

В. И. ГОНЧАРОВ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ  
РУДООБРАЗОВАНИЕ  
В КРАЕВЫХ  
ВУЛКАНОГЕННЫХ  
ПОЯСАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
• НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
Северо-восточный комплексный  
научно-исследовательский институт

В. И. ГОНЧАРОВ

**ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ  
РУДООБРАЗОВАНИЕ  
В КРАЕВЫХ  
ВУЛКАНОГЕННЫХ  
ПОЯСАХ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1983



Гончаров В. И. Гидротермальное рудообразование в краевых вулканогенных поясах. — М.: Наука, 1983 (III кв.).

Разработана геолого-геохимическая модель эндогенного рудообразования для специфических условий вулканогенных поясов на базе изучения и обобщения данных по геологии, минералогии, геохимии и термобарогеохимии месторождений золота и серебра Охотско-Чукотского и других вулканогенных поясов. В основу этой модели положены представления о парагенетической связи вулканоплутонических процессов, гидротермального метаморфизма и оруденения.

Книга предназначена для минералогов, геохимиков, геологов, занимающихся исследованием проблем рудообразования.

Табл. 23. Ил. 52. Список лит. 282 назв.

Ответственный редактор  
академик Н. А. ШИЛО

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Вулканогенные пояса привлекают к себе внимание исследователей прежде всего как районы с высокими промышленно-экономическими перспективами. Исключительно большое металлогеническое значение вулканогенных поясов, в том числе и краевых, общепризнано и нашло отражение в обобщающих исследованиях М. А. Усова, Г. Шнейдерхена, В. Н. Котляра, В. И. Смирнова, Н. А. Шилю, А. Д. Щеглова и других геологов.

Краевые вулканогенные пояса являются характерными элементами структур северо-западной части Тихоокеанского подвижного пояса. Они возникли в позднем мезозое—кайнозое вдоль границы молодого континента и находятся в стадии развития геосинклинальных систем кайнозойд (зона перехода от Азиатского материка к Тихому океану).

Подавляющим числом исследователей в качестве тектонотипа краевых вулканогенных поясов рассматривается Охотско-Чукотский вулканогенный пояс. По данным В. Ф. Белого [17], он сформирован в конце раннего—первой половине позднего мела в зоне сочленения Верхояно-Чукотской складчатой (позднемезозойский континент) и Корьяско-Камчатской геосинклинальной (переходная зона) областей.

Охотско-Чукотский вулканогенный пояс является одной из уникальнейших структур Азиатского материка, на примере которой могут быть успешно решены многие проблемы теоретического и прикладного характера. В ее пределах известна разнообразная рудная минерализация. Однако главное значение имеют месторождения золота и серебра.

В 1979 г. издательством «Наука» была опубликована монография, написанная автором настоящей работы совместно с А. А. Сидоровым [55]. В ней были подведены некоторые итоги изучения физико-химических условий формирования золото-серебряных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Раскрыты основные закономерности формирования оруденения вулканогенных поясов, охарактеризована вертикальная физико-химическая зональность рудоотложения, показана неоднотипность режимов развития месторождений, обосновано и доказано образование термостатированных блоков, благоприятных для локализации оруденения бананцевого типа, проведен термодинамический анализ процессов жильного минералообразования. Результаты исследований были положены в основу систематики золото-серебряного оруденения вулканогенных поясов.

Настоящая монография существенно дополнена фактическим материалом (геологическим и экспериментальным), развивает и углубляет ранее сформированные положения, содержит оригинальные теоретические разработки, обосновывает новые критерии поиска и оценки оруденения, методы обнаружения скрытых рудных тел.

В работе сделана попытка построения общей модели магматогеогидротермальной системы (МГС) краевых вулканогенных поясов. В основу этой модели положены представления о парагенетической связи

вулканоплутонических процессов, гидротермального метаморфизма и оруденения. Показан прерывисто-непрерывный процесс формирования МГС, в пределах которых развиваются находящиеся в определенной парагенетической связи вулканогенные, вулканогенно-плутоногенные и плутоногенные месторождения золота и серебра. По комплексу геологических и физико-химических признаков в пределах МГС выделены различающиеся по глубине три зоны максимального рудообразования, которые соответствуют ярусам промышленного оруденения. Экспериментально изучено поведение золота и серебра в обстановке, отвечающей условиям гидротермального процесса в каждой из выделенных зон рудообразования. Показано, что месторождения, относящиеся к той или иной зоне рудообразования, четко отличаются по комплексу внешних признаков. Использование этих признаков позволяет судить о генетическом типе и масштабах оруденения, преобладающем полезном компоненте (золоте или серебре), комплексности руд, глубине формирования рудных тел, условиях минералоотложения. Геологические и экспериментальные данные, новые теоретические разработки позволили существенно усовершенствовать разработанную ранее систематику золото-сереброрудных месторождений.

