двох проб, представлених окисненим у процесі гіпергенезу органічним чорним сланцем, які вміщують мінімальну концентрацію Re) (рис. 5, *з*). Такий ефект свідчить про його накопичення внаслідок процесів сорбції органічною речовиною.

На особливу увагу заслуговують літофільні елементи, що ними збагачені рудні тіла — Ca, Mg, U, а особливо Mn (табл. 2), підвищена концентрація якого є типохімічною ознакою зруднілих верств. Накопичення Ca і Mg здебільшого пов'язане з літогенезом (захоронення решток карбонат-генерувальних організмів) і діагенезом (перекристалізація кальциту та кристалізація доломіту) сіроколірних проверстків. Однак, можливо, певну частину цих елементів привнесено рудоутворювальними розчинами. U у формі U^{6+} легко переноситься окисненими розчинами і накопичується на редокс-бар'єрі внаслідок різкого зниження Eh середовища. Такий бар'єр наявний на межі червоно- і сіроколірних осадових порід картамишської світи. Мінеральні ж форми концентрації Mn у сіроколірних проверстках достеменно не зрозумілі і потребують довивчення. У праці [9], відповідно до результатів хімічного аналізу порід картамишської світи, встановлено, що Mn у підвищеній кількості (до кількох відсотків) фіксується в карбонатних породах, однак власних мінеральних форм не

утворює. Тому було припущено, що Mn ізоморфно концентрується у кальциті чи доломіті. Оскільки в безрудних незмінених пісковиках Mn вже фіксується у надкларковій кількості (рис. 3, *а*), ще більш підвищена його концентрація у рудних тілах може свідчити про наявність карбонатів чи сульфідів Mn у рудних тілах.

Збіднення рудних проверстків на W засвідчує розчинення аксесорних W-вмісних мінералів у процесі рудоутворення.

Змінені безрудні пісковики. До змінених безрудних пісковиків віднесено пісковики з приконтартових зон з рудними тілами, з мізерною кількістю сульфідів, а також сірі породи, які частково чи повністю сформувались у процесі обілення червоноколірних порід. До числа перших віднесено пісковики з св. 3-5 (гл. 45 м), св. 3-10 (гл. 246—246,9 м) і св. 3-4 (гл. 334,9 м). Обілений алевроліт має блакитно-сірий колір. Обілення чітко фіксується завдяки присутності у породі червоних гравійних уламків аргіліту, колір яких подекуди частково різко змінений і є ідентичним блакитно-сірому алевроліту.

У пісковиках з приконтартових з рудними тілами зон фіксуються регулярні позитивні аномалії Ag, що на 1—100 порядків перевищують $C_{\text{сеп}}$, а також Ві, де вміст у 2—10 разів перевищує $C_{\text{сеп}}$ у безрудних незмінених пісковиках (рис. 6, *а*; табл. 2). Концентрація Hg у 2—10 разів перевищує кларк у пісковіку. Нерегулярна позитивна концентраційна аномалія фіксується для Мо.

Негативні концентраційні аномалії властиві Cr, U, V, Pb, S, Sb, W, Mo і Re (рис. 6, *а*; табл. 2). Аномалії здебільшого є нерегулярними. Про регулярність негативних аномалій W судити немає підстави через одиничність визначення.

Узагальнюючи результати вивчення елементного складу змінених нерудних пісковиків необхідно відмітити, що комплекс елементів, на які вони збагачені, а саме Ag, Ві, Hg і Мо (табл. 2), є менш різноманітним, але в цілому ідентичний комплексу з рудних пісковиків. Комплекс елементів, на які збіднені породи, є дещо інакшим і свідчить про явища обміну елементами вмісних порід і рудоутворювальних розчинів. Необхідно відмітити й відсутність збагачення приконтартових зон на Mn, що дозволяє зробити припущення про те, що формування рудних тіл відбувалось за умов підвищеної лужності, які знижують мобільність цього елемента з втратою його розчинами. Згідно з результатами мінералогічного спосте-

