

УДК 553.241.3

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЛУНИТОВОГО КВАРЦИТА: ОСОБЕННОСТИ И ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

© 2020 г. А. З. Вдовец*

АО «РУСАЛ Всероссийский алюминиево-магниево-институт», Средний пр., 86, Санкт-Петербург, 199026 Россия

*e-mail: avdovets@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2018 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 09.09.2019 г.

На основании 5 тысяч анализов рядовых геологоразведочных проб алунитовых кварцитов 4 месторождений (Беганьского, Украина; Хафтсандук, Иран; Большая Кременуха и Качарское, Казахстан) и 6 тысяч микронзондовых анализов алунита изучено изменение трех показателей состава алунитового кварцита: 1) содержания алунита, 2) мольной доли калия в алуните, 3) соответствия количества калия и натрия количеству алунитовой серы. Все три показателя изменяются в широком диапазоне. Между ними более чем в половине разведочных выработок установлена линейная корреляция, иногда очень сильная, близкая к функциональной зависимости, особенно для пары: содержание алунита – мольная доля калия в алуните. В трех первых из вышеназванных месторождений эта связь почти всегда положительная, а в последнем – всегда отрицательная, т.е. при увеличении в породе содержания алунита он становится в первом случае более калиевым, а во втором – более натриевым. Алунитовый кварцит слагает закономерную зону инфильтрационной метасоматической колонки сернокислотного изменения алюмосиликатных пород в условиях, вероятно, близких к изотермическим. Однако сильная изменчивость содержаний основных минералов (алунита и кварца) и состава самого алунита указывает на отличие модели образования алунитового кварцита от предусмотренной метасоматической теорией для изотермического инфильтрационного метасоматита. Согласно теории, при его формировании изменение состава раствора и породы происходит, в основном, на границах зоны, и для него не характерна значительная изменчивость состава породы и отдельных минералов в пределах зоны. При формировании алунитового кварцита состав раствора и породы изменяется не только на границах, но и внутри зоны из-за продолжающегося окисления серных соединений раствора с образованием сульфата. Повышение концентрации сульфата приводит к пересыщению раствора по отношению к алуниту и вызывает его осаждение внутри зоны с заполнением пустот и замещением (вытеснением из породы) кварца. Остывание, разогрев или изменение состава растворов гидротермальной системы приводит к изменению во времени соотношения калия и натрия в осаждаемом алуните. Образование алунита внутри алунитовой зоны, сопровождаемое изменением в нем мольной доли калия, является причиной высокой изменчивости состава алунитового кварцита и существования связи между содержанием алунита и его мольной долей калия. Если вклад более калиевого алунита в изменчивость его общего содержания выше, чем более натриевого, вероятно появление положительной связи, в противном случае вероятно появление отрицательной связи.

Ключевые слова: метасоматизм, алунитовый кварцит, алунит, мольная доля калия, линейная корреляция, генезис

DOI: 10.31857/S0016777020020069

ВВЕДЕНИЕ

Алунитовый кварцит представляет интерес, с одной стороны, как околорудный метасоматит многих эпитеермальных и медно-порфировых месторождений, а с другой – как сырье для производства глинозема, сульфата калия, серной кислоты и другой продукции. В результате возникает довольно редкая ситуация, когда геологической разведке подвергается сама метасоматическая порода с проходкой большого количества разведочных выработок и отбором множества рядовых

проб, что позволяет получить картину изменений состава породы во всем объеме метасоматической зоны. Настоящая статья представляет собой попытку изучить закономерности подобных изменений и установить их связь с условиями образования алунитового кварцита.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Основным фактическим материалом для статьи послужили результаты химических анализов примерно 5 тысяч рядовых геологоразведочных

проб алунитовых кварцитов. При разведке алунитовых месторождений рядовые пробы анализируются обычно на 6 компонентов: SO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Na_2O и общее железо в форме Fe_2O_3 . Если алунит $(\text{K,Na})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ¹ является единственным серосодержащим минералом, то определяется общее содержание серы, которое целиком относится к алуниту. Если кроме алунита присутствует пирит, проба по особой методике обрабатывается щелочным раствором, обеспечивающим переход в раствор только алунитовой серы, по количеству которой судят о содержании алунита. Калий и натрий в алунитовых кварцитах практически всегда связаны только с алунитом.

Интервал отбора рядовых проб обычно составляет 1–3 м, что при мощностях алунитовых залежей от первых десятков до 100 и более метров позволяет достаточно детально отразить изменение состава породы.

В качестве основных объектов для настоящей работы выбраны 4 алунитовых месторождения: Беганьское (Украина), Хафтсандук (Иран), Большая Кременюха и Качарское (Казахстан). По каждому из них имеется по крайней мере несколько сотен проб, отобранных из разных частей залежи и проанализированных, помимо других компонентов, на калий и натрий. Кроме вышеуказанных есть еще около десятка месторождений и проявлений (Искинское, Шелеховское (Россия), Гушсай (Узбекистан), Ред Маунтин (США), Камикита (Япония) и др.), по которым имеются данные о вариации состава алунитовых пород (анализы проб картировочных скважин, групповых проб, образцов с поверхности и т.п.). Данные по этим объектам использовались для дополнительной характеристики изменчивости вещественного состава алунитовых кварцитов.

Для оценки изменчивости состава алунита на микроуровне было выполнено около 6 тысяч микрозондовых анализов в 14 образцах алунитовых кварцитов 7 месторождений: Беганьского, Хафтсандук, Большая Кременюха, Качарского, Гушсайского, Искинского и Шелеховского.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Для характеристики вещественного состава алунитового кварцита в настоящей работе использованы три основных показателя.

1. Массовое содержание алунитового серного ангидрида (SO_3), практически эквивалентное содержанию алунита и получаемое напрямую из химического анализа.

2. Мольная доля калия от суммы мольных количеств калия и натрия в алуните (МДК – “моль-

ная доля калия”), рассчитываемая по формуле $\text{МДК} = \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O} + 1.520\text{Na}_2\text{O}} \times 100\%$, где K_2O и Na_2O – массовые содержания оксидов калия и натрия в пробе; 1.520 – отношение молекулярных масс оксидов калия и натрия. Величина МДК может использоваться также для характеристики соотношения калия и натрия в алунитообразующем растворе.

3. Соответствие суммы мольных количеств калия и натрия стехиометрическому, равному половине мольного количества серы. Эта величина (СКН – “соответствие калия и натрия”) вычисляется по формуле $\text{СКН} = \frac{\text{K}_2\text{O} + 1.520\text{Na}_2\text{O} - 0.2941\text{SO}_3}{0.2941\text{SO}_3} \times 100\%$, где 0.2941 – отношение молекулярных масс оксида калия и серного ангидрида в чисто калиевом алуните. СКН показывает степень соответствия количества калия и натрия количеству алунитовой серы: нулевое значение говорит о точном соответствии, отрицательное – о дефиците щелочей, положительное – может указывать на ошибку химанализа.

Статистическая обработка данных была направлена в основном на выявление связи между отдельными показателями и проводилась с использованием дисперсионного, корреляционного и регрессионного одно- и двухфакторного анализов с помощью надстройки “Пакет анализа” программы Microsoft Excel (Макарова, Трофимец, 2002). Коэффициенты корреляции рассчитывались для пар $\text{SO}_3 \sim \text{МДК}^2$, $\text{SO}_3 \sim \text{СКН}$, $\text{МДК} \sim \text{СКН}$, а уравнения регрессии – для пар $\text{SO}_3 \sim \text{МДК}$ и $\text{SO}_3 \sim \text{СКН}$:

$$\text{SO}_3 = k\text{МДК} + C, \quad (1)$$

$$\text{SO}_3 = k\text{СКН} + C, \quad (2)$$

либо для трех показателей:

$$\text{SO}_3 = k_1\text{МДК} + k_2\text{СКН} + C,$$

где k – коэффициент линейной регрессии, C – свободный член.

В качестве элементарной статистической совокупности принималась совокупность проб по одной разведочной выработке (скважине, штольне, канаве). В случае большого количества проб и видимой неоднородности данных статистический анализ проводился для отдельных частей совокупности с целью выявления участков с наибольшей силой связи между показателями. В ка-

² Между SO_3 и МДК существует наведенная слабощелочная корреляция из-за разницы молекулярных масс калиевого и натриевого алунита. Коэффициент регрессии этой корреляции (–0.0156) во много раз меньше по модулю рассчитанных коэффициентов регрессии уравнения (1) в табл. 2. Это означает, что наведенная корреляция практически не сказывается на оценке геохимической корреляции $\text{SO}_3 \sim \text{МДК}$.

¹ Термин “алунит” в настоящей работе понимается как твердый раствор ряда алунит–натроалунит.

честве примера на фиг. 8е приведен график показателей состава по скважине 18 месторождения Хафтсандук, по которой в целом коэффициент корреляции пары $SO_3 \sim \text{МДК}$ (0.24) незначим. Однако феноменологическое изучение данных (Шарапов, 1965, с. 105) позволяет предположить согласованное изменение величин отдельно в верхней и нижней частях скважины. Действительно, если разбить совокупность на 2 части (22 пробы в интервале 11.2–41.55 м и 24 пробы в интервале 41.55–96.0 м), то в каждой из них коэффициенты корреляции (0.66 и 0.88 соответственно) оказываются значимыми (табл. 2). Общая слабая корреляция объясняется изменением характера связи в разных частях скважины. В нижней части значительно снижается общий уровень МДК при сохранении уровня SO_3 и уменьшается изменчивость SO_3 при сохранении изменчивости МДК. Уравнения парной регрессии для верхней части $SO_3 = 0.36\text{МДК} - 6.27$ и для нижней – $SO_3 = 0.19\text{МДК} + 9.66$ показывают, что при одном и том же изменении МДК изменение SO_3 в нижней части скважины почти в 2 раза (0.36/0.19) меньше, чем в верхней.

Пробы включались в совокупности для статистической обработки по единственному признаку – значению $SO_3 \geq 5$ мас. % (около 13% алунита). Отобранные для статистической обработки пробы проверялись на отсутствие грубых ошибок в определении содержаний компонентов алунита – серы, калия, натрия. Пробы, в которых величина СКН превышала +15%, исключались из рассмотрения как ошибочные, т.к. количество калия и натрия в алуните не может превышать количество серы. Для Беганьского месторождения максимальное допустимое значение СКН принималось +6% в связи с систематическим занижением содержаний калия (Вдовец, Берх, 1982).

Закон распределения анализируемых показателей в совокупностях проб, используемых в настоящей работе, часто заметно отличается от нормального. Особенности проведения статистических оценок для таких данных отмечаются во многих работах по математической статистике (Колемаев, Калинина, 2013; Налимов, 1960; Ткачев, 2013; и др.). Считается, что при большом числе проб статистические оценки возможны, хотя реальная вероятность ошибки может до двух раз превышать теоретическую. В связи с этим для корректности статистических выводов все оценки в настоящей работе выполнялись при уровне значимости 0.01 (допустимая вероятность ошибки первого рода 1%), более жестком, чем обычно используемый в геологии уровень 0.05 (5%). В этом случае даже при двукратном увеличении вероятности ошибки, сохраняется достаточно высокий уровень надежности.

В связи с тем, что статистической обработке подвергались не только прямые результаты химических анализов (SO_3), но и показатели состава, представляющие собой результаты арифметических выражений (МДК и СКН), важно сравнить их аналитическую дисперсию с общей. Выполнить такое сравнение возможно на примере Беганьского месторождения, по которому имеются результаты анализов контрольных проб. В табл. 1 на основании 103 проб, прошедших внутренний и внешний аналитический контроль, приведены значения общей и аналитической дисперсий и расчетное и критическое значения F-критерия. Для всех показателей расчетное значение F-критерия превышает критическое, причем для SO_3 и МДК – многократно, а для СКН – незначительно, указывая на то, что аналитическая ошибка мало влияет на наблюдаемые изменения содержания алунита и МДК, а на изменения СКН влияет довольно сильно, хотя и не критично (доля вариации, вносимой аналитической погрешностью – 43–53%). Это означает, что аналитическая погрешность практически не будет мешать выявлению связи между SO_3 и МДК, но будет заметно затруднять выявление связи с СКН.

Оценить достоверность получаемых показателей состава можно на примере скважины 24 месторождения Хафтсандук, анализы по которой были выполнены параллельно в лабораториях геологической службы Ирана и института ВАМИ (фиг. 8г, д). Как видно из приведенных диаграмм, характер изменения SO_3 и МДК по данным двух лабораторий практически одинаков, а показателя СКН – заметно различается, что говорит о высокой надежности определения первых двух показателей и меньшей – последнего. Это подтверждает вывод о малом влиянии аналитической ошибки на определение SO_3 и МДК и о заметном влиянии ее на определение СКН.

ХАРАКТЕРИСТИКА АЛУНИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Степень изученности рассматриваемых месторождений сильно различается. Для хорошо изученных и освещенных в опубликованной литературе месторождений все внимание в настоящей статье сосредоточено на основной теме – изменчивости состава алунитовой породы. Для недостаточно освещенных приведены также наиболее важные сведения по геологии, зональности, вещественному составу, взятые из разведочных отчетов, а также полученные автором при изучении этих месторождений.

Беганьское месторождение

Беганьское алунитовое месторождение находится на территории Закарпатской области Укра-

Таблица 1. Сравнение общей и аналитической дисперсий показателей состава алунитовых кварцитов Беганьского месторождения

Участок	Число проб	Параметр	Показатель состава		
			SO ₃	МДК	СКН
Беганьский	47	Общая дисперсия	22.37	24.70	85.65
		Аналит. дисперсия	0.18	2.70	36.97
		F расчетное	124.28	9.15	2.32
		F критическое	2.01	2.01	2.01
Дедовский	56	Общая дисперсия	24.82	56.11	291.62
		Аналит. дисперсия	1.09	7.31	153.23
		F расчетное	22.77	7.68	1.90
		F критическое	1.89	1.89	1.89

ины (48°14'00" С, 22°32'00" В) в пределах Внутрикарпатского срединного массива в горстовой зоне сочленения Закарпатского внутреннего прогиба с Большой Венгерской впадиной (Лазаренко и др., 1973). Месторождение состоит из двух участков – Беганьского и Дедовского, приуроченных к сбросам северо-западного направления, которые на Беганьском участке вмещают барит-полиметаллическую руду, а на Дедовском – безрудные (фиг. 1 и 2). На каждом участке сформирована сходная серия метасоматических пород: монокварциты, алунитовые и каолиновые кварциты, аргиллизиты, адуляризиты, пропилиты, а также развиты зоны опализации и пиритизации (Лейе и др., 1971; Вдовец, Берх, 1982, Вдовец, 1987). Алунитовые кварциты состоят в основном из алунита и кварца с примесью метагаллуазита, гематита, пирита. В зоне опализации часть свободного кремнезема находится в форме опала. Среднее содержание алунита на Беганьском участке – 34 мас. %, на Дедовском – 37 мас. %. Алунит существенно калиевый: на Беганьском участке почти чисто калиевый, на Дедовском – с заметной примесью натрия (средняя МДК соответственно 95 и 88%). На месторождении пробурено около сотни разведочных скважин, в которых из алунитовых кварцитов отобрано и проанализировано на основные компоненты алунита более 3000 проб.