В основу работы положены результаты исследований, проведенных автором с 1966 г. на большинстве рассмотренных в монографии месторождений золота и серебра; учтен, обобщен и проанализирован материал других исследователей Северо-Востока, в различные годы изучавших вопросы геологии, минералогии, геохимии и рудообразования в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса: Н. А. Шило, А. А. Сидорова, П. В. Бабкина, В. Ф. Белого, Р. А. Еремина, В. И. Найбородина, Д. Н. Сафронова, М. С. Сахаровой, С. М. Тильмана; привлечены материалы по аналогичным месторождениям Приморья (В. Г. Моисеенко), а также по другим районам Тихоокеанского подвижного пояса.

На всех этапах выполнения настоящего исследования автору постоянно оказывали помощь и поддержку академик Н. А. Шило, доктора геолого-минералогических наук А. А. Сидоров, В. Ф. Белый, М. С. Сахарова, С. М. Тильман. Чувство глубокой благодарности автор испытывает к своим коллегам по институту кандидатам геолого-минералогических наук Р. А. Еремину, Д. Н. Сафронову, а также Вл. К. и Вик. К. Козловым. В процессе подготовки рукописи к изданию неоценимые услуги были оказаны автору А. А. Вишневской, Д. С. Гиматдиновой, Г. И. Казаковой.

Всем перечисленным товарищам автор приносит свою искреннюю признательность.

## ЗОЛОТО-СЕРЕБРОРУДНЫЕ ФОРМАЦИИ ОХОТСКО-ЧУКОТСКОГО ВУЛКАНОГЕННОГО ПОЯСА И ЗОН ЕГО ВНЕШНЕГО ОБРАМЛЕНИЯ

Металлогения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса характеризуется сочетанием сложных фемических и сиалических геохимических ассоциаций. На своеобразные черты металлогении вулканогенных поясов обратил внимание еще С. С. Смирнов (1946 г.), который, рассматривая внешнюю и внутреннюю зоны Тихоокеанского рудного пояса, первую из них характеризовал оловянными, вольфрамовыми, плутогенными золотыми и другими месторождениями; вторую — преимущественно золото-серебряными, ртутными и медными.

Металлогеническая сложность и неоднородность геоструктур Северо-Востока особенно четко проявляется при их рудноформационном анализе. В известной работе Н. А. Шило [212], посвященной систематике месторождений золота и серебра, месторождения Северо-Востока попадают во все выделенные им группы рудных формаций: метаморфогенные, плутогенные и вулканогенные. Рассматривающиеся в монографии типы золото- и серебро-рудных месторождений отвечают плутогенно-гидротермальным и вулканогенным в понимании Н. А. Шило.

А. А. Сидоров [159], обобщая обширную информацию по геологии месторождений вулканогенных поясов, выделяет три группы рудных формаций: плутогенную, вулканогенную с подгруппами средне- и низкотемпературных кварцитов и пропилитов и телемагматогенную. При этом золотые и серебряные месторождения свойственны каждой из выделенных групп рудных формаций.

Исходя из целей и задач настоящего исследования и принимая во внимание минералого-геохимические особенности и положение золотых и серебряных месторождений в рудноформационной схеме А. А. Сидорова, представляется возможным провести разделение рудных формаций по принципу относительного содержания полезных компонентов. Это позволяет выделить золото-серебросодержащие и золотосодержащие рудные формации. К первой группе отнесены золото-серебряная, золото-мышьяк-сурьмяная, золото-медно-молибденовая и золотая малосульфидная формации; ко второй — сурьмяно-ртутная и золото-редкометалльная рудные формации.

Большинство известных месторождений золота и серебра на Северо-Востоке СССР связаны со складчатыми областями и краевым Охотско-Чукотским вулканогенным поясом. Однако для каждой геоструктурной области характерен свой набор рудных формаций, что, вероятно, можно объяснить разными тектономагматическими факторами локализации оруденения. Для Яно-Колымской и Чукотской складчатых систем намечается достаточно отчетливая связь золотого оруденения с син- и посторогенным магматизмом плутонического типа. В пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса образование золото- и сереброрудных месторождений связано с формированием сложных вулканоплутонических ассоциаций.