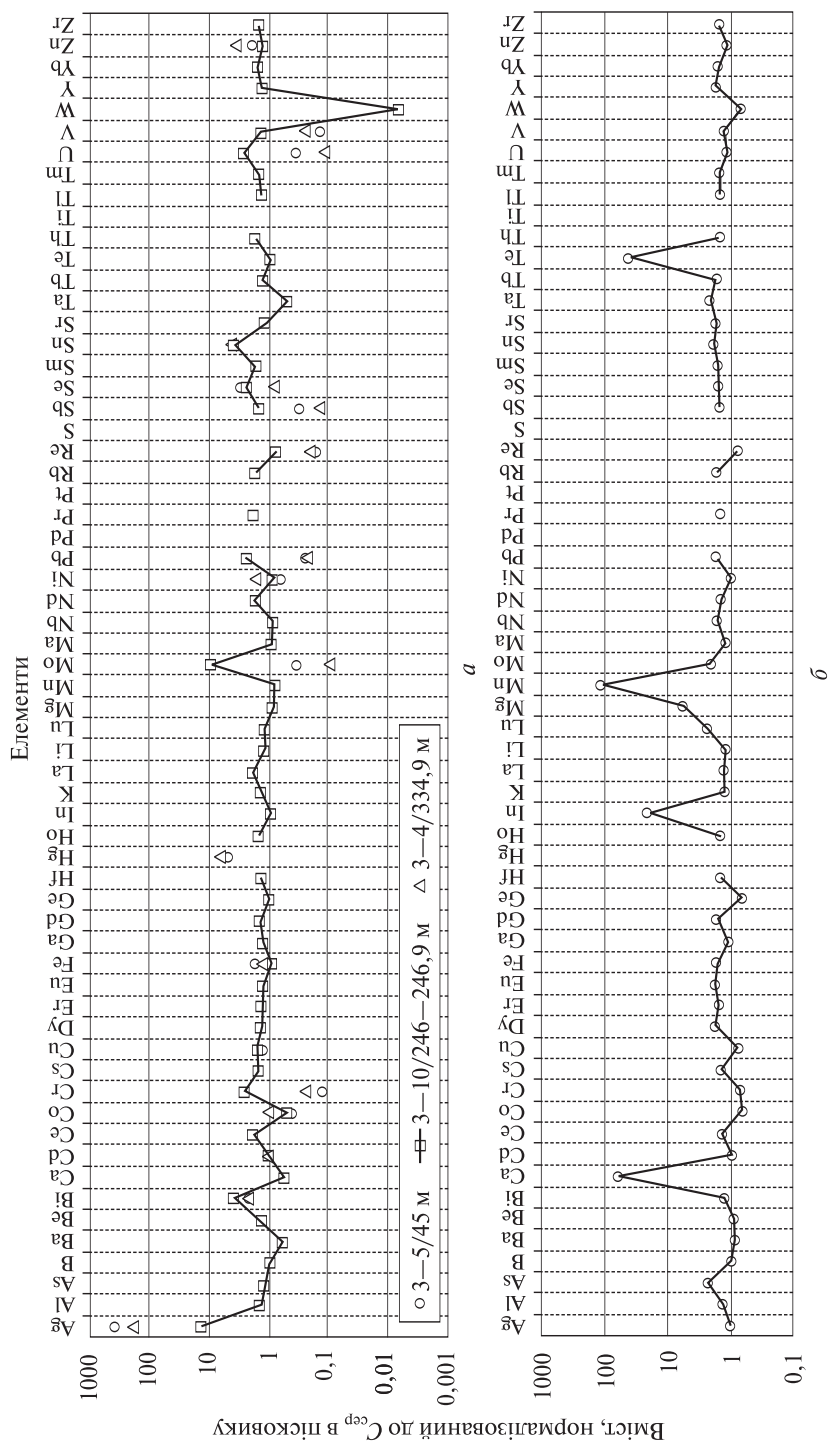


Рис. 6. Слайдерграма концентрацій хімічних елементів у навколорудних пісковиках (а) та обіленому алевроліті (б) каргамиської світи Бахмутського трюгу (табл. 1), нормалізованих до середнього вмісту ($C_{сер}$) відповідних елементів у безрудних породах. Концентрація Hg нормалізована до кларку в пісковиках, за К. Таркяном і К. Велеполом, 1961 [1]

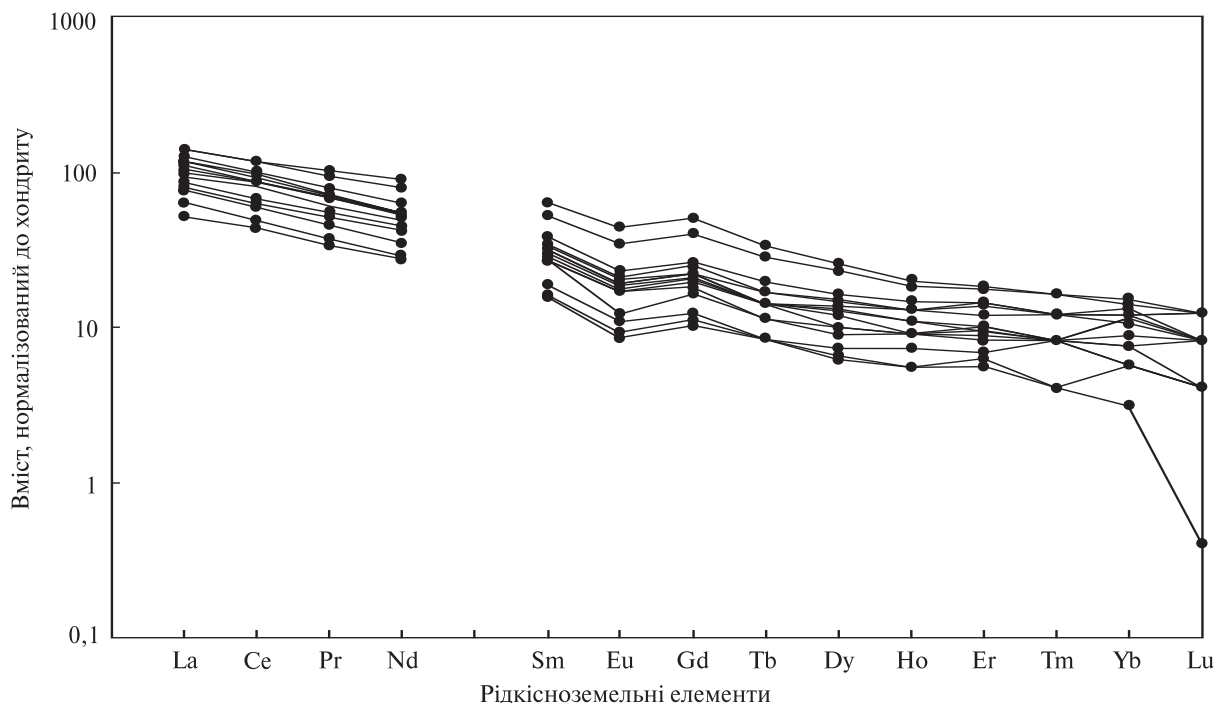


Рис. 7. Хондрит-нормалізований (згідно з [11]) розподіл рідкісноземельних елементів у сірих породах карташської світи Бахмутського трогоу

реження [5], у межах інтенсивно зруденілих ділянок подекуди встановлено розчинення теригенних уламків кварцу та польових шпатів, що вказує на підвищену лужність рудоутворювальних розчинів. Однак не виключено, що підвищення лужності могло зумовлюватись підвищенням карбонатності сірих проверстків.