Важным свойством алунитовых кварцитов Беганьского месторождения, проявленным особенно сильно в масштабах отдельной разведочной выработки, является связь между содержанием алунита и его составом. Положительная корреляция SO₃~МДК установлена более чем в 40% разведочных выработок – в 30 скважинах и в штольне (табл. 2, фиг. 1 и 2). Связь SO₃~СКН тоже устанавливается довольно часто (в 21 скважине), но

она в основном отрицательная (в 18 скважинах – отрицательная и в 3 – положительная). Для участков в целом значения коэффициентов корреляции SO₃~МДК и SO~СКН невысокие: для Беганьского участка соответственно 0.34 и –0.15, для Дедовского – 0.34 и –0.32, хотя и они являются значимыми ввиду большого числа проб. Таким образом, в целом повышение содержания алунита сопровождается увеличением в нем МДК и уменьшением СКН, т.е. увеличением калиевости алунита и ростом в нем дефицита щелочей. Приведенные в табл. 2 коэффициенты регрессии позволяют сравнить изменчивость показателей состава на участках. Средние модули коэффициентов уравнений (1) и (2) на Беганьском участке соответственно 1.28 и 0.44 и на Дедовском участке 0.76 и 0.33 показывают, что изменению SO₃ на единицу отвечают изменения МДК и СКН на Беганьском участке на 0.78 и 2.3 единицы, а на Дедовском – заметно выше: на 1.28 и 3.0 единицы.

На Беганьском месторождении имеется также закономерность изменения состава в масштабе всего массива алунитового кварцита. Области развития наиболее калиевого алунита, ограниченные на Беганьском участке изолинией среднескважинной МДК в 95%, а на Дедовском – в 90%, приурочены к зонам монокварцитов и основных сбросов (фиг. 1). На разрезах (фиг. 2) эта закономерность проявляется в приуроченности блоков с МДК > 98% на Беганьском участке и >90% на Дедовском к основным сбросам обоих участков. В этой же зоне или непосредственной близости от нее находятся и наиболее обогащенные алунитом блоки (Вдовец и Берх, 1982, с. 103).

Зону пониженных значений СКН удается выделить вблизи подошвы алунитовой залежи в скважинах 147, 232, 266, 715, 720, 721, 722, 724, 729,

Таблица 2. Значения и взаимосвязь показателей состава алунитовых кварцитов

№ выработки	Диапазон алунитовых кварцитов, м	Число проб	Средние значения			Коэффициенты корреляции			Коэффициенты регрессии	
			SO3	МДК	СКН	SO3~МДК	SO3~СКН	МДК~СКН	уравнение (1)	уравнение (2)
Беганьское месторождение										
Беганьский участок										
Скв. 2-С	150.0–262.0 223.0–262.0	24 10	12.78 12.12	94.6 94.6	-19.3 -15.4	0.42 0.42	-0.32 -0.87	-0.12 -0.30		-0.29
Скв. 147	6.1–188.3	47	12.20	97.4	-19.4	0.57	-0.03	0.13	1.00	
Скв. 172	23.0–79.0 45.8–94.7	17 12	8.92 8.89	92.3 92.2	-12.5 -12.6	0.54 0.84	-0.33 -0.27	-0.40 -0.26	0.73	
Скв. 232	95.5–153.0 95.5–142.8	31 26	16.60 17.50	97.8 98.4	-15.9 -14.0	0.71 0.74	-0.10 -0.52	0.36 -0.45	1.94 4.04	-0.30
Скв. 266	88.0–197.0 136.0–196.0	28 16	10.94 10.78	94.8 94.4	-17.3 -20.5	0.49 0.78	0.13 0.20	0.43 0.51	1.01	
Скв. 269	99.0–141.0 101.0–141.0	13 12	14.85 15.32	93.0 93.2	-16.6 -16.0	0.66 0.63	-0.58 -0.76	-0.23 -0.33		-0.34
Скв. 325	74.9–157.0	45	12.90	96.3	-14.2	0.62	0.11	0.40	0.55	
Скв. 330	21.0–140.6 37.9–89.9	32 20	16.91 16.76	97.2 97.4	-22.2 -25.3	0.37 0.75	-0.19 0.64	0.21 0.69	4.31	1.01
Скв. 715	13.9–108.3	45	8.93	96.1	-17.4	0.22	-0.48	-0.03		-0.20
Скв. 718	22.3–75.7	24	11.31	93.7	-18.6	0.67	0.00	0.06	0.92	
Скв. 719	1.0–152.4	62	12.28	96.4	-24.9	0.46	-0.55	-0.18	1.43	-0.31
Скв. 720	8.7–110.2	49	12.96	96.6	-22.4	0.50	-0.65	-0.19	0.50	-0.31
Скв. 721	10.9–87.9	35	12.88	93.7	-12.7	0.79	-0.69	-0.50	0.57	-0.31
Скв. 722	1.9–153.7 52.7–82.8 56.4–97.6 102.5–150.5	64 12 17 21	11.97 14.72 14.05 10.15	94.2 92.5 94.0 93.9	-21.0 -24.9 -25.4 -22.1	-0.10 0.82 0.01 0.04	-0.14 0.51 -0.70 -0.07	-0.17 -0.67 0.00 -0.69	0.51	-0.41
Скв. 724	11.4–187.7	76	13.51	95.8	-22.0	0.42	0.10	-0.39	0.99	
Скв. 726	13.5–162.0 13.5–63.0 90.8–145.0	73 25 25	12.33 9.37 14.67	95.2 95.7 94.8	-18.3 -15.7 -17.2	0.13 0.78 0.75	0.04 0.02 0.37	-0.07 -0.11 -0.14	0.94 1.95	

Таблица 2. Продолжение

№ выработки	Диапазон алунитовых кварцитов, м	Число проб	Средние значения			Коэффициенты корреляции				Коэффициенты регрессии		
			SO3	МДК	СКН	SO3~МДК	SO3~СКН	МДК~СКН	уравнение (1)	уравнение (2)		
Скв. 727	60.0–150.3	47	14.61	93.8	-22.3	0.54	-0.26	-0.26	0.36			
Скв. 728	8.7–76.0	22	12.03	95.7	-14.4	0.56	-0.02	0.23	1.81			
	32.6–57.6	11	14.30	96.0	-18.7	0.59	0.83	0.78		0.79		
Скв. 729	45.2–133.6	30	12.67	92.7	-15.4	0.59	-0.04	0.09				
	60.7–94.6	13	13.31	92.7	-9.1	-0.20	-0.74	0.63			-0.76	
	95.5–116.2	8	14.57	94.1	-24.1	0.85	0.11	-0.04	0.93			
Скв. 731	197.2–233.5	12	10.87	90.0	-13.7	0.70	-0.84	-0.79			-0.36	
Скв. 732	4.1–27.5	8	9.81	88.2	-16.9	0.90	0.16	0.47	0.41			
Скв. 735	5.0–192.3	62	15.39	95.8	-26.4	0.65	0.53	0.49	1.52		0.34	
Шт. 8	0.0–189.5	202	11.51	94.7	-17.1	0.51	-0.05	0.38	0.46			
<i>Дедовский участок</i>												
Скв. 219	6.2–98.3	27	13.86	92.2	-15.2	-0.25	0.41	0.12				
	6.2–71.0	19	14.03	90.3	-18.0	0.64	-0.56	-0.38	0.42			
Скв. 279	80.0–120.0	12	12.93	75.1	-15.1	0.72	-0.69	-0.15	0.32			
Скв. 531	152.3–190.2	11	11.74	91.8	-14.0	0.44	-0.24	-0.29				
	152.3–175.0	8	11.74	91.8	-14.0	0.85	-0.39	-0.37	0.69			
Скв. 736	54.0–133.7	34	14.63	82.2	-22.7	0.63	-0.01	0.23	0.47			
	96.2–129.2	14	19.57	86.1	-22.4	0.22	-0.67	-0.06			-0.40	
Скв. 749	9.0–74.3	31	15.39	81.6	-20.9	0.24	-0.52	0.14				
	18.2–61.7	19	17.14	82.4	-22.3	0.54	-0.67	-0.31			-0.51	
Скв. 753	9.0–132.0	48	16.14	87.8	-29.7	0.07	-0.60	0.24			-0.22	
	43.4–80.2	20	12.75	91.3	-24.8	0.57	-0.22	-0.08	0.46			
	94.2–110.0	8	17.85	87.3	0.3	0.89	-0.17	-0.04	1.17			
	65.3–132.0	33	15.87	86.5	-32.8	-0.07	-0.43	0.63				
Скв. 756	4.4–105.7	49	15.13	88.2	-25.7	0.22	-0.19	0.50				
	4.4–41.1	19	15.66	84.2	-31.5	0.36	-0.64	0.13			-0.25	
	34.1–60.5	12	15.98	87.1	-30.7	0.75	0.06	0.42	0.49			
	74.3–104.2	15	16.54	92.2	-22.3	0.92	0.44	0.54	1.17			
Скв. 764	44.2–105.6	23	12.35	89.7	-23.4	0.79	-0.70	-0.62	0.91		-0.24	
Скв. 782	119.5–182.6	19	11.31	87.1	-8.2	0.76	-0.33	-0.43	0.86			

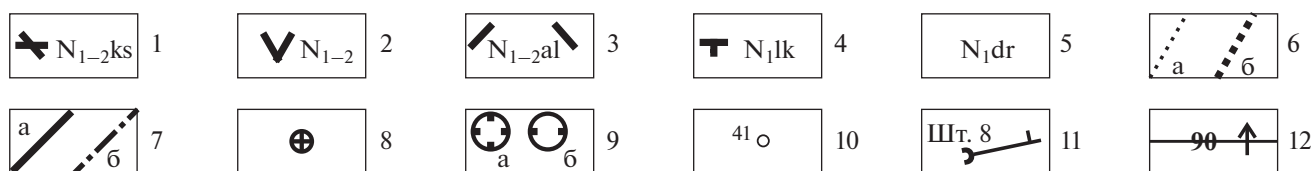
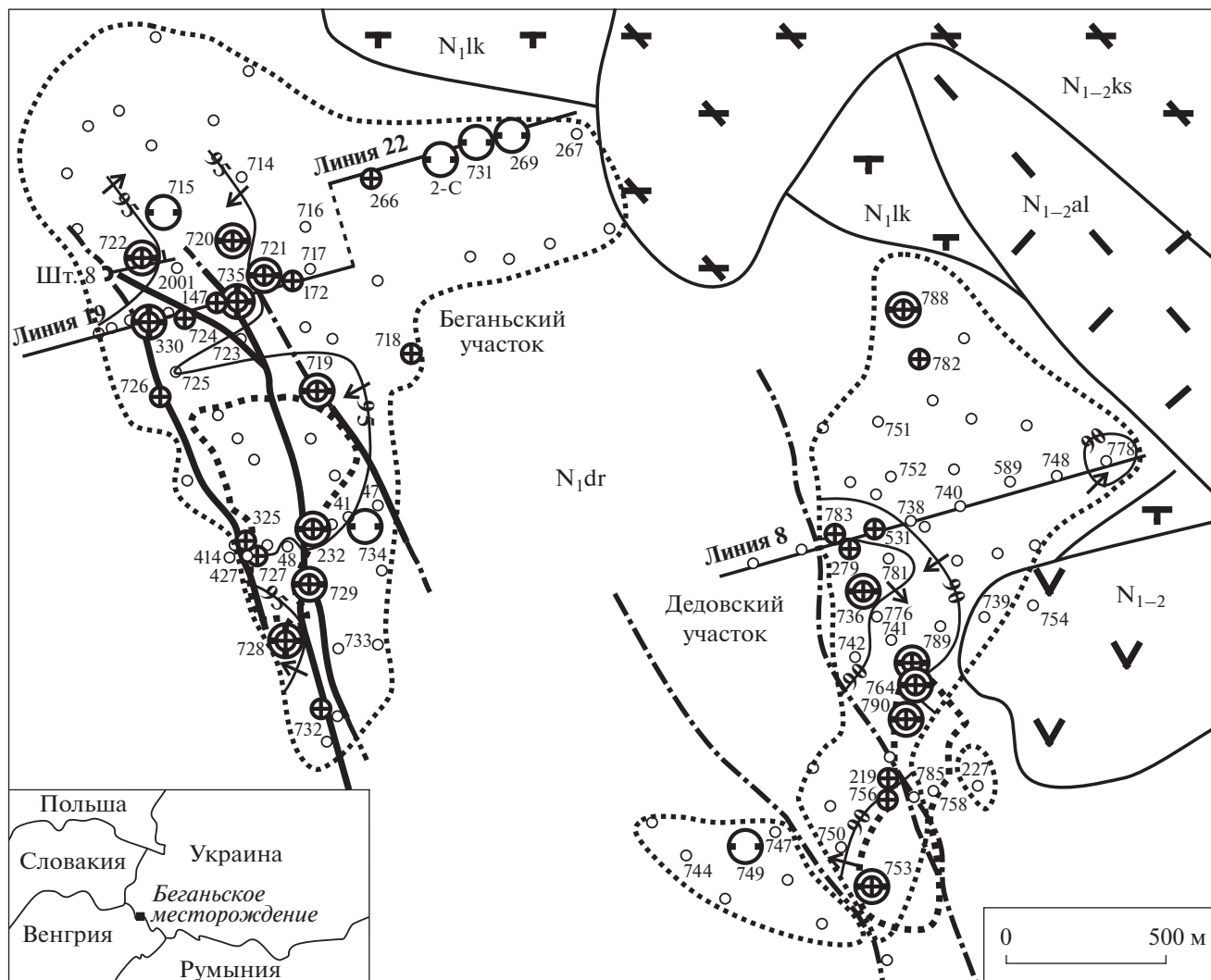
Таблица 2. Продолжение

№ выработки	Диапазон алунитовых кварцитов, м	Число проб	Средние значения			Коэффициенты корреляции			Коэффициенты регрессии	
			SO3	МДК	СКН	SO3~МДК	SO3~СКН	МДК~СКН	уравнение (1)	уравнение (2)
Скв. 783	61.8–177.8	45	20.94	90.9	-20.0	0.55	-0.31	-0.40	0.86	
Скв. 788	122.6–171.1	14	10.85	86.5	-4.6	0.77	-0.88	-0.74	0.57	-0.35
Скв. 789	52.6–116.0	31	13.27	90.9	-13.4	0.79	-0.72	-0.57	0.90	-0.51
Скв. 790	37.4–83.3	21	12.07	93.3	-15.9	0.08	-0.67	0.23		-0.16
	37.4–72.8	15	11.57	95.4	-10.8	0.73	-0.77	-0.76	1.30	-0.29
Месторождение Хафтсандук										
Скв. 2	10.0–58.3	28	15.33	36.2	-8.8	0.69	-0.13	-0.05	0.44	
Скв. 3	0.0–88.0	74	19.07	71.1	-3.1	0.08	0.05	0.29		
	16.0–68.0	42	18.70	75.0	-3.7	0.53	0.19	0.18	0.55	
Скв. 8	20.0–58.65	34	17.88	54.4	-3.1	0.09	-0.62	-0.04		-0.38
Скв. 9	1.3–40.0	36	21.33	64.9	-5.3	0.71	-0.58	-0.18	0.27	-0.92
Скв. 10	0.8–55.0	40	18.11	54.3	-1.5	0.28	-0.44	0.28		-0.29
	0.8–33.1	35	19.5	55.9	-1.8	0.21	-0.58	0.40		-0.81
	0.8–20.0	21	17.52	48.4	-2.0	0.67	-0.8	-0.38	0.19	-0.50
	26.0–42.5	12	16.57	36.6	-5.1	-0.86	-0.79	0.57	-1.38	
Скв. 11	0.6–40.0	33	20.00	66.1	-1.5	0.36	-0.16	-0.10		
	0.6–36.0	30	19.48	67.7	-1.9	0.66	-0.23	0.00	0.43	
Скв. 13	0.5–134.2	86	19.52	47.8	0.9	0.48	-0.22	-0.08	0.13	
	0.5–77.35	50	19.56	53.1	4.3	0.63	-0.33	-0.55	0.21	
Скв. 14	2.2–60.3	48	19.46	60.4	-1.2	0.87	-0.75	-0.79	0.38	-0.35
Скв. 18	11.2–96.0	46	19.32	61.1	-4.5	0.23	-0.54	0.29		-0.36
	11.2–41.55	22	18.56	69.3	-1.5	0.66	-0.73	-0.55	0.36	-1.19
	41.55–96.0	24	20.02	53.7	-7.2	0.88	-0.45	-0.62	0.19	
Скв. 19	0.0–60.0	49	18.51	48.8	-2.4	0.53	-0.20	0.02	0.15	
Скв. 21	13.65–116.2	41	11.33	39.8	-0.3	-0.05	0.17	-0.47		
Скв. 22	4.5–129.9	89	18.64	69.8	-4.3	0.82	-0.08	-0.15	0.44	
	4.5–102.1	84	19.2	70.3	-3.2	0.90	-0.69	-0.73	0.47	-0.53
Скв. 23	0.0–141.8	118	21.93	67.1	-4.7	0.14	-0.44	0.27		-0.27
	0.0–45.45	45	25.28	61.4	-9.5	-0.46	-0.64	0.72	-0.22	-0.36