Пространственная совмещенность и близость по времени формирования вулканоплутонических ассоциаций, гидротермальных метасоматитов и месторождений золота и серебра позволяет говорить о существовании парагене-

тических связей в геологической триаде магматизм—гидротермальный метаморфизм—оруденение. Это может служить основанием для выделения автономных магматогенно-гидротермальных систем, границы которых совпадают с границами выделенных В. Ф. Белым [17] вулканических и вулканотектонических структур. Основное отличие автономных магматогенно-гидротермальных систем от выделенных Г. М. Власовым [33] магматогенно-рудных систем сводится к тому, что первые могут быть не рудоносны, т. е. они объединяют и те вулканоструктуры, в пределах которых рудные месторождения не установлены.

Разнообразие структурных обстановок, многоэтапность проявления интрузивного и эффузивного магматизма, полифациальный характер интрузивных тел, их сложные связи с оруденением обусловили широкое развитие в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса многочисленных золото- и сереборудных месторождений со свойственными им закономерностями размещения и минералого-геохимическими особенностями.

### **§ 1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ ЗОЛОТОГО И СЕРЕБРЯНОГО ОРУДЕНЕНИЯ**

Региональные особенности размещения золото-сереборудных формаций в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и сопряженных структур освещены в многочисленных работах Н. А. Шило, П. В. Бабкина, А. А. Сидорова и других исследователей, опубликованных в последнее десятилетие. Суммируя имеющуюся информацию, можно отметить, что основными рудовмещающими структурами в пределах пояса являются зоны сочленения областей мезозоид и кайнозоид; разломы, ограничивающие и секущие жесткие массивы, расположенные в зоне влияния пояса; унаследованные разломы, определяющие план позднегеосинклинальных структур в складчатых областях. В зоне внешнего обрамления пояса основным типом рудоконтролирующих структур, по мнению А. А. Сидорова и Р. Б. Умитбаева [169], являются сводовые или сводово-глыбовые образования, усложненные густой сетью разрывов. Однако при этом основную рудоконтролирующую нагрузку несут разломы, определяющие главнейшие структурные элементы мезозоид. Рудоконтролирующие разломы обычно сопровождаются оперяющими или же поперечными нарушениями, многие из которых являются «скрытыми».

Рудные узлы и месторождения обычно приурочены к участкам пересечения разломов первого порядка и поперечных зон трещиноватости. Трещинные зоны определяют развитие отрицательных и купольных вулканоструктур. К нарушениям, ограничивающим эти вулканоструктуры, или к радиальным трещинам внутри них, приурочены жильные тела и прожилково-штокверковые зоны. Вулканоструктуры являются благоприятными для разгрузки не только гидротерм, но и магматических очагов, что обеспечивает совмещенное в пространстве и сопряженное во времени проявление магматических и гидротермальных процессов.

Положение и минералогия месторождений золото- и сереборудных формаций Охотско-Чукотского вулканогенного пояса в определенной мере зависит от строения и состава основания вулканогенного пояса [182; 159]. Так, на отрезках пояса, где его основание представлено многогеосинклинальными образованиями, месторождения являются более серебристыми и ас-

социруют с оловянными. На участках с основанием эвгеосинклинального типа месторождения характеризуются высоким отношением золота к серебру и ассоциируют с медно-порфировыми и существенно сульфидными месторождениями.

Подмечена некоторая зависимость минералогических особенностей месторождений от состава вмещающих пород. В кислых толщах, как правило, залегают малосульфидные кварц-адуляровые месторождения; для пород среднего состава более характерны месторождения с ассоциациями полиметаллических сульфидов и карбонатов. Гранитоидные интрузивы сопровождаются золото-редкометальной минерализацией.

Рассматривая особенности размещения золото- и сереборудных месторождений в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и внешних зон его обрамления в целом, необходимо отметить следующее. Во внутренних частях пояса локализованы убогосульфидные кварц-адуляровые месторождения золото-серебряной формации. К крайним зонам пояса тяготеют сложноформационные месторождения по крайней мере двухэтапного характера развития с повышенной сульфидоносностью, с очень широкими вариациями соотношения золота и серебра. В областях мезозойд, примыкающих к поясу, развиты преимущественно существенно золотые или же золото-редкометальные месторождения.

## **§ 2. ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ГЛАВНЕЙШИХ ТИПОВ ЗОЛОТО- И СЕРЕБОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

Как уже указывалось, месторождения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его внешнего обрамления в первом приближении можно объединить в две группы рудных формаций: золото-серебросодержащие и золотосодержащие. Основой для такого разделения послужили данные о концентрациях и соотношении золота и серебра в рудах, их роли в рудообразующем процессе, экономической значимости этих компонентов для того или иного типа месторождений. Выявленные группы рудных формаций отличаются прежде всего по минеральному составу слагающих их месторождений.