В обіленому алевроліті зафіксовані підвищені щодо незмінених сіроколірних горизонтів концентрації літофільних Ca та Mn і халькофільних In й Te (у 5–100 разів вищі), а також літофільних Lu і Mg, халькофільного As та сидерофільних Mo і Re (рис. 6, б; табл. 2). Збіднений він лише на S, вміст якої менший від 0,01 г/т. Збагачення усіма цими елементами є типовим і для зруденілих пісковиків, що дозволяє припускати, що обілення відбувалося за сприяння рудоутворювальних розчинів.

Розподіл рідкісноземельних елементів. Загальний вміст РЗЕ у сіроколірних горизонтах становить 68–218 г/т. Залежності між концентраціями рудних елементів та РЗЕ, а також різниці між вмістами РЗЕ у почервонілих та сірих рудних і безрудних проверстках не відмічено, хоча найвищий їх вміст приурочений до рудних конгломератів горизонту Q7 у св. 3-9. Отже, рудоутворювальні процеси суттєво не впливали на перерозподіл РЗЕ.

Серед РЗЕ найвищі значення концентрації має Ce (табл. 1). Сіроколірні проверстки більш збагачені на легкі РЗЕ, ніж на важкі, що є типовим явищем для осадових порід. В усіх проаналізованих пробах відмічаються подібні варіації збагачення РЗЕ осадів по відношенню до їх вмісту у хондритах [11] (рис. 7), а отже суттєвого перерозподілу РЗЕ в процесі взаємодії рудоутворювальних розчинів з сіроколірними породами не відбувалося.

Усім пробам властива негативна аномалія Eu. Eu має здатність концентруватись у плагіоклазі, а отже можна прогнозувати гранітне джерело теригенного матеріалу.

Частини важких РЗЕ притаманне незначне нерегулярне розсіювання з формуванням незначних негативних концентраційних аномалій по Lu і незначних позитивних чи негативних — по Er, Tm і Yb.

Етапи рудоутворення. Згідно з проведеним комплексом мінералогічних досліджень, у рудних тілах виділено такі парагенетичні асоціації (ПА) мінералів [5]: глобулярного піриту, сфалерит-галеніт-халькозинова (\pm борніт-1, халькопірит-1), борніт-дігеніт-халькопірито-ва, ковелін-дігеніт-джарлеїт-халькозинова та малахіт-азурит-лімонітова. Ці рудномінеральні ПА відображають еволюцію рудоутворювального середовища та характеризують етапи

формування зруденіння, які зумовили зміну його мінерального складу та розподілу рудних елементів впродовж процесів, які відбулися протягом різних часових періодів геологічного розвитку Самаро-Торецького рудного району і зумовили становлення стратиформних рудних тіл у сучасному вигляді.

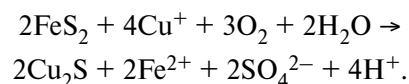
Найбільш ранньою ПА у сіроколірних проверстках картамишської світи є ПА глобулярного піриту. У різноманітній кількості, незалежно від положення сіроколірних горизонтів, глобулярний пірит поширений як у зрудених верствах, так і поза ними. Регіональне розповсюдження цього мінералу зумовлює загальне збагачення сульфідною сіркою рудоносних верств. Різко від'ємні значення $\delta^{34}\text{S}$ цього піриту та морфологія виділень вказують на його біогенне походження. Біогенний пірит формується на стадії раннього діагенезу [12] в процесі життєдіяльності анаеробних сульфатвідновлювальних бактерій *Desulfovibrio desulfuricans* у придонному шарі осаду під час розкладання захоронених органічних решток відмерлих морських організмів. З цією діяльністю пов'язане відновлення сульфат-іона з морської води. Процес біогенної сульфат-редукції описують узагальненою формулою: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ [12], де CH_2O символізує органічну речовину. Локальні концентрації згенерованого таким чином сульфід-іона призводять до утворення аморфного сульфиду Fe, по якому розвивається макінавіт $\text{FeS}_{0,9}$. За умов дефіциту кисню він трансформується в гексагональний піротин ($\text{FeS}_{1,1}$). Ці мінерали є прекурсорами грейгіту (Fe_3S_4), поширеного у сучасних осадових комплексах, що утворюється за відновлювальних умов осадо-нагромадження та добре діагностується завдяки властивій йому магнітності. В процесі реакції з сірководнем чи сіркою макінавіт та грейгіт заміщуються піритом, здебільшого глобулярним [12]. Такий механізм утворення сульфідів обмежений необхідністю постійного надходження морської води через збідніння придонного шару на сульфат-іон. Тому шар свіжого осаду, до кількох метрів за потужністю, є суттєвим бар'єром, який викликає припинення діяльності сульфат-відновлювальних бактерій [12]. Відповідно, етап біогенного піритоутворення відбувся безпосередньо під час формування сіроколірних морських прошарків у нижньопермському басейні Північно-Західного Донбасу.

Формування сфалерит-галеніт-халькозинової (\pm борніт-1, халькопірит-1) і борніт-дігеніт-халькопіритової ПА виділено в етап стратиформного рудоутворення. Його початок ознаменувався надходженням у сіроколірні проверстки розчинів, які несли халькофільні Cu, Pb, Zn, Ag, As, Cu, Hg, Mo, Pb, S, Bi і Te, сидерофільний Re і, вірогідно, Au, Pt, Pd і Rh, літофільні Mn, U, а також, можливо, Ca та Mg. Такий комплекс елементів загалом є типовим для магматогенних розчинів.

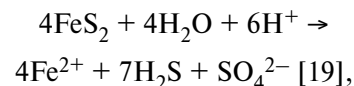
Кристалізація галеніту і сфалериту у складі сфалерит-галеніт-халькозинової ПА визначалася підвищеною карбонатністю теригенних порід та присутністю у рудовмісних горизонтах проверстків вапняків, які слугували відновним буфером, що стимулював кристалізацію сульфідів Pb і Zn. Утворення борніт-дігеніт-халькопіритової ПА, яка змінює цю ПА вище по рудних горизонтах і накладена на неї, засвідчує різко контрастні умови в процесі рудоутворення у сіроколірних проверстках.