Таблица 2. Окончание

№ выработки	Диапазон алунитовых кварцитов, м	Число проб	Средние значения			Коэффициенты корреляции				Коэффициенты регрессии	
			SO3	МДК	СКН	SO3~МДК	SO3~СКН	МДК~СКН	уравнение (1)	уравнение (2)	
Скв. 24	0.5–81.6	79	21.91	55.4	-10.6	0.77	0.18	0.40	0.30		
Скв. 26	1.8–59.0	27	17.22	75.1	-0.4	0.60	0.79	0.85	0.19	0.52	
Скв. 27	1.0–92.7	70	19.26	69.9	-1.7	0.55	0.10	0.52	0.19		
Скв. 28	0.0–53.65	41	20.24	51.7	-2.9	0.45	-0.38	-0.30	0.19		
Шт. 2	0.0–78.0	76	19.17	61.3	-3.9	0.11	0.05	-0.06			
	0.0–51.0	50	18.84	68.4	-3.5	0.51	0.10	0.07	0.26		
	20.0–78.0	57	19.41	58.8	-5.3	0.13	0.00	-0.38			
Месторождение Большая Кременуха											
Лин. 2А	0–122	42	12.26	44.0	-1.2	0.40	-0.06	0.34	0.09		
Лин. 5	0–220	79	16.22	77.8	1.1	0.75	-0.44	-0.42	0.72	-0.56	
Лин. 6	0–1180	190	14.33	70.6	2.7	0.54	-0.23	-0.17	0.19	-0.21	
Лин. 7	0–756	84	11.34	67.8	4.4	0.36	-0.16	-0.08			
	706–756	24	8.74	67.5	7.4	0.56	-0.36	-0.31	0.15		
Лин. 10	0–294	74	16.89	59.8	4.4	0.09	-0.54	0.19		-0.32	
Лин. 12	0–104	15	14.63	51.5	5.5	0.57	-0.75	-0.35		-0.77	
Качарское месторождение											
Скв. 414	142.6–275.4	21	17.67	46.5	8.6	-0.37	0.34	-0.46			
	258.5–275.4	6	17.22	70.0	5.3	-0.96	0.55	-0.46	-0.55		
Скв. 717	348.5–482.3	19	24.72	32.0	-1.8	-0.78	-0.20	-0.45	-0.74		
Скв. 2007	136.0–586.6	78	10.49	57.7	3.0	-0.32	-0.12	-0.18	-0.08		
Скв. 2026	143.1–266.6	22	10.27	49.1	9.1	-0.47	0.06	0.17			
	179.0–266.6	19	10.31	49.0	9.9	-0.59	0.03	0.26	-0.20		
Скв. 2027	143.5–299.6	26	8.83	55.3	4.9	0.08	-0.70	0.23		-0.34	

Примечание. Включены только выработки, в которых имеются интервалы со значимыми коэффициентами корреляции (выделены жирным шрифтом).

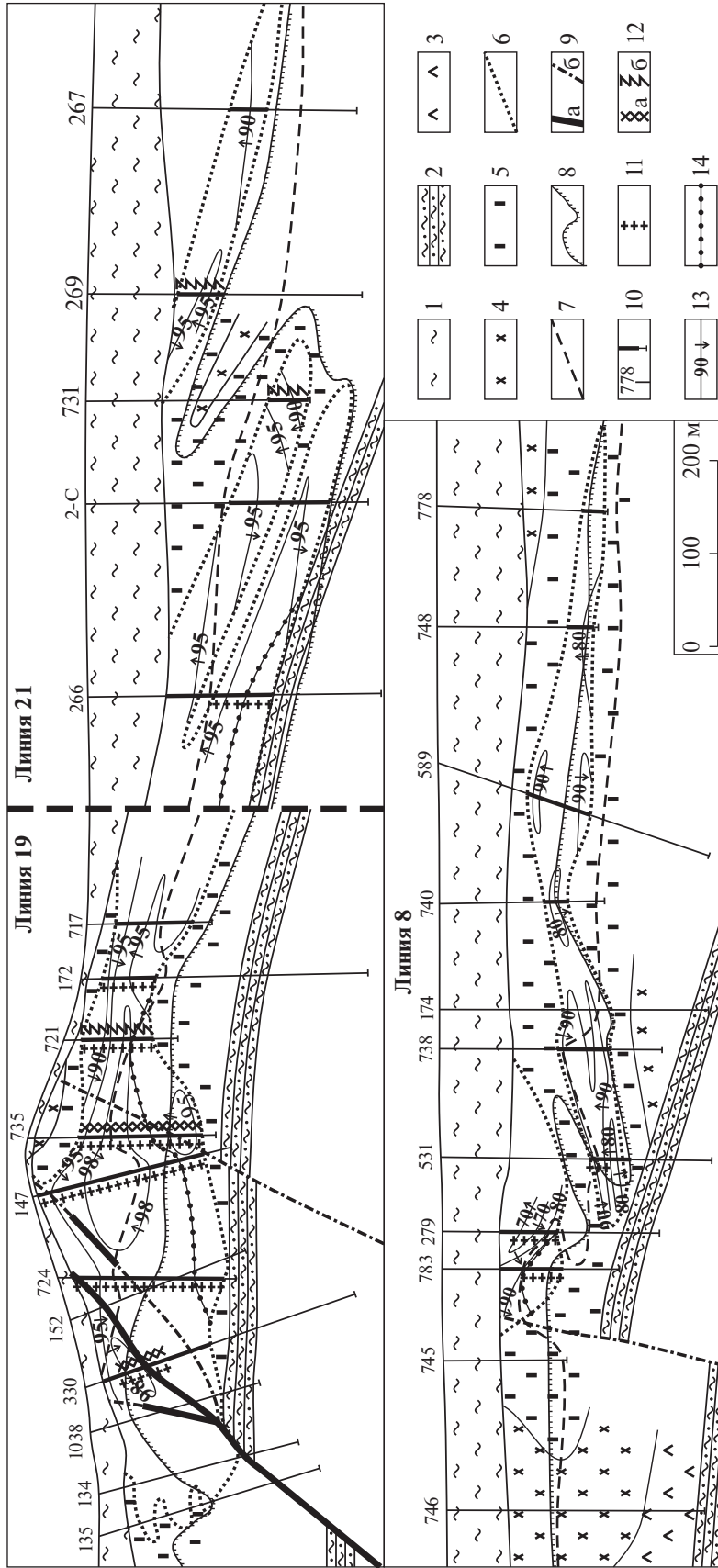


Фиг. 1. Геологическая схема Беганьского месторождения (составил А.З. Вдовец с использованием разведочных материалов Ю.В. Сабова). 1 – глины, пески, туффиты кошелевской свиты; 2 – андезито-базальты; 3 – глины, туфопесчаники и др. алмашской свиты (сармат); 4 – алевролиты, туффиты и др. луковской свиты (нижний сармат); 5 – липаритовые туфы доробратовской свиты (нижний сармат); 6 – контуры: а – алунитовых кварцитов, б – монокварцитов; 7 – разрывные нарушения: а – вмещающие барит-полиметаллические руды, б – безрудные; 8–9 – скважины со значимой корреляцией: 8 – SO₃~МДК (положительной), 9 – SO₃~СКН (а – положительной, б – отрицательной); 10 – скважины, в которых значимая корреляция не установлена; номера указаны только у скважин, по которым имелись результаты определения калия и натрия; 11 – штольня с рассечкой и ее номер; 12 – изолинии средних значений МДК по скважинам, стрелка показывает направление возрастания МДК.

735 Беганьского участка и в скважинах 749, 753, 764, 783 Дедовского участка (фиг. 2). Средняя мощность этой зоны составляет 35 м (от 10 до 96), среднее значение СКН в ней минус 25 отн. % (от -23 до -42) в среднем на 12 отн. % (от 5 до 23) ниже среднего значения для остальной части скважины.

Месторождение Хафтсандук

Алунитовое месторождение Хафтсандук (называемое также Haft Sanduq, Такестан, Таканд), расположено в 180 км к северо-западу от Тегерана (36°10'20" С, 49°30'20" В) в пределах вулканического пояса Ахар-Базман в андезито-дацитовых



Фиг. 2. Разрезы Беаньского месторождения (составил А.З. Вдовец с использованием разрезов материалов Ю.В. Сабова). 1 – четвертичные отложения; 2 – верхняя осадочная толща доробратовской свиты (нижний сармат); 3 – пропилиты (альбит-кальцит-кварцевые породы с хлоритом, гидрослюдой, монтмориллонитом); 4 – адуляр-кальцит-кварцевые породы с гидрослюдой и монтмориллонитом; 5 – каолинит-дикиит-кварцевые породы; 6 – граница алуанитовых кварцитов (изолиния 20-процентного содержания алуанита); 7 – нижняя граница зоны опализации; 8 – верхняя граница зоны распространения пирита; 9 – разрывные нарушения; а – вмещающие барит-полиметаллическое оруденение, б – безрудные; 10 – разведочные скважины и их номера, утолщенной линией отмечены интервалы, в которых алуанитовые кварциты проанализированы на калий и натрий; 11–12 – интервалы скважин со значимой корреляцией: 11 – SO3-МДК (положительной), 12 – SO3-СКН (а – положительной, б – отрицательной); 13 – изолиния МДК, стрелка показывает направление возрастания МДК; 14 – верхняя граница зоны пониженных значений СКН (нижняя граница зоны совпадает с подошвой алуанитовых кварцитов).

туфах верхнего эоцена—олигоцена, сложенных в пологую антиклинальную складку северо-западного простирания. Метасоматическая зональность месторождения изучена только в самом общем виде. Отмечаются зоны монокварцитов, алуни-кварцевых, каолинит-кварцевых, гидрослюдисто-каолинитовых пород и пропилитов (Бабаев, Зейналов, 1991; Хоссейни и др., 1998). Алунитовая порода имеет алуни-кварцевый состав с небольшой примесью каолинитовых минералов (каолинит, дик-кит), гематита, анатаза. Содержание алунита варьирует в широких пределах, местами превышая 80 мас. %. При этом существенно изменяется текстура породы. При содержании алунита 20–30 мас. % порода сохраняет строение исходных вулканитов и имеет мелкопористую вкрапленную текстуру, обусловленную развитием гнезд крупнозернистого (0.05–0.2 мм) алунита среди мелкозернистой алуни-кварцевой основной массы. Порода с содержанием алунита более 50 мас. % имеет обычно плотную, массивную, иногда псевдослоистую текстуру, определяемую широким развитием тонкозернистого (0.005 мм) чешуйчатого ориентированного алунита с вкраплениями среднезернистого кварца (0.03–0.08 мм), характерную для алуни-кварцевых пород, испытавших пластическое течение в ходе формирования (Вдовец, 1993).

Месторождение разведано 25 скважинами и 2 штольнями длиной 60 и 78 м с отбором более 1200 проб алунитового кварцита. Среднее содержание алунита составляет 49 мас. %, МДК изменяется от 23 до 90%, составляя в среднем 60%. При этом характерно ее плавное изменение, без резких скачков: значительное (на 30–40%) изменение МДК происходит обычно на расстоянии не менее 8–10 м. Обогащенный натрием алуни-кварцевый состав преобладает на северо-восточном приподнятом фланге, а также в кровле и подошве залежи (фиг. 3, 4). Наиболее ярко выраженной и широко проявленной закономерностью является положительная связь $SO_3 \sim$ МДК. Из 17 скважин и 2 штолен, вскрывших алунитовую залежь, такая связь выявлена в 12 скважинах и одной штольне (табл. 2, фиг. 3, 4). Часто связь бывает настолько сильной, что приближается к функциональной, очень наглядно отражается на диаграммах (фиг. 8в) и характеризуется значением t -критерия, почти на порядок превышающим критическое (табл. 3). Отрицательная связь $SO_3 \sim$ СКН установлена в 8 скважинах, расположенных преимущественно в южной части месторождения, в 7 из которых существует также положительная связь $SO_3 \sim$ МДК (табл. 2, фиг. 3). Значительно реже проявляется отрицательная связь $SO_3 \sim$ МДК (в 2 скважинах) и положительная связь $SO_3 \sim$ СКН (в 1 скважине). Для совокупности всех проб месторождения коэффициенты корреляции $SO_3 \sim$ МДК и $SO_3 \sim$ СКН равны соответственно 0.42 и –0.26. На месторождении Хафтсандук, как и на Бегань-

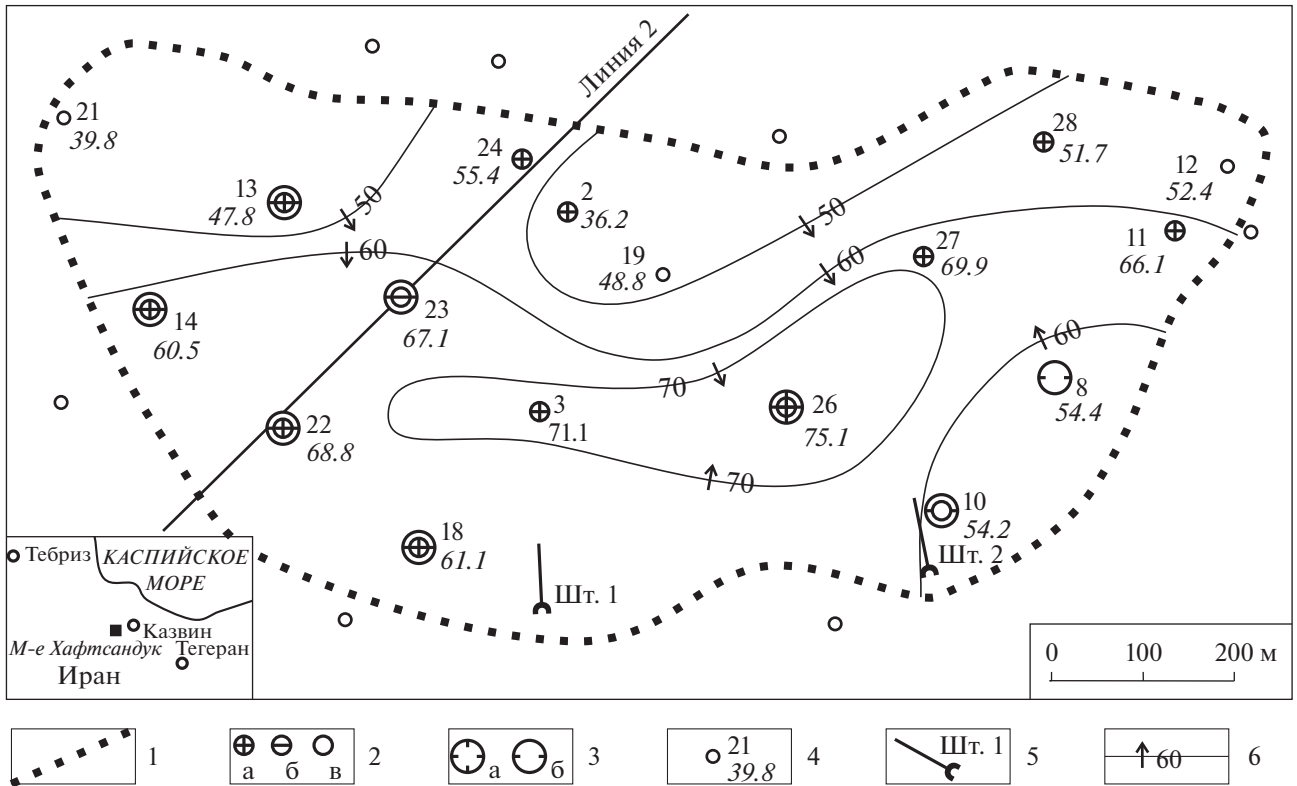
ском, повышение содержания алунита сопровождается увеличением его калиевоности и ростом в нем дефицита щелочей. Изменению SO_3 на единицу соответствует среднее повышение МДК на 2.9 единицы и снижение СКН на 1.8 единицы, т.е. реакция МДК на изменение SO_3 здесь значительно сильнее, а СКН – несколько слабее, чем на Беганьском месторождении.