Згідно з проведеними дослідженнями органічної речовини [7], встановлено, що рудоутворення здебільшого відбувалось в окисних умовах, що призводило до додаткової деградації органічної речовини в рудних тілах.

Основну частину металів, привнесення яких обумовило утворення стратиформних рудних тіл, накопичено шляхом заміщення багатой вкрапленості глобулярного піриту в сірих проверстках. У праці [15] запропоновано таку узагальнену реакцію цього процесу:



Також пірит міг розчинятись, продукуючи H_2S :



завдяки чому сульфіді Cu, Pb і Zn могли кристалізуватися безпосередньо з розчину.

Одним з кінцевих продуктів обох реакцій є сульфат-іон, який підкислює розчин і, як зазначено вище, є відомим каталізатором, який знижує температуру крекінгу органічної речовини, інтенсифікуючи швидкість її дозрівання. З іншого боку, сульфатні розчини інтенсивно нейтралізуються карбонатним буфером, який визначає лужність середовища, сприяючи кристалізації сульфідів у послідовності сфалерит — галеніт — халькозин зі зниженням рН.

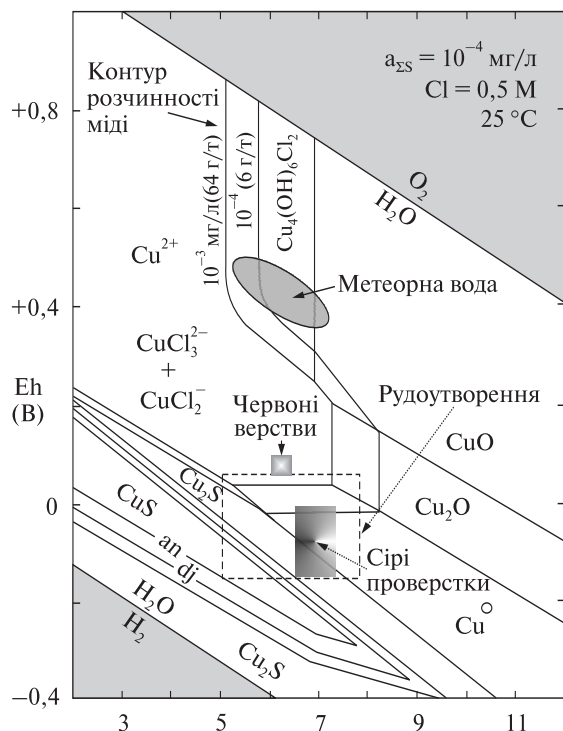


Рис. 8. Діаграма Eh — рН для мінералів та сполук системи Cu—O—H—S—Cl [14] з полем умов утворення стратиформного мідного зруденіння Північно-Західного Донбасу. Символи мінералів: an — аніліт, dj — джарлеїт

Кристалізація доломіту, який, супроводжуючи рудоутворення, заміщував седиментаційний кальцит і формував сингенетичні сульфідно-доломітові гнізда, може вказувати на зниження рН нижче 6—7 [16]. Однак факт розчинення теригенних уламків кварцу є індикатором локально лужних умов — рН до 7,5—8. Вірогідно, рН середовища суттєво залежав від концентрації сульфат-іона і від врівноваженості рудоутворювальних розчинів з окиснювальними червоноколірними верствами. Згідно з вищенаведеними результатами вивчення ізотопного складу кисню карбонатного цементу з сіроколірних горизонтів, перекристалізація карбонатів відбувалася за участі метеорних вод. Чітких ознак утворення карбонатів з ендогенних чи формаційних вод не відмічено. Тому ймовірно, що ізотопний склад кисню карбонатів урівноважувався з підземними водами, які насичували сіроколірні проверстки і знаходились в зоні активного водообміну з метеорними водами.

Eh, визначений експериментально для порід різного кольору, що складають картамишські верстви, становить від 54 до 86 мВ для

червоних порід, від –3 до –71 — для відновних сіроколірних проверсток та від 5 до 12 — для перехідних плямистих строкатобарвних прошарків [3]. Відповідно до цих параметрів та вірогідних величин рН, на діаграму стабільності сполук Cu в координатах Eh—рН (рис. 8) [14] було винесено поля, які за умовами відповідають червоно- і сіроколірним верствам. Ділянка Eh—рН сіроколірних верств перекриває поле стабільності спостережених у рудних тілах сульфідів Cu, а червоноколірних — характеризує умови, сприятливі до їх розчинення й переносу Cu водними розчинами. Таким чином, контрастний електрохімічний бар'єр на межі червоно- та сіроколірного середовищ є очевидним і за присутності осаджувального агента, яким є біогенний пірит, мідь мала осаджуватися з окиснених металвмісних флюїдів, урівноважених з червоноколірними верствами.

Більш корисними з точки зору інтерпретації рудоутворювальних процесів є діаграми полів стабільності мінералів у координатах $\log f_{O_2}$ (газ) — $\log a_{Fe^{2+}}/(a_{Cu^{+}})^2$ (рис. 9), отримані за результатами числового фізико-хімічного моделювання мінералоутворення для системи складу Cu — Fe — S — O — H — Cl [23]. Згідно з ними, заміна халькозину борнітом, а далі халькопіритом чітко залежить від співвідношення значень активності іонів Fe^{2+} та Cu^{+} , а також від концентрації сульфідної сірки у розчині. Так, за значення $\log a_{H_2S} = -5,0$ зі зростанням активності Fe^{2+} поле стабільності халькозину змінюється полем стабільності борніту, яке, в свою чергу, змінюється полем стабільності халькопіриту (рис. 9, а). З подальшим зростанням активності Fe^{2+} поле стабільності халькопіриту змінюється полями стабільності піриту (за вищих значень f_{O_2}) або піротину (за нижчих значень f_{O_2}). Ділянка стабільності ковеліну змінює поле кристалізації халькозину за підвищення f_{O_2} . Вже зі зниженням $\log a_{H_2S}$ до –7,0 (рис. 9, б) поля піриту й піротину відсутні. Замість них поле гематиту безпосередньо змінює поле борніту за відсутності ділянки стабільності халькопіриту. Воно також межує з полем стабільності халькозину та за відновлювальних умов змінюється полем стабільності магнетиту. За умови $\log a_{H_2S} \leq -10,0$ (рис. 9, в, г), поле стабільності халькозину безпосередньо межує з полем стабільності гематиту, а кристалізація борніту та халькопіриту не відбувається. Зі зниженням активності H_2S відбувається поступове звуження полів стабільності