Месторождение Большая Кременюха

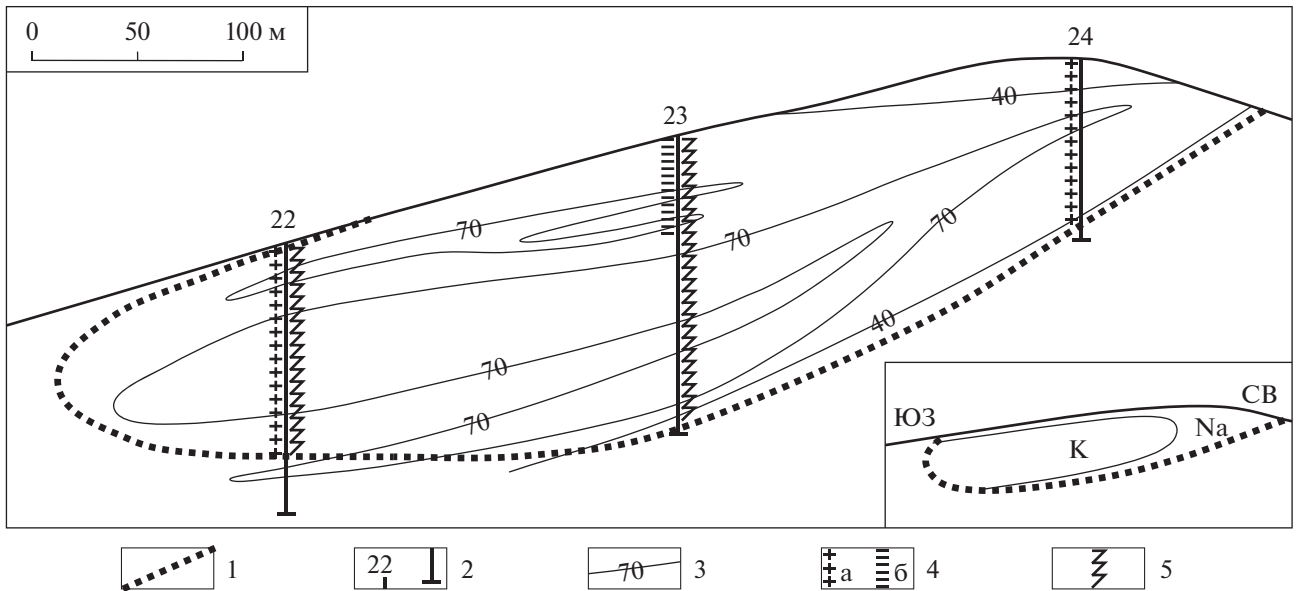
Алунитовое месторождение Большая Кременюха находится в Восточно-Казахстанской области (Казахстан) в 120 км юго-восточнее г. Усть-Каменогорск (49°30'20" С, 83°59'30" В). В опубликованной литературе сведения о нем практически отсутствуют (Черкасов и др., 1988), основная информация содержится в разведочном отчете Г.В. Подковырина и др. (1982ф³). Месторождение расположено в юго-западной части Рудно-Алтайской структурно-формационной зоны Алтае-Саянской складчатой области (Зонненшайн и др., 1990) и локализовано в позднедевонских вулканитах (туфах, туфолах, туфопесчаниках) кислого и среднего состава восточного крыла Кременюшинской брахисинклинали, осложненной многочисленными разрывными и складчатыми нарушениями. Вулканыты подверглись интенсивным метасоматическим изменениям с образованием различных фаций вторичных кварцитов (монокварцитов, алуни-кварцевых, серицитовых, пиррофиллитовых, диаспоровых, топазовых), находящихся в сложных пространственных взаимоотношениях (фиг. 5), а также аргиллизитов и пропилитов. Алуни-кварцевые кварциты слагают несколько линзо- и пластообразных тел мощностью до 100 м и протяженностью до нескольких сотен метров в меридиональной полосе 4 × 1 км. Алуни-кварцевые кварциты состоят в основном из алунита и кварца с примесью гидроксидов железа, рутила, топаза и каолинита. Разведка месторождения проведена только с поверхности с помощью канав и шурфов по 12 разведочным линиям (фиг. 5). Было отобрано и проанализировано на основные компоненты, включая К и Na, около 1400 рядовых бороздовых проб, из которых 600 проб алуни-кварцевых кварцитов использованы в настоящей работе.

Среднее содержание алунита на месторождении – 38 мас. %, МДК изменяется от 23 до 94%, составляя в среднем 64%. Максимальная МДК наблюдается в центре месторождения в районе линий 5, 6, 7, понижаясь в северном и южном направлениях. Закономерности связей между показателями состава аналогичны таковым для вышеописанных месторождений Беганьского и Хафт-

³ Здесь и далее буквой “ф” помечены производственные отчеты, хранящиеся в ФБГУ “Росгеолфонд”.



Фиг. 3. Схема месторождения Хафтсандук. 1 – контур alunитовой залежи; 2–3 – скважины со значимой корреляцией: 2 – SO₃~МДК (а – положительной, б – отрицательной, в – положительной и отрицательной), 3 – SO₃~СКН (а – положительной, б – отрицательной); 4 – скважины, в которых значимая корреляция не установлена. Верхнее число у значка скважины означает ее номер, нижнее число – среднее значение МДК. 5 – штольни и их номера; 6 – изолинии средних значений МДК по скважинам, стрелка показывает направление возрастания МДК.



Фиг. 4. Разрез месторождения Хафтсандук по разведочной линии 2. 1 – изолиния 20-процентного содержания alunита; 2 – разведочные скважины; 3 – изолинии МДК; 4–5 – интервалы скважин со значимой корреляцией: 4 – SO₃~МДК (а – положительной, б – отрицательной); 5 – SO₃~СКН (отрицательной). На врезке: обобщенный схематический разрез месторождения Хафтсандук, показывающий расположение зон с повышенным содержанием в alunите калия (К) и натрия (Na).

Таблица 3. Результаты статистической обработки показателей состава алунитового кварцита, представленных на фиг. 8

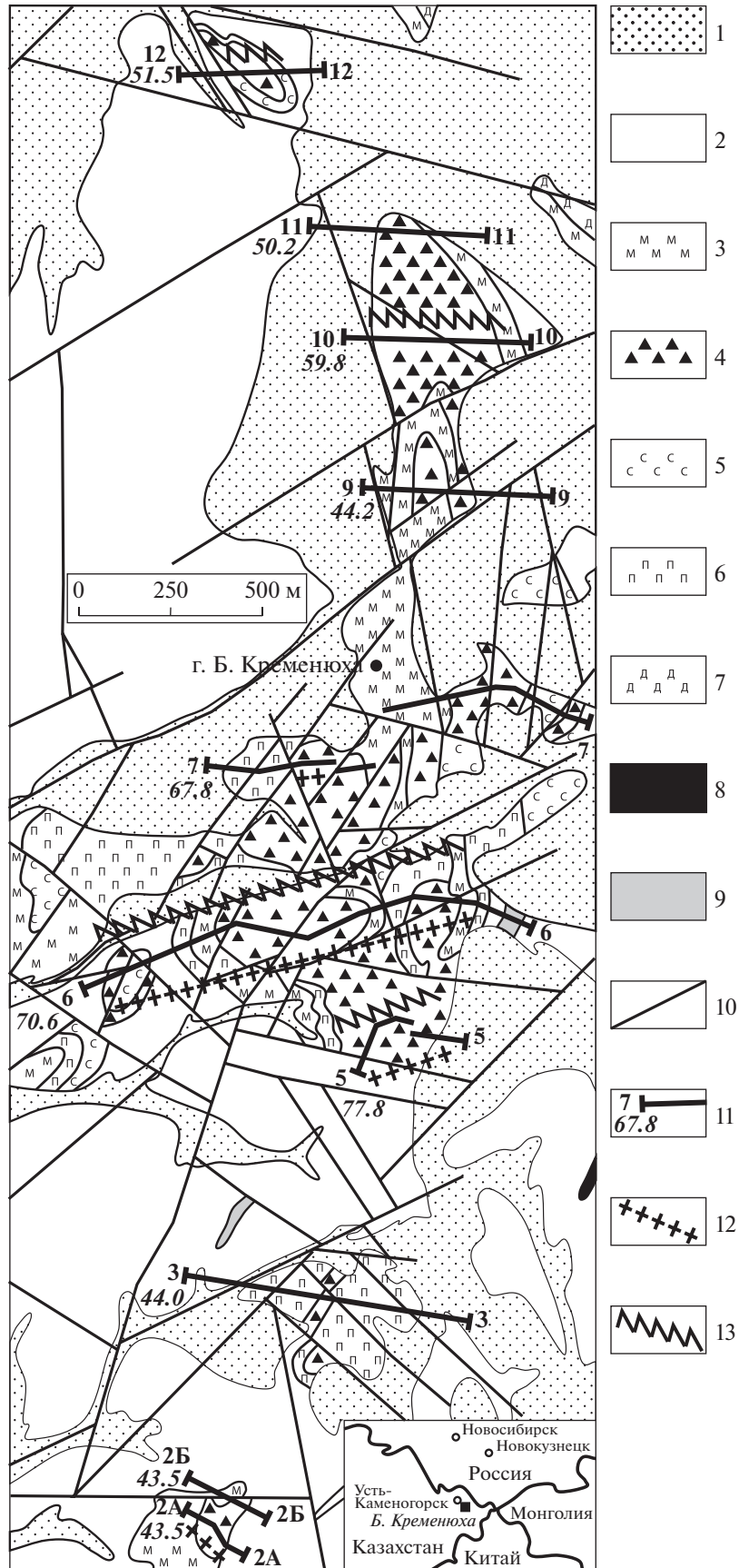
Индекс графика на фиг. 8	Месторождение/участок, выработка	Число проб	t-критическое при уровне значимости 0.01	Оценка значимости коэффициента корреляции					
				SO ₃ ~МДК			SO ₃ ~СКН		
				коэффициент корреляции	расчетное значение t-критерия	значимость	коэффициент корреляции	расчетное значение t-критерия	значимость
А	Беганьский, скв. 721	35	2.73	0.79	7.32	Значим	-0.69	5.43	Значим
Б	Дедовский, скв. 789	31	2.76	0.80	6.93	Значим	-0.72	5.64	Значим
В	Хафтсандук, скв. 22	84	2.64	0.90	18.65	Значим	-0.69	8.61	Значим
Г	Хафтсандук, скв. 24 (Иран)	79	2.64	0.77	10.62	Значим	0.18	1.61	Незначим
Д	Хафтсандук, скв. 24 (ВАМИ)	75	2.64	0.74	9.40	Значим	0.10	0.87	Незначим
Е	Хафтсандук, скв. 18	46	2.69	0.23	1.60	Незначим	-0.54	4.26	Значим
Ж	Б. Кремения, линия 5	79	2.64	0.84	13.69	Значим	-0.56	5.99	Значим
З	Качарское, скв. 717	19	2.90	-0.78	5.22	Значим	-0.20	0.83	Незначим

сандук: по мере роста содержания алунита увеличивается МДК и уменьшается СКН. Положительная связь SO₃~МДК выявлена на линиях 2а, 5, 6 и в западной части линии 7. Наиболее сильно эта связь проявлена на линиях с максимальной МДК (линии 5, 6, 7). На линиях 5 и 6 установлена, кроме того, отрицательная связь SO₃~СКН, которая выявляется также на линиях 10 и 12 (табл. 2, фиг. 5). Для общей совокупности проб месторождения коэффициенты корреляции SO₃~МДК и SO₃~СКН равны соответственно 0.32 и минус 0.29. Среднее изменение МДК и СКН на единицу SO₃ составляет 3.4 и 2.1 единицы соответственно, т.е. приблизительно такое же, как на месторождении Хафтсандук.

Качарское месторождение

Качарское алунитовое месторождение (53°24'00" С, 63°02'00" В) расположено в 40 км северо-западнее г. Костанай (Казахстан) в пределах Валерьяновского синклиория Тургайского прогиба, в области сочленения каледонид Казахстана с герцинидами Урала (Ивлев, 2009), на восточном фланге Качарского железорудного месторождения среди вулканогенно-осадочных и вулканических пород нижнего карбона (фиг. 6). Основная

информация о месторождении содержится в отчете А.С. Кандауровой и др. (1966ф) и резюмирующей этот отчет работе (Кандаурова, 1975). Алунитовые кварциты образуют несколько линзообразных тел мощностью от 25 до 124 м на площади 500 × 350 м, развиваясь в центральной части по кварцевым порфирам, а в восточной – по андезитовым порфиритам. Кроме алунитовых упоминаются диккитовые кварциты и монокварциты, а также альбит-хлорит-скаполитовые метасоматиты, сопровождающие магнетитовые руды (Кандаурова, 1975). Имеющиеся для нескольких скважин (411, 414, 717, 2005, 2007, 2025) данные опробования вмещающих пород позволяют на основании их химического состава предположить присутствие среди метасоматитов: монокварцитов (содержание SiO₂ > 90 мас. %), диккитовых кварцитов (бесшелочная алюмокремневая порода, содержание Al₂O₃ около 15–20 мас. %, ППП соответствует диккиту), гидрослюдистых (серицитовых) пород (содержания K₂O 2–3 мас. %, Na₂O < 0.5 мас. %, Al₂O₃ около 15 мас. %), калишпатовых пород (содержания K₂O 8 мас. %, Na₂O 0.4 мас. %). Алунитовые кварциты контактируют либо с диккитовыми, либо с монокварцитами (фиг. 7). Скорее всего, на месторождении развита типичная для вторичных кварцитов сернокис-