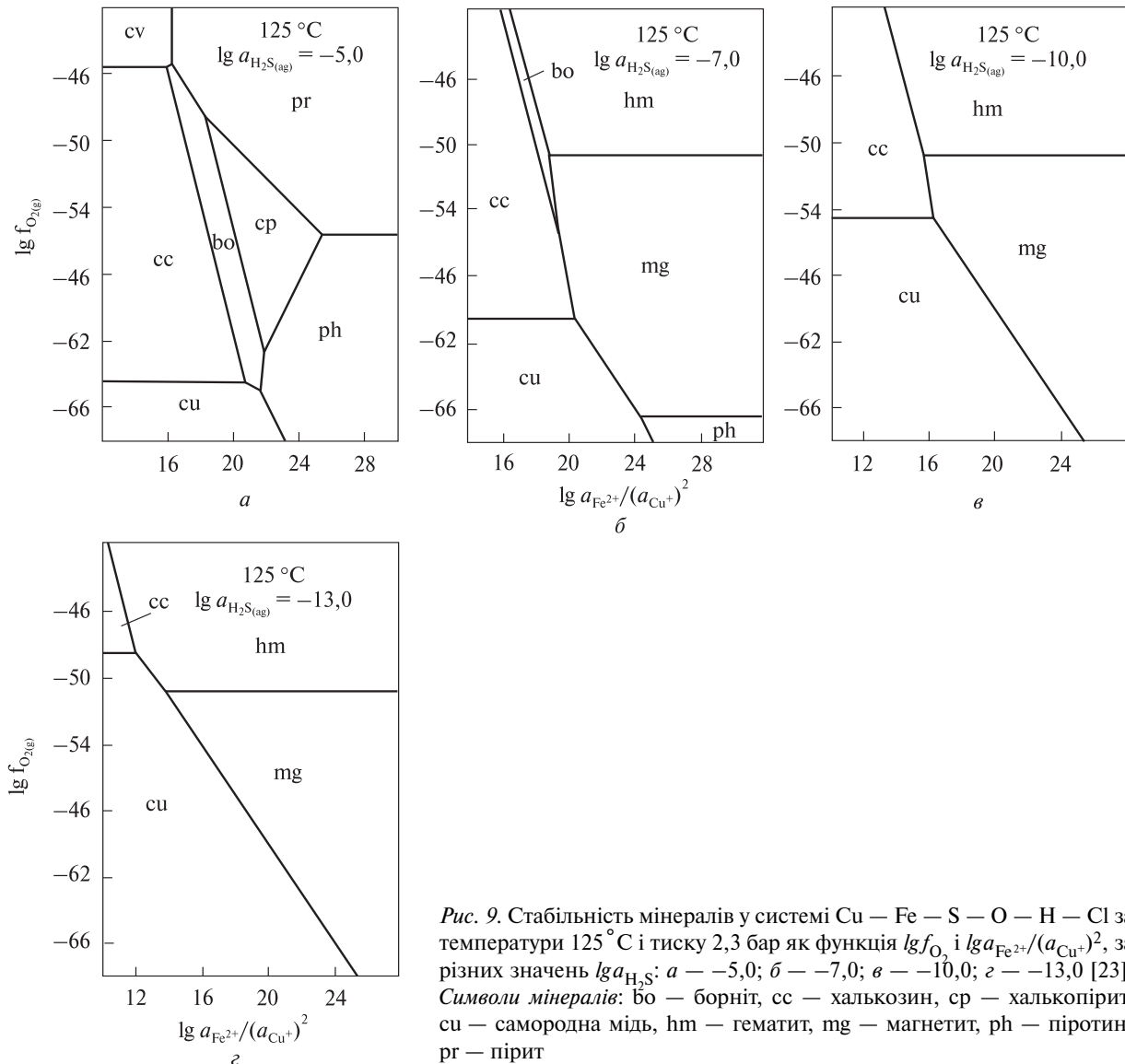


Рис. 9. Стабільність мінералів у системі Cu – Fe – S – O – H – Cl за температури 125 °С і тиску 2,3 бар як функція $lg f_{O_2}$ і $lg a_{Fe^{2+}}/(a_{Cu^+})^2$, за різних значень $lg a_{H_2S}$: а – -5,0; б – -7,0; в – -10,0; г – -13,0 [23]. Символи мінералів: бо – борніт, сс – халькозин, ср – халькопірит, су – самородна мідь, hm – гематит, mg – магнетит, ph – піротин, пр – пірит

сульфідів Cu в бік меншого співвідношення активностей іонів Fe^{2+} і Cu^+ та їх зміщення в бік вищої f_{O_2} . Як видно з діаграм, за достатньо високих значень концентрації сульфідної сірки та високого значення співвідношення активностей міді й заліза, кристалізація мінералів у послідовності халькозин – борніт – халькопірит може відбуватися й за зростання f_{O_2} , тобто за відповідного підвищення Eh середовища.

Отже, спостережена вертикальна зональність у рудних тілах у послідовності заміни мінералізації халькозину-1 борнітом-2, а останньої – халькопіритом-2 знизу вгору свідчить про досить високу, достатню для формування халькопіриту й борніту, концентрацію сульфідної сірки у рудоутворювальних розчинах, що фільтрувалися крізь сіроколірні про-

верстки. Цілком ясно, що знизу вгору в сіроколірних проверстках Eh середовища знижувався, тому формування зазначеної зональності не може бути пояснене його зростанням. Окрім того, оскільки як борніт-2, так і халькопірит-2 заміщують халькозин-1, є підстава вважати, що їх утворення є наслідком підвищеної активності іона Fe^{2+} у верхніх частинах сіроколірних горизонтів і з часом його активність зростала, що було причиною його реагування з халькозином-1. В цілому формування такої зональності, вірогідно, зумовлено змішуванням низькоокислених, початково лужних, однак внаслідок різної міри урівноваження з червоноколірними верствами здебільшого окиснених металонесних флюїдів, які надходили знизу вгору крізь розломні зони, з під-

земними водами зони активного водообміну, що насичували сіроколірні проверстки. Згідно з більш важким ізотопним складом S у порівнянні з біогенним піритом рудоутворювальні розчини інтерпретуються як глибинні. Концентрація сірки, очевидно, значною мірою контролювалася присутністю біогенного піриту. Місцями його наявність визначала осадження рудних сульфідів повністю. Вірогідно, Cu переносився у складі хлоридних комплексів, хоча не можна виключати суттєву роль у переносі Cu сульфатних сполук, що домінують над хлоридними сполуками Cu в окисному середовищі [21].

З іншого боку, заміщення борнітом-2 халькозину-1, а халькопіритом-2 борніту-2 впродовж етапу стратиформного рудоутворення засвідчує, що зі згасанням гідротермальної діяльності взаємодія підземних вод з рудними тілами призводила до зростання активності Fe^{2+} , а Cu виносився із системи і міг перевідкладатися, наприклад, у нижчій зоні халькозину. Утворення борніту-2 та халькопіриту-2, вірогідно, відбувалося доти, доки вільна сульфідна сірка була присутня завдяки наявності більш ранніх сульфідів. Зниження її концентрації призводило до розвитку гематит-гетитової мінералізації у верхніх частинах рудних тіл.

Джарлеїт формується за температури $<93^{\circ}C$ [20]. Отже, можна зробити висновок про низьку температуру ($<100^{\circ}C$) розчинів, з яких відбулося осадження джарлеїту у складі стратиформних мідних руд. Температура, не вища від $80-150^{\circ}C$ у рудоносних верствах Бахмутського трогоу, підтверджується й відповідним рівнем дозрілості органічної речовини [6].

Останнім етапом рудоутворення є *етап гіпергенного збагачення руд*, на якому сформувалися малахіт-азурит-лімонітова та ковелін-дігеніт-халькозин-джарлеїт-марказитова ПА.

Малахіт-азурит-лімонітова ПА формується у зонах відслонення рудних тіл на денній поверхні, де сіроколірні проверстки інтенсивно почервонілі та імпрегновані малахітовим і меншою мірою азуритовим цементом. Трапляються щільні стягнення хризосоли (Cu-вмісного монтморилоніту). Ці мінерали повсюдно асоціюють з лімонітовими агрегатами, що, сформувавшись в сильно окисних умовах, насичують почервонілі рудні тіла.

Ковелін-дігеніт-халькозин-джарлеїт-марказитова ПА замінює малахіт-азурит-лімонітову по падінню рудних тіл, розвиваючись по-

перед у їх почервоніння у приповерхневих ділянках та поблизу розломних зон. Халькозин-2 і джарлеїт формують густу вкрапленість у породі, масово заміщуючи всі попередні сульфідні. Ковелін і, ділянками, дігеніт-2 розвиваються по них. У Картамишському рудопрояві міді Бахмутського трогоу переважає мінералізація джарлеїту [10], хоча у багатьох інших рудопроявах він присутній у мізерній кількості і характеризується явно більш пізнім походженням по відношенню до халькозину. До складу цієї ПА також входять спіонкопіт і яровіт, які кристалізувалися сумісно з ковеліном у процесі розчинення стратиформного мідного зруденіння, а також самородне срібло, яке могло кристалізуватися за розчинення срібловмісних сульфідів. У процесі окиснення рудних тіл відбувається перекристалізація піритових глобул та розвиток марказиту по глобулярному піриту, що, згідно з експериментами по дослідженню рівноваги пірит — марказит, засвідчує зниження рН нижче 5,5 [18]. У периферійних частинах рудних тіл гетит безпосередньо заміщує сульфідні, сприяючи почервонінню сіроколірних порід, яке зумовлено розвитком гетитового цементу. Гетит подекуди псевдоморфно заміщує глобулярний пірит та сульфідні міді.

Зміна утворення халькозину дігенітом і ковеліном зумовлена зростанням Eh середовища, який відображений у зростанні f_{O_2} на вищеописаних діаграмах (рис. 9, а). Надходження з поверхні метеорних вод, які спричинили зростання Eh у рудоутворювальних верствах, є достатнім поясненням розвитку ковелінової і дігенітової мінералізацій на фронті гетитизації й почервоніння рудних тіл. За умов високої концентрації Fe та низької — Cu, а також за низької сульфідності системи і окиснювальних умов стабільною ставала гематит-гетитова ПА, формування якої відбувалось як шляхом самостійної кристалізації, так і в результаті заміщення сульфідів.

Отже, утворення зональності у порядку заміщення мінералів ковелін — дігеніт — джарлеїт — халькозин попереду фронту тотального почервоніння рудного тіла та розчинення мідних руд є наслідком зниження інтенсивності окиснення рудоутворювального середовища. Гравітаційна фільтрація метеорних вод за падінням рудовмісних теригенних порід сприяла розчиненню раніше сформованих сульфідів Cu з поступовим заміщенням міне-

ралів у послідовності від ранніх до пізніх: халькозин — джарлеїт — дігеніт — ковелін у процесі зростання Eh. Ці флюїди прогресивно збагачувалися на розчинні сполуки Cu, переносили їх по падінню рудних тіл у більш відновне середовище і шляхом масового заміщення раніше сформованих сульфідів перевідкладали Cu з формуванням зон збагачення, складених халькозином-2 чи джарлеїтом.