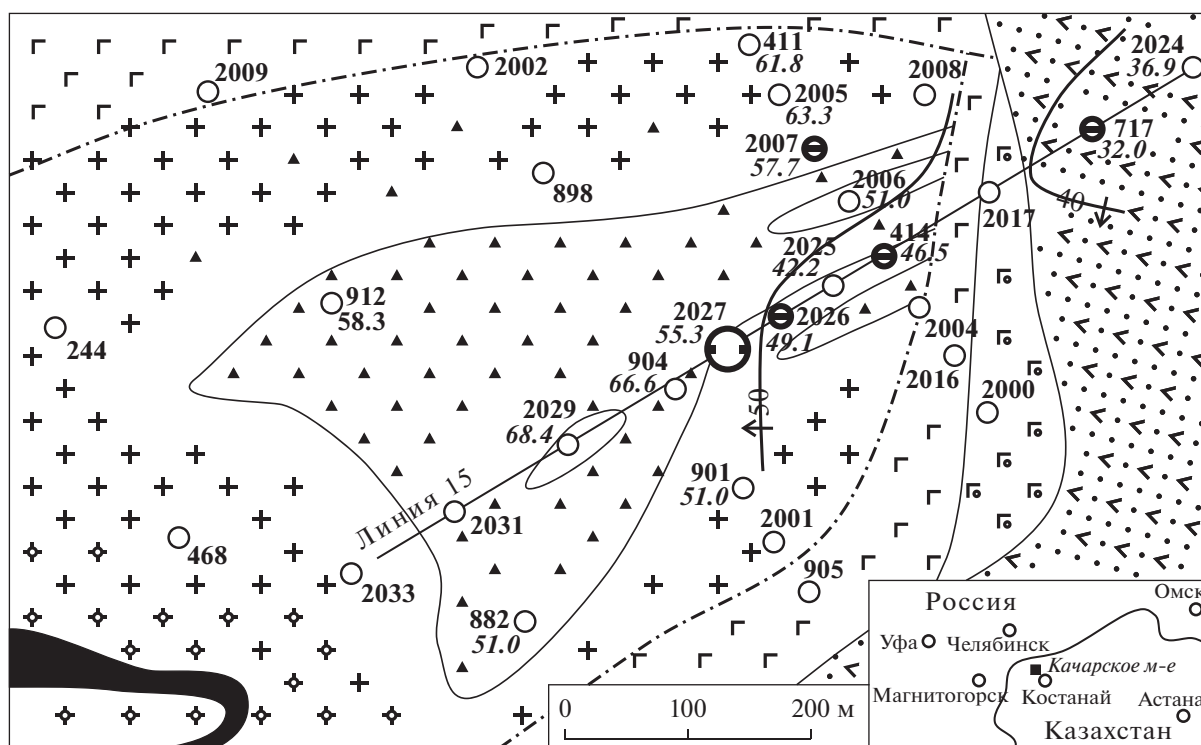


Фиг. 5. Геологическая схема месторождения Большая Кременюха (составлена Г.В. Подковыриным с дополнениями А.З. Вдовца). 1 – рыхлые верхнеэоцен–четвертичные отложения; 2 – туфы, лавы смешанного, преимущественно липаритового, состава верхнепихтовской подсвиты фаменского яруса верхнего девона; 3–7 – фации вторичных кварцитов: 3 – монокварцевая, 4 – алунитовая, 5 – серицитовая, 6 – пиррофиллитовая, 7 – диаспоровая; 8 – гранодиориты, гранодиорит-порфиры Змеиногорского комплекса среднего–верхнего карбона; 9 – субвулканические породы различного состава верхнего девона; 10 – разрывные нарушения; 11 – разведочные линии, номер линии (верхнее число), среднее значение МДК (нижнее число); 12–13 – интервалы разведочных линий со значимой корреляцией: 12 – SO₃~МДК (положительная), 13 – SO₃~СКН (отрицательная).

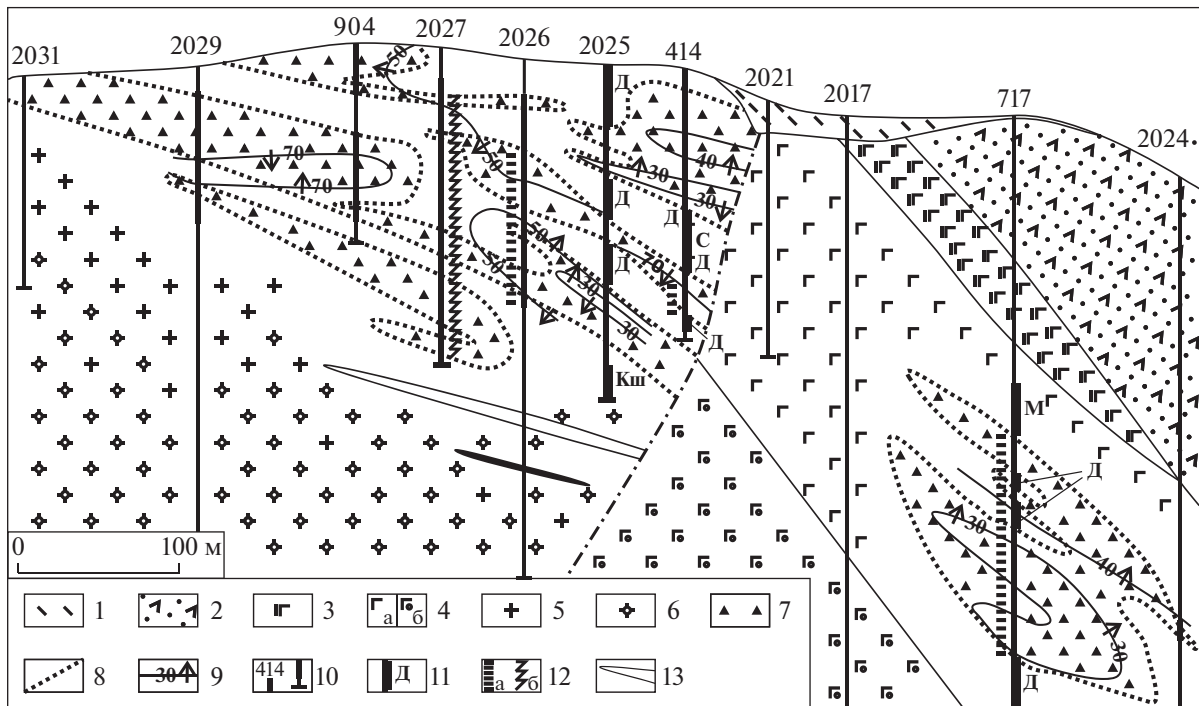
лотного семейства (Власов, Василевский, 1962) зональность: монокварциты, алунитовые и диккитовые кварциты, аргиллизиты, пропилиты. Алунитовые кварциты состоят, главным образом, из алунита и кварца. Количество минералов каолиновой группы (каолинит и диккит) и железистых минералов (гематит и гидроксиды железа) обычно не превышает первых процентов. Алунитовые кварциты вскрыты примерно 20 скважинами, результаты опробования 15 из них (около 300 проб) использованы в настоящей работе. Среднее содержание алунита – 31 мас. %, максимальное – 90 мас. %. МДК изменяется от 16 до 87%, составляя в среднем 54%.

Важнейшей особенностью Качарского месторождения, отличающей его от трех вышеописанных, является ярко выраженная отрицательная связь SO₃~МДК (табл. 2, фиг. 6, 7, 8з), т.е. алунит при увеличении его содержания в породе становится более натриевым. Все скважины, для кото-

рых установлена такая связь, расположены в восточной части месторождения вблизи разлома северо-восточного простирания, где алунитовый кварцит имеет максимальное содержание алунита и долю натриевого компонента в алуните (табл. 2, фиг. 6, 7). Изменение параметров алунитового кварцита вблизи разлома напоминает ситуацию на Беганском месторождении, но является обратной по изменению МДК: здесь алунит вблизи разлома становится более натриевым. Для одной скважины (2027) выявлена отрицательная связь SO₃~СКН, что характерно и для других вышеописанных месторождений. Коэффициенты корреляции SO₃~МДК и SO₃~СКН для совокупности всех проб месторождения, равные соответственно –0.49 и –0.21, подтверждают тенденцию отрицательных связей. Среднее изменение МДК на единицу изменения SO₃ составляет 2.6, а СКН (по одной скважине) – 2.9.



Фиг. 6. Схематическая геологическая карта Качарского месторождения (составлена А.С. Кандауровой с дополнениями и изменениями А.З. Вдовца). Условные обозначения см. на фиг. 3 и 7.



Фиг. 7. Разрез палеозойского фундамента Качарского месторождения по линии 15 (составлен А.С. Кандауровой с дополнениями и изменениями А.З. Вдовца). 1 – кора выветривания палеозойских пород; 2 – конгломераты красноцветные (С₂₋₃); 3 – диабазовые порфириды (С₁, верхний визе – серпуховский); 4 – андезитовые порфириды (а) и их туфы (б) (С₁, верхний визе – серпуховский); 5 – кварцевые порфиры (С₁, средний визе); 6 – метасоматиты альбит-хлорит-скаполитовые; 7 – алунитовые кварциты (зона без штриховки вокруг алунитовых кварцитов условно отмечает положение других метасоматитов колонки алунитизации; пояснения в тексте); 8 – изолиния 20-процентного содержания алунита; 9 – изолинии МДК, стрелка показывает направление возрастания МДК; 10 – разведочные скважины и их номера (утолщенная линия отмечает интервалы, для которых определены содержания калия и натрия); 11 – интервалы скважин, в которых по анализам рядовых проб предположительно определены метасоматические фации: М – моно-кварцевая, Д – диккитовая, С – серицитовая (гидрослюдистая), Кш – калишпатовая; 12 – интервалы скважин с установленной отрицательной корреляцией: а – SO₃~МДК, б – SO₃~СКН; 13 – магнетитовые руды. Комплекс рыхлых мезо-кайнозойских отложений мощностью 110–190 м, перекрывающий палеозойский фундамент, не показан.

Другие месторождения

Искинское алунитовое месторождение (РФ, Хабаровский край, 27 км СЗ г. Николаевска-на-Амуре) представляет собой крупный комплекс метасоматитов алунитовой, каолиновой (диккитовой), серицитовой и других фаций, развитый в верхнемеловых вулканитах северной оконечности Приморского вулканического пояса (Скляров, 1985; Мишин, Бердников, 2003). Алунитовые кварциты вскрыты 26 скважинами и серией канав и шурфов. Содержания калия и натрия определены в 72 групповых пробах, составленных из рядовых проб магистральной канавы и 5 скважин.

Оценить наличие связи между показателями состава оказалось возможным для канавы и скважин 3 и 20, количество проб в которых соответственно 30, 23 и 15. Значимая связь установлена только для скважины 3, вскрывшей алунитовые кварциты мощностью 240 м. Связь отрицательная для обеих пар показателей, коэффициенты корреляции: SO₃~МДК – минус 0.72, SO₃~СКН – минус 0.65, т.е. с ростом содержания алунита возрастают натриевость алунита и дефицит в нем целочей.

Шелеховское алунитовое месторождение (РФ, Хабаровский край, 110 км СВ г. Комсомольска-на-

Фиг. 8. Графики показателей состава алунитового кварцита по разведочным выработкам. а–б – Беганьское месторождение: а – Беганьский участок, скв. 721, б – Дедовский участок, скв. 789; в–е – месторождение Хафтсандук: в – скв. 22, г – скв. 24 (по результатам анализов геологической службы Ирана), д – скв. 24 (по результатам анализов института ВАМИ), е – скв. 18; ж – месторождение Большая Кременуха, линия 5; з – Качарское месторождение, скв. 717. Линии с квадратными маркерами – МДК, с треугольными – SO₃, с ромбическими – СКН. По вертикальной оси отложены значения показателей состава, по горизонтальной (в метрах): для скважин – нижняя граница интервала отбора пробы, для разведочной линии – расстояние по канаве от юго-западной границы алунитовых кварцитов до конца интервала отбора пробы.

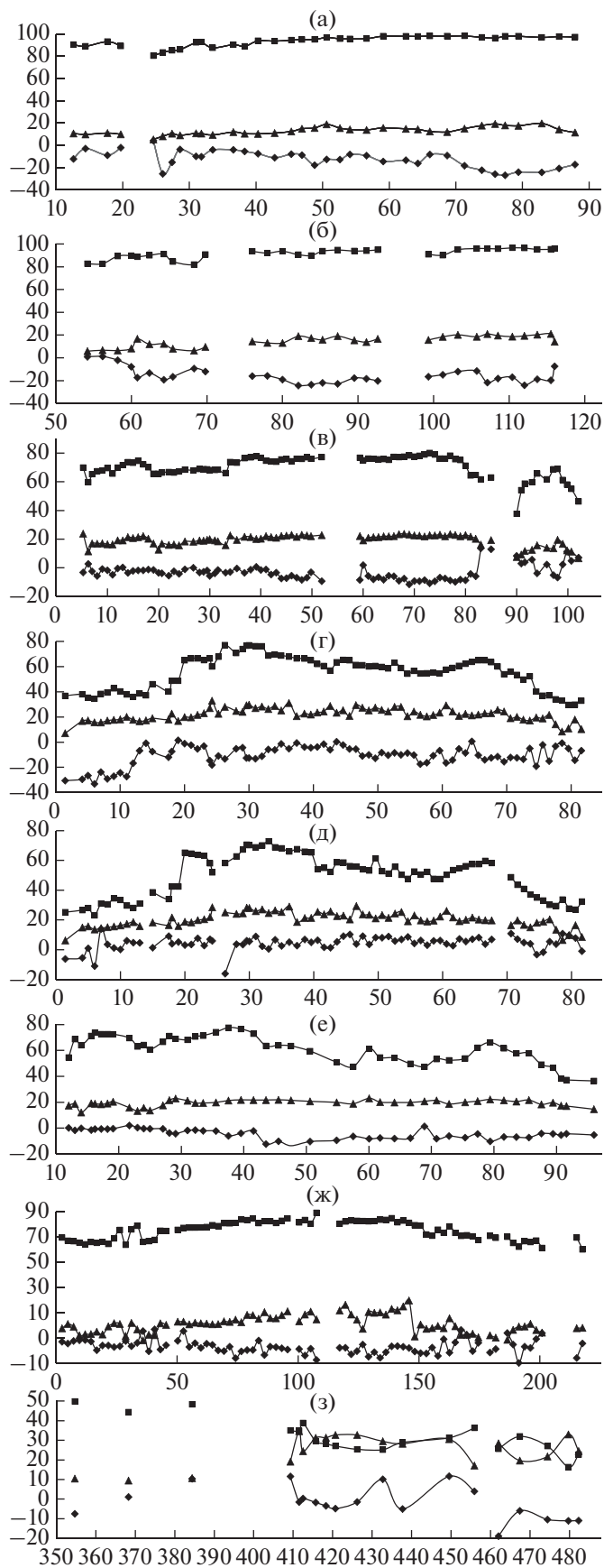


Таблица 4. Средние значения (сред.) и стандартные отклонения (σ) величин МДК и СКН в алуните по результатам микрозондового анализа

№ обр.	Число профилей	МДК		СКН	
		сред.	σ	сред.	σ
1	4	93.7	5.5	-9.9	7.4
2	5	97.4	3.6	-7.5	7.9
3	4	77.5	9.6	-13.0	7.7
4	8	97.3	2.4	-13.1	6.1
5	4	75.4	6.4	-9.1	7.5
6	5	40.8	11.3	-16.8	7.6
7	5	83.2	8.9	-4.5	6.6
8	5	74.8	10.4	-5.3	7.1
9	5	69.8	13.4	-9.9	7.2
10	3	93.4	2.8	-13.1	5.7
11	5	67.4	9.4	-11.9	6.2
12	4	37.8	18.4	-12.9	6.0
13	3	84.0	6.0	-5.7	4.7
14	5	66.4	22.5	-12.4	7.6

Примечание. Образцы: 1–2 – Беганьский уч.: 1 – скв. 717, 84.8 м, 2 – скв. 735, 129.2 м; 3–4 – Деловский уч.: 3 – скв. 783, 78.5 м, 4 – скв. 756, 37.0 м; 5–6 – м-е Хафтсандук: 5 – скв. 3, 64.5 м, 6 – штольня 1; 7 – м-е Б. Кременюха; 8–9 – Качарское м-е: 8 – скв. 1408, 596 м, 9 – скв. 1409, 745 м; 10 – Искинское м-е, скв. 10, 44.5 м; 11–12 – Шелеховское м-е: 11 – скв. 33, 3.0 м, 12 – скв. 84, 6.0 м; 13–14 – Гушсайское м-е: 13 – скв. 79, 85.8 м, 14 – скв. 59, 100 м.

Амуре) представляет собой группу массивов вторичных кварцитов, развитых в верхнемеловых-нижнепалеогеновых вулканитах северной части Приморского вулканического пояса. Кроме алунитовых развиты диккитовые, диаспоровые, пирофиллитовые кварциты и монокварциты. Разведка (М.К. Дьячков, 1995ф) проведена в основном картировочными скважинами, вскрывшими только верхнюю часть тел алунитовых кварцитов. Небольшое количество проб в большинстве скважин не позволило надежно оценить связь между компонентами. Только в одной скважине (62 на профиле б) установлена значимая отрицательная связь SO_3 ~СКН. В некоторых скважинах видна тенденция к положительной связи SO_3 ~МДК и отрицательной – SO_3 ~СКН (коэффициенты корреляции 0.5–0.9), но параметры связи не достигают критических значений из-за малого количества проб.

Для **Гушсайского алунитового месторождения** (Узбекистан, 100 км ЮВ г. Ташкента), на котором пробурено более 400 разведочных скважин, известны только средние содержания калия и натрия в алунитовых кварцитах по рудным телам (Л.К. Пономаренко и др., 1968ф). В результате удалось провести статистическую обработку

только 9 проб, которая показала тенденцию к отрицательной связи для обеих пар показателей.

На **алунитовом месторождении Ред Маунтин** (США, Колорадо, 5 км Ю г. Лейк Сити) было отобрано и проанализировано 9 проб алунитовых кварцитов с поверхности и из керна скважин (Bove, Hon, 1990), показавших тенденцию к уменьшению МДК от 91 до 82–85% с увеличением глубины на 200 м и слабую тенденцию к положительной связи SO_3 ~МДК и отрицательной – SO_3 ~СКН.

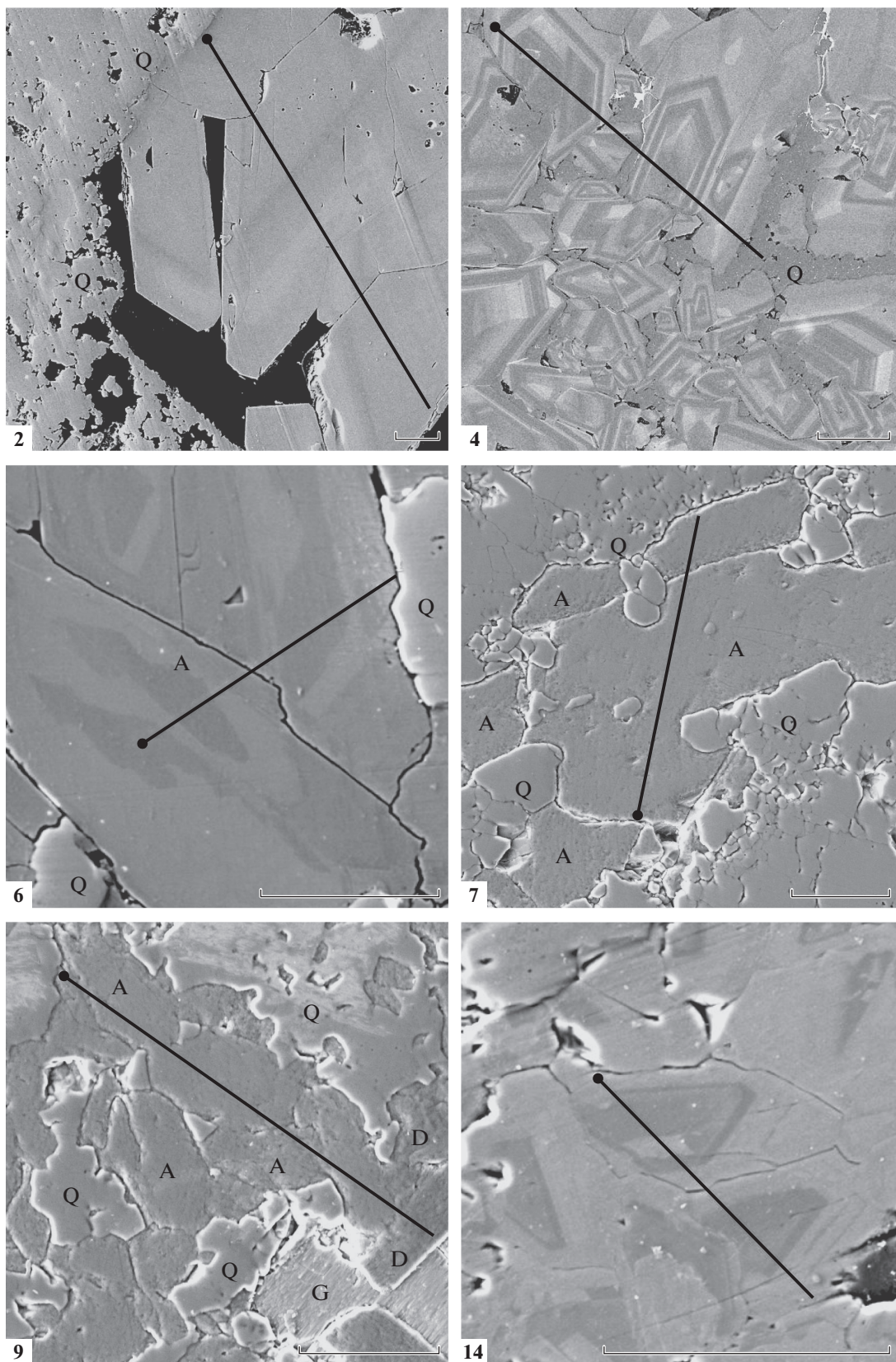
Для **полиметаллического месторождения Камикита** (Япония, северная оконечность о. Хонсю) в работе (Inoue, Utada, 1991) приведен график изменения минерального состава алунитового кварцита и МДК по 9 образцам из вертикальной скважины в интервале 160 м, показывающий тенденцию к положительной связи SO_3 ~МДК и отсутствие закономерного изменения МДК с глубиной.

В заключение отметим **Загликское алунитовое месторождение** (Азербайджан, 30 км южнее г. Гянджа), одно из наиболее известных в мире и разрабатывавшихся в промышленном масштабе. Оно хорошо изучено и описано в литературе (Кашкай, 1970; Михайлов, 1978; Вдовец, 1999). Показано, в частности, что алунитовые породы имеют здесь вулканогенно-осадочное происхождение и не являются алунитовыми кварцитами, а изменчивость их состава носит стратиформный характер. Поэтому в настоящей работе это месторождение рассматриваться не будет.

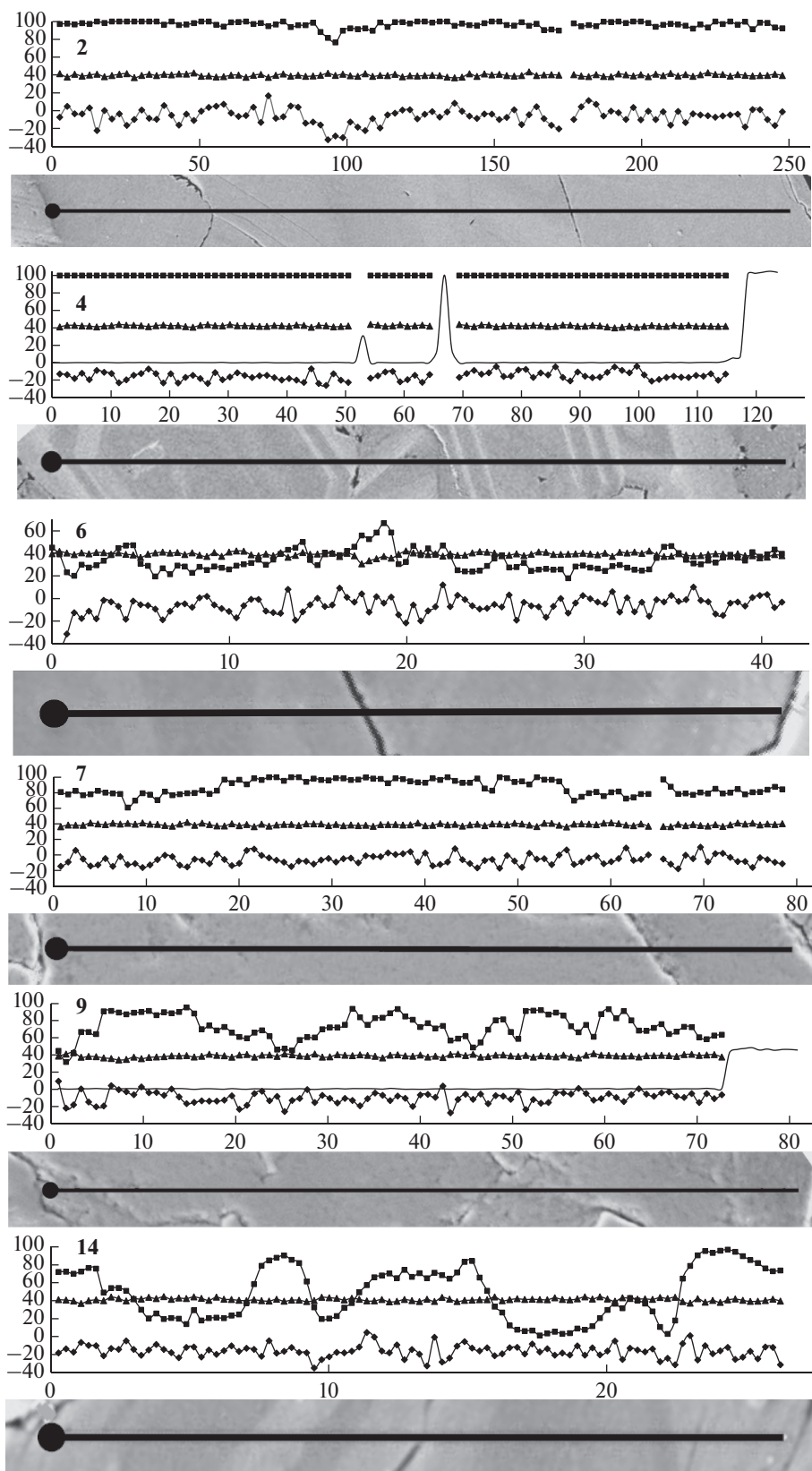
РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОЗОНДОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения представления об изменчивости состава алунита на микроуровне были проведены электронно-микроскопическое изучение и рентгеноспектральный энергодисперсионный микроанализ 14 образцов 7 месторождений: Беганьского, Хафтсандук, Большая Кременюха, Качарского, Искинского, Шелеховского, Гушсайского (табл. 4, фиг. 9, 10). Анализ проводился как в отдельных точках, так и в сериях точек на прямолинейных профилях. Последний способ оказался наиболее информативным для настоящей работы. Всего было сделано 65 профилей длиной от 15 до 250 мкм с равномерно распределенными на каждом из них 100 точками анализа (аналитик В.Ю. Бобов, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, РЭМ MIRA3 TESCAN).

Измерения показали, что состав алунита в пределах отдельных зерен и агрегатов заметно изменяется. Степень изменения варьирует от незначительной, как на Беганьском и Искинском месторождениях, до весьма сильной – на Гуш-



Фиг. 9. Электронно-микроскопические фотографии образцов алунитовых кварцитов с нанесенными профилями микроанализа. Номера фотографий соответствуют номерам образцов в табл. 4 и номерам диаграмм фиг. 10. Буквами обозначены: А – алунит, D – диксит, G – гипс, Q – кварц. Длина масштабного отрезка на всех фотографиях – 25 мкм.



Фиг. 10. Диаграммы состава алунитового кварцита по профилям микроанализа, показанным на фиг. 9. Линия с квадратными маркерами – МДК, с треугольными – SO_3 , с ромбическими – СКН, без маркеров – содержание кремнезема в мас. %. По вертикальной оси отложены значения показателей состава, по горизонтальной – расстояние от начала профиля в микронах. Под каждой диаграммой помещен фрагмент фотографии с линией профиля в соответствующем масштабе. Номера диаграмм соответствуют номерам образцов табл. 4 и номерам фотографий на фиг. 9.

сайском и Шелеховском. В пределах одного профиля наиболее сильно может изменяться МДК (от 0 до 100%), в то время как СКН остается приблизительно на одном уровне. Стандартное отклонение МДК для отдельных образцов может различаться почти на порядок (табл. 4). В образцах с сильными колебаниями МДК изображение алуниита в отраженных электронах часто бывает зональным в связи с разницей атомных масс калия и натрия, из-за чего зоны с большей МДК выглядят более светлыми. На фиг. 9.6, 9.14 и 10.6, 10.14 видна зональность в кристаллах алуниита месторождений Хафтсандук и Гушсайского, обусловленная колебаниями МДК (значение МДК согласуется с тоном пересекаемой профилем зоны). Между тем в образце 4 Дедовского участка Беганьского месторождения ярко выраженную зональность алуниитовых кристаллов не удается объяснить колебанием содержаний калия и натрия (фиг. 9.4, 10.4). Содержание натрия на всей длине профиля не превышало десятых долей процента (проигнорировано в стандартном режиме сканирования), содержания серы, алюминия и калия не испытывали существенных колебаний. Точечный микроанализ этого образца (аналитик В.В. Павшуков, ВСЕГЕИ, РЭМ CamScan MV2300D) показал различное содержание в алуниите примеси свинца и бария. В трех последовательных светлых зонах кристалла среднее содержание свинца оказалось 3.33 мас. %, бария – 0.25 мас. %, а в трех промежуточных темных зонах – соответственно 0.92 и 0.08, что позволяет считать неравномерную примесь свинца наиболее вероятной причиной зональности алуниита в образце 4.

При изучении корреляции между компонентами по микронзондовым анализам алуниита из трех ранее использованных пар переменных (SO_3 ~МДК, SO_3 ~СКН, МДК~СКН) можно использовать только одну (МДК~СКН), т.к. SO_3 алуниита является практически постоянной величиной. Оценка взаимосвязи МДК~СКН показала, что только в 2 профилях из образца № 6 месторождения Хафтсандук коэффициент корреляции составляет 0.64 и 0.58. В остальных 63 профилях коэффициент корреляции не превышает 0.3 и имеет разные знаки. Следовательно, очень редко повышение калиевоности в пределах отдельного зерна алуниита может сопровождаться повышением в нем общего количества щелочей, но в большинстве случаев этого не происходит, что отражается и на приведенных диаграммах фиг. 10.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И ОБЩАЯ СХЕМА ФОРМИРОВАНИЯ АЛУНИТОВОГО КВАРЦИТА

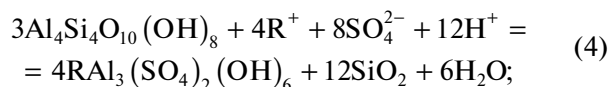
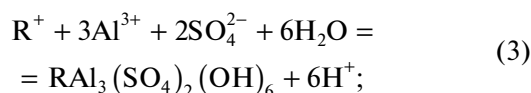
Огромный фактический материал, полученный в последние десятилетия по рудным месторождениям и сопутствующим метасоматитам, показыва-