Температура мінералоутворення під час процесів гіпергенезу була низькою, ділянками нижчою від 39 °С. Нижче цієї відмітки нестабільний дігеніт не кристалізується і ковелін безпосередньо заміщував халькозин чи джарлеїт.

Висновки. Аргіліти та пісковики сіроколірних проверстків картамишської світи південної частини Бахмутського трюгу збагачені на Co, Ni і W та збіднені на B, Ca, La, Lu, Rb і Tl порівняно з кларками у відповідних породах. Згідно з таким набором геохімічних аномалій, зоною зносу теригенного матеріалу, вірогідно, була західна ділянка Українського щита. Впродовж утворення стратиформних рудних тіл сіроколірні проверстки були збагачені на Ag, As, Bi, Ca, Cd, Cu, Hg, Mg, Mn, Mo, Pb, Re, S, Te, U і Zn, а також збіднені на W. Навколо рудні зміни проявлені у локальному підвищенні вмісту елементів, властивих зруденілим зонам. Зазначений комплекс елементів, накопичених у рудних тілах, є типовим для низькотемпературної магматогенної гідротермальної діяльності.

Згідно з результатами виконаного комплексу мінералогічних і геохімічних досліджень (беручи до уваги результати досліджень, викладені у праці [5]), стратиформне рудоутворення у нижньопермських відкладах Північно-Західного Донбасу було мультиетапним. Виділяються три етапи рудоутворення: біогенного піритоутворення, стратиформного рудоутворення та гіпергенного збагачення.

На етапі біогенного піритоутворення, що відбувся на стадії раннього діагенезу в придонному шарі осаду, у сіроколірних проверстках внаслідок життєдіяльності анаеробних сульфат-відновлювальних бактерій кристалізувався глобулярний пірит.

На етапі стратиформного рудоутворення відбулося утворення стратиформних руд, які формувалися внаслідок надходження глибинних металоносних розчинів у сіроколірні проверстки вздовж розломних зон. Поклади стра-

тиформного зруденіння здебільшого характеризуються вертикальною рудно-мінеральною зональністю, яка зумовлена накопиченням халькозинових руд у нижніх частинах рудних тіл, а борнітової і халькопїритової бідних мінералізацій — у верхніх, з формуванням мінералів у послідовності халькозин — борніт — халькопїрит. Становлення такої зональності, вірогідно, відбулося в процесі змішування рудоутворювальних розчинів з підземними водами сіроколірних проверстків. Останні, згідно з дослідженнями ізотопного складу вуглецю та кисню в карбонатах і органічній речовині, знаходились в зоні активного водообміну, являючи собою метеорні води, які надходили в рудні тіла з денної поверхні чи морського басейну. Рудоутворення залежало від концентрації металів (Cu, Fe, Pb і Zn) і сірки в рудоутворювальних розчинах, а також від проникності та літологічного складу вмісних порід. Формування галеніт-сфалеритових руд контролювалось карбонатністю рудовмісних верств.

На етапі гіпергенного збагачення в процесі проникнення метеорних вод з поверхні, де розвивались малахіт-азурит-лімонітові агрегати, сульфідні мінерали розчинялись, що сприяло мобілізації та перевідкладенню Cu в рудних тілах з формуванням мінералів у послідовності халькозин — джарлеїт — дігеніт — ковелін. Фільтруючись по падінню рудних верств, розчини насичувались металами і перевідкладали їх на шляху подальшої фільтрації у більш відновному середовищі на сульфідному бар'єрі більш раннього стратиформного зруденіння, формуючи зони збагачення на Cu. За гіпергенних процесів окиснення та збагачення рудних тіл відбувалось додаткове дозрівання органічної речовини, що проявлено в аномальному зниженні її $\delta^{13}\text{C}$. Вірогідно, основним чинником інтенсифікації дозрівання був підвищений вміст сульфат-іона. Мінералоутворення в процесі формування зони збагачення контролювалось величиною окисно-відновного потенціалу, який поступово знижувався з віддаленням від зон почервоніння рудних тіл, а також змінами концентрацій Cu і S у розчині.

Вирішення питання щодо перспективності видобутку міді у Північно-Західному Донбасі вимагає постановки цільових робіт на розвідку окремих об'єктів, серед яких першочерговими є багатоярусні ділянки. Глибину буріння свердловин необхідно збільшити до 800—1000 м.

Для встановлення генетичної природи та віку зруденіння рекомендується провести систематичні комплексні сучасні геохімічні й ізотопно-геохімічні дослідження післяседиментацій-

них рудних і нерудних мінералів. З метою підвищення рентабельності майбутнього видобутку міді необхідно визначити можливі ресурси кошовних металів у рудопроявах.