ет, что алуниитовый кварцит является закономерным продуктом субаэральных вулканогенно-гидротермальных систем, формирующих на средних и малых глубинах различные гидротермальные месторождения (меднопорфировые, эпitherмальные высоко- и низкосульфидизированные золото-серебряные, полиметаллические), а вблизи поверхности – поля кислотных, часто алуниитосодержащих, метасоматитов (White, Hedenquist, 1995; Жариков и др., 1998; Hedenquist, 2000; Мишин, Бердников, 2003). Считается, что основными серосодержащими компонентами остаточного магматического флюида являются H_2S и SO_2 , участвующие в образовании сульфидов металлов и создающие сернокислую среду зоны алуниитизации. Образование серной кислоты происходит как при окислении серосодержащих компонентов атмосферным кислородом, так и при диспропорционировании серы: $4SO_2 + 4H_2O = 3H_2SO_4 + H_2S$ (Heald et al., 1987). Интенсивность обоих процессов резко возрастает по мере приближения к дневной поверхности: первого – из-за повышения фугитивности кислорода, второго – из-за повышения сродства реакции диспропорционирования серы при снижении температуры. Расчет потенциала Гиббса этой реакции в виде $4HSO_3^- = 3HSO_4^- + HS^-$ с использованием термодинамических данных из работы (Сорокин и др., 1998) показывает его уменьшение от -110.2 до -135.6 кДж/моль при снижении температуры от 300 до $100^\circ C$ и, соответственно, повышение константы равновесия больше чем на 4 порядка. Тем не менее, окисление играет все-таки главную роль в появлении сернокислых алуниитообразующих растворов, поскольку имеется явная связь интенсивности алуниитообразования с содержанием кислорода в атмосфере Земли (Вдовец, 1998), а случаи подводного образования алуниита единичны и незначительны (Herzig et al.; 1998; Hannington et al., 2005). Процесс алуниитообразования можно представить как: 1) конвективный подъем флюида по ослабленной зоне; 2) формирование вблизи поверхности сернокислых растворов с участием грунтовых вод; 3) субгоризонтальная фильтрация растворов, вызывающая разрастание от центра к периферии серии метасоматических зон. Такая схема ясно реконструируется в областях современной гидротермальной деятельности (Ткаченко, 1964; Schoen et al., 1974; Тейлор, 1977; Parry et al., 1980) и на эпitherмальных месторождениях (Heald et al., 1987; Hedenquist, et al., 2000), в особенности молодых слабо эродированных (Вдовец, 1998). Термальное поле, создаваемое близповерхностной гидротермальной системой, имеет обычно грибовидную форму с асимметричной «шляпкой», вытянутой в направлении потока грунтовых вод (Тейлор, 1977, с. 275). И термоаномалия, и изменения пород, в частности, алуниитизация, вызыва-

ются одним и тем же агентом – нагретыми и активизированными магматическим флюидом потоками грунтовых вод, что позволяет предполагать относительно невысокий температурный градиент в зоне образования алунитового кварцита. В основных чертах реализуется классическая схема изотермического инфильтрационного метасоматизма (Коржинский, 1982) с развитием колонки, состоящей из зон (от внутренних к внешним) монокварцитов, алунитовых и каолинитовых кварцитов, аргиллизитов, пропилитов. Наряду с этим наблюдаются заметные отклонения от теоретической модели. Изменчивость состава алунитового кварцита значительно выше, чем в других зонах метасоматической колонки: содержания основных минералов (алунита и кварца) и МДК алунита могут колебаться практически от 0 до 100%. Сильная изменчивость минерального состава алунитового кварцита и химического состава алунита не соответствует свойствам изотермического инфильтрационного метасоматита, где “...нет оснований для прогрессивных изменений состава разрастающихся зон...” и “...переменность состава минералов, как правило, не проявляется...” (Коржинский, 1982, с. 97 и 41). Такое несоответствие свойств указывает на отклонение условий образования алунитового кварцита от характерных для типичной метасоматической породы.

О МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛУНИТОВОГО КВАРЦИТА

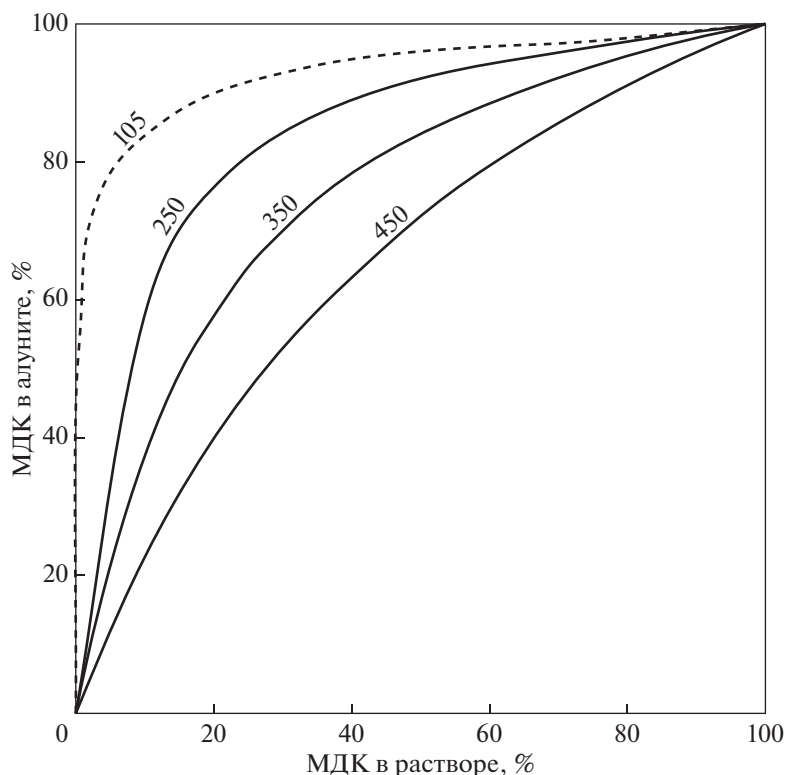
Алунитовый кварцит развивается в общем случае за счет породы, слагающей внешнюю по отношению к нему зону метасоматической колонки и имеющей обычно каолинит(диккит)-кварцевый состав. При этом замещение каолинита алунитом происходит с привнесением помимо сульфата всего количества щелочей, извлекаемых из окружающих пород при конвективной циркуляции растворов. На внутренней границе алунитового кварцита при разрастании монокварцита алунит растворяется с переносом его компонентов в алунитовую зону. Наличие в алунитовом кварците богатых блоков с содержанием алунита до 80% и с микродрюзами алунитовых кристаллов на стенках пор указывает на то, что алунитообразование происходит не только на внешней границе зоны, но и внутри алунитовой зоны. Геологические наблюдения и результаты экспериментов по синтезу алунита и алунитизации пород и минералов показывают, что процесс образования алунитового кварцита можно описать тремя обратимыми реакциями: синтеза (отложения) алунита (3), замещения алунитом каолинита (4) и растворения кварца (5).



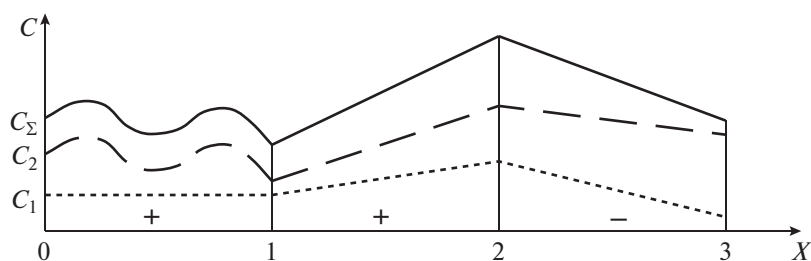
где R – сумма калия и натрия. Термодинамическая оценка с использованием данных (Булах и Булах, 1978; Булах и др., 1995) показывает, что константа равновесия реакции (4) на много порядков выше, чем реакции (3), и раствор, осадивший алунит по реакции (3) и пришедший в равновесие с ним в алунитовой зоне, остается реакционноспособным по отношению к каолиниту. Такой раствор, имеющий, например, для калиевого алунита при 100°C и активности каждого из растворенных веществ 10^{-3} равновесный pH = 2.4, попадая на границу с каолинитовой зоной продолжит метасоматическое алунитообразование по реакции (4). Реакция (5) является формальным выражением подвижности кремнезема при алунитообразовании, приводящей к значительным колебаниям его содержания в алунитовом кварците. Фактически перемещение кремнезема в кислых растворах может происходить с участием железистого $FeH_3(SiO_4)_2^{2+}$ (Reardon, 1979), сульфатного $Si(OH)_4 \cdot SO_4^{2-}$ (Marshall, Chen, 1982), фторидного $Si(OH)_3F$ (Конышев, Аксюк, 2006) комплексов, повышающих его растворимость.

Образование алунита всегда сопровождается повышением МДК в алуните по сравнению с раствором как при синтезе алунита (Parker, 1962; Кашкай, 1977; Stoffregen, Cygan, 1990; Kawano et al.; 1991), так и при алунитизации пород и минералов (Holler, 1967), причем степень обогащения алунита калием возрастает при снижении температуры. На фиг. 11 построены графики зависимости состава образующегося алунита от состава равновесного с ним раствора при температурах от 105 до 450°C по экспериментальным данным (Stoffregen, Cygan, 1990; Kawano et al.; 1991). Увеличение кривизны линий при понижении температуры отражает увеличение степени обогащения алунита калием. Например, равновесным с раствором, имеющим МДК = 20%, при 450°C будет алунит с МДК = 40%, при 350°C – 58%, при 250°C – 76%, а при 105°C – 90%. Реальные значения в природных условиях могут отличаться от лабораторных из-за многокомпонентности и значительно меньшей концентрации природных растворов, но сохранение общего характера зависимости не вызывает сомнений.

Изменение во времени температуры (или МДК) раствора и сопутствующее химическое осаждение алунита внутри алунитовой зоны могут быть причиной возникновения связи SO₃~МДК. При остывании гидротермальной системы произойдет часто наблюдаемое в природе повышение



Фиг. 11. Зависимость МДК алунита от МДК равновесного с ним раствора при температурах 450, 350, 250 и 105°C. Линии 450, 350, 250 построены по данным работы (Stoffregen, Суган, 1990), линия 105 – по данным работы (Kawano et al., 1991).



Фиг. 12. Влияние распределения раннего алунита с низкой МДК и позднего с высокой МДК на корреляцию $SO_3 \sim$ МДК. По вертикальной оси отложены содержания алунита (C): раннего (C_1 , пунктирная линия), позднего (C_2 , прерывистая линия), общее (C_Σ , сплошная линия). Горизонтальная ось отражает условное расстояние (X) от начала разведочной выработки. Знаки “+” и “-” показывают знак корреляции на отрезках.

МДК алунита и его наложение на ранний алунит с меньшей МДК (Сидоров, 1967; Deyell et al., 2005), сопровождаемое частичной перекристаллизацией и катионным обменом с раствором (Stoffregen et al., 1994). На фиг. 12 показаны некоторые возможные варианты распределения содержаний раннего алунита (C_1) с низкой МДК и позднего (C_2) с высокой МДК в условной разведочной выработке. В случае постоянного C_1 возможны либо положительная связь при любом изменении C_2 (отрезок 0–1), либо отсутствие связи, если C_2 также постоянно. В общем случае корреляция будет

зависеть от градиентов (углов наклона графика) C_1 и C_2 и может быть как положительной (отрезок 1–2, где градиент C_2 больше, чем C_1), так и отрицательной (отрезок 2–3, где градиент C_1 больше по модулю, чем C_2). В зависимости от градиентов содержаний могут существовать различные варианты связи (положительной, отрицательной или отсутствия связи из-за постоянства отношения содержаний или постоянства суммы содержаний), которые здесь рассматриваться не будут. Важно лишь отметить, что чем в большей степени градиент C_2 превышает градиент C_1 , тем больше

ситуация будет соответствовать отображенной на отрезке 0–1 и тем вероятнее появление положительной связи SO_3 ~МДК. Такая картина характерна для Беганьского месторождения, где наблюдается только положительная связь SO_3 ~МДК. Градиент содержания алунита создан здесь в основном, вероятно, последовавшим отложением более калиевого алунита. На месторождении Хафтсандук наряду с 12 случаями положительной связи SO_3 ~МДК отмечены также 2 случая отрицательной связи, что может указывать на повышение роли более натриевого алунита в изменчивости его общего содержания. Дальнейшее нарастание этой тенденции приведет к доминированию отрицательной связи, характерному для Качарского месторождения, т.е. вновь к ситуации, показанной на отрезке 0–1 фиг. 12, с той лишь разницей, что через C_1 следует обозначить более калиевый алунит, а через C_2 – более натриевый. Наложение алунита с высокой МДК на алунит с низкой МДК на месторождениях Хафтсандук и Гушсай можно видеть на фиг. 9.6, 9.14, 10.6, 10.14 (темные ядра алунита с пониженной МДК в светлых зернах с повышенной МДК).

Характер изменчивости состава в масштабе всего массива алунитового кварцита на Беганьском месторождении дает дополнительную информацию об условиях образования. Зоны с максимальной МДК (фиг. 1, 2) и максимальным содержанием алунита (Вдовец, Берх, 1982, с. 103) находятся вблизи областей зарождения и начала фильтрации сернокислых растворов. Положение этих зон показывает, что окисление раствора и химическое осаждение алунита, повышающее его содержание в породе, в основном происходят довольно быстро в начале фильтрации. Осаждение в начале фильтрации способствует повышению МДК в алуните, т.к. первая порция осаждаемого алунита имеет наибольшую МДК. Алунит при осаждении обогащается калием, обедняя им раствор, и МДК последующих порций алунита оказываются ниже, чем предыдущих. При дальнейшей фильтрации из-за истощения ресурсов раствора химическое осаждение алунита сокращается, и в удаленных северо-восточных частях массивов сохраняются умеренные содержание и МДК алунита, а корреляция между ними возникает реже. Формированию высококалиевой зоны будет способствовать снижение температуры в конце периода активности гидротермальной системы. При этом может происходить как химическое осаждение более калиевого алунита, так и катионный обмен остывающего раствора с ранее образованным алунитом. Если химическое осаждение повышает и содержание алунита, и МДК в нем, то катионный обмен повышает только МДК алунита без увеличения его содержания. Катионным обменом можно объяснить присутствие в этой зоне скважин, бед-

ных алунитом, но с высокой МДК, например, скв. 715 (фиг. 1, табл. 2).

Дефицит в алуните щелочей, определяемый в данной работе показателем СКН, объясняется обычно замещением иона щелочного металла ионом оксония H_3O^+ (Blakey, Papangelakis, 1996; Lager et al., 2001; Stoffregen et al., 2000; Вегасова и др., 2007) либо замещением ионов щелочного металла и алюминия одной молекулой воды и четырьмя водородными ионами (Nielsen et al., 2007). Дефицит щелочей сопровождается появлением в алуните негидроксильной воды, выделяющейся при нагревании ниже температуры основной дегидратации $550^\circ C$. Факторами появления дефицита щелочей в алуните можно считать: 1) высокую концентрацию в растворе водородных ионов (низкий pH), участвующих в образовании оксония либо непосредственно входящих в решетку алунита; 2) низкую концентрацию щелочей при высоких концентрациях алюминия и сульфата в растворе; 3) низкую температуру алунитообразования (Stoffregen et al., 2000), поскольку недосыщенный щелочами алунит образуется в близповерхностных и гипергенных условиях и быстро теряет дополнительную воду при нагревании; 4) низкую МДК раствора, снижение которой от 100 до 0% привело к снижению СКН синтезированного при $105^\circ C$ алунита от –11 до –19% (Kawano et al., 1991).

Как видно из табл. 2, корреляция СКН с другими показателями состава устанавливается довольно часто. Наиболее распространенной является отрицательная связь SO_3 ~СКН, установленная в 32 случаях против 4 случаев положительной связи. Для трех месторождений – Беганьского, Хафтсандук и Большая Кременюха, характерным является совместное проявление положительной связи SO_3 ~МДК и отрицательной – SO_3 ~СКН: при повышении содержания алунита в нем увеличивается доля калия и уменьшается общее количество щелочей (15 случаев). Если алунитообразование на этих месторождениях происходит на фоне снижения температуры, обеспечивая повышенную МДК в обогащаемых алунитом участках, то снижение температуры может оказаться причиной появления в этих же участках повышенного дефицита щелочей и отрицательной связи SO_3 ~СКН.

При разнонаправленной связи SO_3 с МДК и СКН должна появляться отрицательная связь МДК с СКН, которая установлена в 9 выработках из 15 с разнонаправленной связью. Отрицательную связь МДК~СКН можно было бы ожидать и на микроуровне, но, как отмечалось выше, по результатам микронзондовых анализов она отсутствует, а в редких случаях выявляется положительная связь МДК~СКН. Надежно установить причину возникновения связей СКН с другими

показателями состава вряд ли возможно из-за недостаточности сведений об условиях возникновения дефицита щелочей в алуните. По этой же причине трудно объяснить развитие зоны с повышенным дефицитом щелочей вблизи подошвы алунитовой залежи Беганьского месторождения (см. фиг. 2). Интерпретацию изменчивости СКН, вероятно, затрудняет также высокая аналитическая ошибка его определения, значительно превышающая таковую для SO_3 и МДК (см. табл. 1).

Модель формирования алунитового кварцита можно представить следующим образом. Серосодержащий магматический флюид в составе конвективной гидротермальной системы поднимается по ослабленной зоне и смешивается с богатыми кислородом близповерхностными водами. Соединения серы окисляются с образованием серной кислоты. Сернокислый раствор в составе потока грунтовых вод фильтруется сквозь вмещающие породы и вызывает развитие инфильтрационной метасоматической колонки, состоящей из зон (в направлении фильтрации раствора) монокварцитов, алунитовых и каолинитовых кварцитов, аргиллизитов, пропицитов. Раствор, фильтрующийся из зоны монокварцита, на границе с алунитовым кварцитом растворяет алунит, насыщается его компонентами и поступает в зону алунитового кварцита в состоянии равновесия с алунитом. Продолжающееся окисление соединений серы растворенным кислородом грунтовых вод повышает концентрацию сульфата в растворе, делает его пересыщенным по отношению к алуниту и вызывает синтез (химическое осаждение) алунита. Выделение алунита из раствора происходит в основном в тыловой части зоны и сопровождается заполнением пустот и замещением (вытеснением из породы) кварца. Развитие алунит-пиритового парагенезиса во многих массивах алунитовых кварцитов указывает на сохранение в растворах высокой концентрации сульфидных комплексов, способных переходить в сульфат при повышении кислотной активности. Формирование алунитообразующего раствора происходит с участием грунтовых вод, свойства которых (уровень, температура, содержание кислорода, направление и скорость потоков) меняются при климатических изменениях. Это вносит элемент нестабильности в процесс алунитообразования, поэтому наряду с осаждением алунита могут появляться участки его растворения и переотложения. Раствор, осадивший алунит внутри алунитовой зоны и вновь пришедший с ним в равновесие, остается реакционноспособным в отношении каолинита. Этот раствор, достигая границы каолинитовой зоны, продолжает алунитообразование, замещая каолинит и обеспечивая разрастание алунитовой зоны за счет каолинитовой. Осаждение алунита внутри алунитовой зоны может происходить в течение всего периода активности гидротермальной си-

стемы. Ее остывание, разогрев, или изменение МДК раствора приводит к соответствующему изменению МДК осаждаемого алунита и его наложению на ранее образованный алунит с иной МДК, что является наиболее вероятной причиной появления связи SO_3 ~МДК. Если вклад более калиевого алунита в изменчивость его общего содержания выше, чем более натриевого, вероятно появление положительной связи SO_3 ~МДК (месторождения Беганьское, Хафтсандук, Большая Кременюха), если выше вклад более натриевого, вероятно появление отрицательной связи (Качарское месторождение).

ВЫВОДЫ

Характерной чертой алунитового кварцита является значительная изменчивость состава как по содержанию алунита (SO_3), так и по мольной доле калия в алуните (МДК) и по количественному соответствию калия и натрия алунитовой сере (СКН). Во многих разведочных выработках между этими величинами существует линейная корреляция, особенно для пары SO_3 ~МДК, местами очень сильная, близкая к функциональной зависимости. Для месторождений Беганьского, Хафтсандук, Большая Кременюха характерна положительная связь SO_3 ~МДК, которая выявлена в 51 выработке против 2 случаев отрицательной связи. На Качарском месторождении, в отличие от вышеназванных, между SO_3 и МДК выявлена только отрицательная связь в 4 скважинах.

Характер изменчивости состава показывает, что алунитовый кварцит, слагая закономерную зону инфильтрационной колонки кислотного изменения пород в условиях, вероятно, близких к изотермическим, имеет генетические особенности, отличающие его от типичного изотермического инфильтрационного метасоматита, при формировании которого изменение состава раствора и породы происходит, как правило, только на границах зон за счет реакции раствора с породой, а сильная изменчивость содержаний и состава минералов не характерна (Коржинский, 1982). В алунитовом кварците алунитообразование протекает не только на внешней границе при замещении каолинита, но и внутри зоны путем синтеза (химического осаждения), что связано, по всей вероятности, с продолжающимся окислением серных соединений раствора, повышением в нем концентрации сульфата и пересыщением раствора в отношении алунита. Изменение температуры раствора или соотношения в нем калия и натрия приводит к изменению состава осаждаемого алунита. Алунитообразование внутри зоны алунитового кварцита с изменением во времени состава осаждаемого алунита является наиболее вероятной причиной высокой изменчивости содержа-

ния алунита и его МДК и появления связи между ними (SO₃~МДК).

Главной особенностью генезиса алунитового кварцита можно считать существование внешнего (не связанного с внутренней реакцией раствора с породой) окислительного фактора изменения состава раствора внутри алунитовой зоны. Этот фактор запускает химическое осаждение алунита, создающее высокую изменчивость содержания и состава алунита и способствующее появлению корреляций между ними, т.е. в конечном итоге создает свойства алунитового кварцита, отличающие его от “нормального” (сформированного в полном соответствии с метасоматической теорией) изотермического инфильтрационного метасоматита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор искренне благодарен профессорам Санкт-Петербургского государственного университета Е.Г. Пановой и А.Б. Кольцову, профессору Санкт-Петербургского горного университета Ю.Б. Марину за детальное обсуждение и конструктивные замечания, способствовавшие существенному улучшению статьи, сотрудникам института ВСЕГЕИ Е.В. Плюшеву, С.В. Кашину, С.В. Соколову за ценные советы по изложению материала, Ю.И. Борину и М.А. Чуйко за информационную поддержку при обработке химических анализов и консультации по подготовке иллюстраций, сотрудникам Санкт-Петербургского государственного университета Л.М. Ильиной и С.Ю. Янсон за помощь в подборе образцов для исследования и оценку результатов микрозондовых анализов, сотрудникам АО “РУСАЛ ВАМИ” А.В. Панову, М.В. Кремню, А.Г. Суссу, С.Ю. Енгальчеву за обсуждение статьи и дружескую помощь в подготовке сопроводительных документов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бабаев И.А., Зейналов М.Б.* Сравнительная оценка алунитовых месторождений Азербайджанской ССР и Ирана // Вопросы минералогии, петрологии и рудных месторождений Азербайджана. Баку: АН Азербайджанской Республики. Институт геологии, 1991. С. 93–105.
- Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 168 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев В.В.* Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1995. 260 с.
- Вдовец А.З.* Алунитсодержащие метасоматиты Беганьского месторождения и условия их формирования // Литология и полезные ископаемые. 1987. № 5. С. 97–111.
- Вдовец А.З.* Явление пластического течения алунитовых кварцитов в процессе их формирования // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 3. С. 335–339.
- Вдовец А.З.* Эпохи алунитообразования в истории Земли // Докл. РАН. 1998. Т. 358. № 2. С. 218–221.
- Вдовец А.З.* Геология и условия формирования Загликского алунитового месторождения (Малый Кавказ) // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 3. С. 262–280.
- Вдовец А.З., Берх А.А.* Калий и натрия в алуните Беганьского месторождения // Литология и полезные ископаемые. 1982. № 4. С. 95–106.
- Вергасова Л.П., Кирсанова Т.П., Философова Т.М., Бойкова И.А.* Об алунитизации в кратере вулкана Шивелуч (Северная группа вулканов, Камчатка) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2007. № 1. С. 51–60.
- Власов Г.М., Василевский М.М.* Генезис и взаимоотношение рудных формаций вторичных кварцитов и пропилитов Среднего Камчатского хребта // Вопросы вулканизма. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 286–293.
- Жариков В.А., Русинов В.Л., Маракушев А.А., Зарайский Г.П., Омеляненко Б.И., Перцев Н.М., Расс И.Т., Андреева О.Т., Абрамов С.С., Подлеский К.В.* Метасоматизм и метасоматические породы. М.: Научный мир, 1998. 489 с.
- Зонненишайн Л.П., Кузьмин М.И., Натанов Л.М.* Тектоника литосферных плит территории СССР. Книга 1. М.: Недра, 1990. 328 с.
- Ивлев А.И.* Опыт реконструкции рудообразующих процессов Тургайских магнетитовых месторождений // Уральский геол. журн. 2009. № 5. С. 1–134.
- Кандаурова А.С.* Цветные металлы. Алуниты // Геология СССР. Т. 34. М.: Недра, 1975. С. 210–214.
- Кашкай М.А.* Алуниты, их генезис и использование. Т. 1. М.: Недра, 1970. 400 с.
- Кашкай Ч.М.* Группа алунита и его структурных аналогов (экспериментальные и термодинамические исследования). Баку: Элм, 1977. 160 с.
- Колемаев В.А., Калинина В.М.* Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Кнорус, 2013. 376 с.
- Коньшев А.А., Аксюк А.М.* Экспериментальная растворимость кварца во фторидных растворах при 200°C и 50–150 МПа и расчет содержаний возможных частиц кремнезема // Геология, полезные ископаемые и геология северо-запада России. Петрозаводск. 2006. С. 91–94.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.
- Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.А., Мальгина О.А.* Металлогения Карпат // Материалы Комиссии минералогии и геохимии (Карпато-Балканская геологическая ассоциация). 1973. № 2. С. 5–98.
- Лейе Ю.А., Клитченко М.А., Авгитов А.К., Тихоненков Э.П., Любарская Г.А., Андреев П.И., Быков Ю.А., Люшня Л.М.* Алуниты Закарпатья. М.: Недра, 1971. 176 с.
- Макарова Н.В., Трофимец В.Я.* Статистика в Excel. Учебное пособие. М.: Финансы и статистика, 2002. 368 с.
- Михайлов Б.М.* Вулканогенно-осадочный генезис Загликского месторождения алунитов на Малом Кавказе // Литология и полезные ископаемые. 1978. № 6. С. 77–86.
- Мишин Л.Ф., Бердников Н.В.* Вторичные кварциты и их рудоносность. Владивосток: Дальнаука, 2003. 164 с.

- Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
- Сидоров С.С.* О стадийном характере поствулканического гидротермального изменения пород на примере алунитизации // Труды Института вулканологии СО АН СССР. 1967. № 24. С. 1–65.
- Скляр Р.Я.* Закономерности размещения алюминиевых руд и сопутствующих им полезных ископаемых на Дальнем Востоке // Тихоокеанская геология. 1985. № 4. С. 19–25.
- Сорокин В.И., Дадзе Т.П., Каширцева Г.А.* Сульфид-сульфатная зональность в гидротермальном рудообразовании: термодинамические расчеты // Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования. М.: Наука, 1998. С. 341–354.
- Тейлор Х.П. мл.* Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977. С. 213–298.
- Ткачев Ю.А.* Требуется ли для статистической обработки геологических данных их подчинение нормальному (гауссовскому) распределению // Вестник Ин-та геол. Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 1. С. 26–30.
- Ткаченко Р.И.* Некоторые вопросы гидротермального изменения пород в районах активного вулканизма // Известия АН СССР. Сер. геол. 1964. № 6. С. 79–85.
- Хоссейни М., Русинов В.Л., Баранова И.Б., Носик Л.П., Кульмина О.В.* Алунит в горах Таром (северо-западный Иран) // Вестник МГУ. Сер. 4. 1998. № 1. С. 30–39.
- Черкасов Г.Н., Прусевич А.М., Сухарина А.Н., Голев В.К., Донченко Л.Л.* Небокситовое алюминиевое сырье Сибири. М.: Недра, 1988. 168 с.
- Шарапов И.П.* Применение математической статистики в геологии. М.: Недра, 1965. 260 с.
- Blakey B.C., Papangelakis V.G.* A study of solid-aqueous equilibria by the speciation approach in the hydronium alunite-sulfuric acid-water system at high temperatures // Metallurgical and materials transactions. 1996. V. 27B. № 4. P. 555–566.
- Bove D.J., Hon K.* Compositional changes induced by hydrothermal alteration at the Red Mountain alunite deposit, Lake City, Colorado // US Geol. Surv. Bull. 1990. № 1936. P. 1–21.
- Deyell C.L., Leonardson R., Rye R.O., Thompson J.F., Bissig T., Cooke D.R.* Alunite in the Pascua-Lama high-sulfidation deposit: constraints on alteration and ore deposition using stable isotope geochemistry // Econ. Geol. 2005. V. 100. № 1. P. 131–148.
- Hannington M.D., Ronde C.E.J., Petersen S.* Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems // Econ. Geol. 100th Anniversary Volume. 2005. P. 111–141.
- Heald P., Foley N.K., Hayba D.O.* Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types // Econ. Geol. 1987. V. 82. № 1. P. 1–26.
- Hedenquist J.W., Arribas A.R., Gonzalez-Urien E.* Exploration for Epithermal Gold Deposits // Reviews in Economic Geology. 2000. № 13. P. 245–277.
- Herzig P.M., Hannington M.D., Arribas A. (Jr).* Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc: Implications for magmatic contributions to sea-floor hydrothermal systems // Miner. Deposita. 1998. V. 33. № 3. P. 226–237.
- Holler H.* Experimentelle Bildung von Alunit-Jarosit durch die Einwirkung von Schwefelsaure auf Mineralien und Gesteine // Beitr. Zur Miner. und Petrol. 1967. V. 15. № 4. P. 309–329.
- Inoue A., Utada M.* Hydrothermal alteration related to Kuroko mineralization in the Kamikita area, Northern Honshu, Japan, with special reference to the acid-sulfate alteration // Rept. Geol. Surv. Jap. 1991. № 277. V. 39–48.
- Kawano M., Shimoda S., Tomita K.* Syntheses and high temperature phase transformations of alunite-natroalunite solid solution series // J. Miner. Soc. Jap. 1991. V. 20. № 1–2. P. 13–23.
- Lager G.A., Swayze G.A., Loong Ch., Rotella F.J., Richardson J.W. Jr., Stoffregen R.E.* Neutron spectroscopic study of synthetic alunite and oxonium-substituted alunite // Can. Miner. 2001. V. 39. № 4. P. 1131–1138.
- Marshall W.L., Chen C.-T.A.* Amorphous silica solubilities – VI. Postulated sulfate-silicic acid solution complex // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. № 3. P. 367–370.
- Nielsen U.G., Grey C.P., Majzlan J., Phillips B., Ziliox M.* Characterization of defects and the local structure in natural and synthetic alunite (K, Na, H₃O)Al₃ · (SO₄)(OH)₆ by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy // Amer. Miner. 2007. № 92. V. 587–597.
- Parker R.L.* Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite // Amer. Miner. 1962. V. 47. № 1–2. V. 127–136.
- Parry W.T., Ballantyne J.M., Bryant N.L., Dedolph R.E.* Geochemistry of hydrothermal alteration at the Roosevelt Hot Springs thermal area, Utah // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. V. 44. № 1. P. 95–102.
- Reardon E.J.* Complexing of silica by iron (III) in natural waters // Chem. Geol. 1979. V. 25. № 4. P. 339–345.
- Schoen R., White D.E., Hemley J.J.* Argillization by descending acid at Steamboat Springs, Nevada // Clays and Clay Miner. 1974. V. 22. № 1. P. 1–22.
- Stoffregen R.E., Cygan G.* An experimental study of Na–K exchange between alunite and aqueous sulfate solutions // Amer. Miner. 1990. V. 75. P. 209–220.
- Stoffregen R.E., Rye R.O., Wasserman M.D.* Experimental studies of alunite: 2. Rates of alunite-water alkali and isotope exchange // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 2. P. 917–929.
- Stoffregen R.E., Alpers C.N., Jambor J.L.* Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 40, P. 453–479.
- White N.C., Hedenquist J.W.* Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration // Society of Economic Geologists (SEG), Newsletter. 1995. V. 23. P. 9–13.