1. *Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г.* Краткий справочник по геохимии. — М. : Недра, 1970. — 280 с.
2. *Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. та ін.* Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т. 1. Металічні корисні копалини. — К.-Львів : Центр Європи, 2005. — 785 с.
3. *Данилов И.С.* К вопросу о природе и геохимических условиях образования пёстрой окраски триасовых и пермских отложений Западного Донбасса // Литология и полез. ископаемые. — 1968. — № 5. — С. 100—106.
4. *Ємець А.В., Жикаляк Н.В., Решетарський П.Ф.* Рудопроявлення міді Бахмутської котловини (Северо-Западный Донбас): новые данные по минералогии и генезису // Сб. науч. работ УкрГГРИ. — 2004. — № 1. — С. 89—97.
5. *Ємець О.В.* Етапи формування стратиформних рудопроявів міді типу "red-bed" у Північно-Західному Донбасі: результати мінералогічних та геохімічних досліджень. Ч. 1 // Мінерал. журн. — 2008. — 30, № 4. — С. 77—90.
6. *Ємець О.В., Загнітко В.М.* Вплив термального поля Землі на дозрівання органічної речовини в міденосних верствах Бахмутської улоговини (Північно-Західний Донбас, Україна) // Энергетика Земли, її геолого-екологічні прояви, науково-практичне використання: Зб. наук. праць КНУ ім. Т. Шевченка. — 2006. — С. 144—149.
7. *Ємець О.В., Пютман В., Жикаляк М.В.* Геохімія органічної речовини у міденосних проветрках Бахмутського трюгу (Північно-Західний Донбас) // Мінерал. журн. — 2008. — 30, № 1. — С. 66—79.
8. *Кравченко Г.Л., Сахацький И.И.* О присутствии золота и серебра в медистых песчаниках Донбасса // Геол. журн. — 1975. — № 1. — С. 119—123.
9. *Лурье А.М., Краснопецева Г.Н.* Меденосность нижнепермских отложений Донбасса. — М. : Наука, 1969. — 116 с.
10. *Шумилов И.Х., Шубин Ю.П., Каблис Г.Н.* Сульфиды меди, слагающие псевдоморфозы по флоре в пермских отложениях восточной оконечности Бахмутской котловины Донбасса // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 4. — С. 38—46.
11. *Anders E., Ebihara M.* Solar-system abundances of the elements // Geochim. et cosmochim. acta. — 1982. — 46. — P. 2363—2380.
12. *Berner R.A.* Sedimentary pyrite formation: An update // Ibid. — 1984. — 48. — P. 605—615.
13. *Breit G.N., Wanty R.B.* Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis // Chem. Geol. — 1991. — 91. — P. 83—97.
14. *Brown A.C.* A common basin-scale, gravity-driven, evolved-meteoritic water model for the White Pine sulphide-facies copper mineralization and Keweenaw native copper lodes, northern Michigan // Proc. 9th Biennial SGA Meeting "Mineral Exploration and Research: Digging Deeper". — Dublin (Ireland), 2007. — P. 265—268.
15. *Haynes D.W.* Stratiform copper deposits hosted by low-energy sediments: I. Timing of sulfide precipitation — A hypothesis // Econ. Geol. — 1986. — 81. — P. 250—265.
16. *Hesse R.* Early diagenetic pore water/sediment interactions: modern offshore basins // Diagenesis: Geosci. Canada Repr. Ser. — 1990. — 4. — P. 277—316.
17. *Krejci-Graf K.* Geochemical diagnosis of facies // Geol. Soc. Yorkshire Proc. — 1964. — 34. — P. 469—521.
18. *Murowchick J.B., Barnes H.L.* Marcasite precipitation from hydrothermal solutions // Geochim. et cosmochim. acta. — 1986. — 50. — P. 2615—2629.
19. *Ohmoto H., Lasaga A.C.* Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems // Ibid. — 1982. — 46. — P. 1727—1745.
20. *Potter R.W.* An electrochemical investigation of the system copper-sulfur // Econ. Geol. — 1977. — 72. — P. 524—542.
21. *Rose A.W.* The effect of cuprous chloride complexes in the origin of red-bed copper and related deposits // Ibid. — 1976. — 71. — P. 1036—1048.
22. *Rosler H.J., Lange H., Pilot J.* Analyse der geochemischen Ablagerungsbedingungen von Sedimenten // Freiberg. Forschungsh. — 1971. — 272. — P. 9—30.
23. *Sverjensky D.A.* The role of migrating oil field brines in the formation of sediment-hosted Cu-rich deposits // Econ. Geol. — 1987. — 82. — P. 1130—1141.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
ДРГП "Донецькгеологія", Артемівськ

Надійшла 10.12.2008

РЕЗЮМЕ. Исследована геохимия элементов сероцветных горизонтов картамышской свиты Бахмутского трога. Безрудные аргиллиты и песчаники обогащены Co, Ni и W и обеднены B, Ca, La, Lu, Rb и Tl по отношению к соответствующим кларкам. В процессе рудообразования серые прослойки были обогащены Ag, As, Bi, Ca, Cd, Cu, Hg, Mg, Mn, Mo, Pb, Re, S, Te, U и Zn и обеднены W. Выявлено, что оруденение формировалось в три этапа: биогенного пиритообразования (формирование минерализации глобулярного пирита в процессе бактериальной сульфат-редукции на стадии раннего диагенеза осадка), стратиформного рудообразования (поступление вдоль разломных зон глубинных металлоносных рудообразующих растворов в сероцветные горизонты, формирование рудных тел с их смешиванием с подземными водами метеорного происхождения сероцветных слоёв) и гипергенного обогащения (переотложение Cu на фронте окисления рудных тел).

SUMMARY. Element geochemistry of the copperferrous grey-coloured horizons of the Kartamysh suite of the Bahmut Trough was investigated. Barren argillites and sandstones are enriched in Co, Ni and W but depleted in B, Ca, La, Lu, Rb and Tl in comparison with the corresponding clarks. The ore-forming processes have enriched the grey horizons in Ag, As, Bi, Ca, Cd, Cu, Hg, Mg, Mn, Mo, Pb, Re, S, Te, U and Zn but depleted in W. Three ore-forming phases were established: biogenic pyrite-forming (the formation of globular pyrite mineralization in the process of bacterial sulphate-reduction during the stage of early diagenesis of the sediments), stratiform ore-forming (inflowing of the metalliferous ore-forming deep-water solutions into the grey horizons, the formation of the ore bodies during mixing of the depth fluids with the underground waters of meteoric origin of the grey interbeds) and hypogene enrichment (redistribution of Cu in front of the ore bodies oxidation).