Вопросам минералогии золото- и сереборудных месторождений Северо-Востока СССР посвящены многочисленные работы П. И. Скорнякова, Л. В. Фирсова, Т. И. Трениной, А. А. Сидорова, Л. Н. Пляшкевич, В. И. Найбородина, Ю. С. Бермана, Р. А. Еремина, И. С. Раевской и др.

Благодаря исследованиям этих авторов получены достаточно четкие представления о специфичности минерального состава золото-серебряных и золотосодержащих месторождений, свойственных различным тектоно-магматическим структурам региона. Особенности взаимоотношения минеральных ассоциаций различных месторождений и их распределение свидетельствует о том, что процесс формирования как месторождений в целом, так и отдельных рудных тел носит многоактный, стадийный характер.

Основными критериями для выделения стадий минералообразования явились брекчирование ранних и цементирование обломков поздними продуктами гидротермального процесса, пересечение одних жил другими, а также различие в минеральном составе последовательно образующихся агрегатов.

На большинстве изученных месторождений Северо-Востока СССР сравнительно легко выделяются допродуктивные, продуктивные и послепродуктивные стадии минералообразования. Отчетливо проявляются закономерности рудного процесса: в зонах обрамления пояса — раннее метаморфогенное кварцеобразование, полнокристалличность руд, высокие золото-серебряные отношения в рудах, резко преобладающее развитие кварца по сравнению с другими жильными минералами (золото-медно-молибденовая, золото-редкочисленная, золотая малосульфидная рудные формации); во внутренних частях пояса — ритмичность минералообразования, широкое развитие брекчиевых тел, колломорфизм минеральных агрегатов, интенсивное проявление поздних безрудных минеральных ассоциаций (золото-сульфоантимонитовый и золото-пиритовый типы месторождений золото-серебряной формации; сурьмяно-ртутная формация). На месторождениях, приуроченных к внешнему краю пояса, развитие рудного процесса носит смешанный характер, что находит отражение в усложнении минерального состава и текстурно-структурных особенностей руд (некоторые типы месторождений золото-серебряной формации).

Вместе с тем эти же особенности указывают на своеобразии геологических и гидротермальных условий во внутренней и внешней зонах вулканогенного пояса, подчеркивая металлогеническую зональность структуры, и являются, таким образом, отличительными признаками зон.

Для всех типов месторождений общим свойством является парагенетическая связь между продуктами различных стадий минералообразования, за исключением стадии формирования жил метаморфогенного кварца. Эта связь выражается в унаследовании определенных минералого-геохимических черт парагенетических минеральных ассоциаций ранних стадий минеральных парагенезисами поздних стадий гидротермального процесса [118, 159]. Развитие метаморфогенных кварцевых жил носит региональный характер и связь их с формированием конкретных золоторудных месторождений неясна.

Выявленные черты сходства процесса образования золотых и серебряных месторождений, принадлежащих какой-либо одной из выделенных зон, при контрастности режима формирования месторождений различных зон, свидетельствуя об однотипности развития отдельных месторождений, вместе с тем указывают на специфичность условий рудообразования в пределах автономных магматогенно-гидротермальных систем.

О составе минеральных ассоциаций и последовательности их образования можно получить представление, рассмотрев характерные месторождения выделенных рудных формаций (табл. 1).

**Золото-серебросодержащие рудные формации. Золото-серебряная формация.**

*Серебро-аргентитовый тип.* Месторождения и рудопроявления этого типа приурочены к внешней зоне Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, наложенной на мезозойды. По данным П. В. Бабкина и др. [5] и И. С. Равеской [146], оруденение одного из месторождений пространственно связано с субвулканическими телами, слагающими центральную часть куполовидной вулканоструктуры. Субвулканические тела имеют сложный состав — от андезитов до крупнопорфировых липаритов. Основная часть рудных тел приурочена к базальтам. На поздних этапах развития структуры рудного поля произошло внедрение интрузивного гранитоидного тела, оказавшего

Т а б л и ц а 1

Геологические особенности золото- и сереборудных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его обрамления

Рудные формации и минеральные типы месторождений	Вмещающие породы	Структурный контроль	Характер оруденения	Минеральные ассоциации	Связь с интрузивным магматизмом
1	2	3	4	5	6
Золото-серебросодержащая группа рудных формаций					
Золото-серебряная серебро-аргентитовый	Вулканыты кислого состава и их туфы мелового возраста	Зоны пересечения крупных разломов, интрузивно-купольные поднятия	Сложные жилы; оруденелые зоны брекчирования	Хлорит-кварцевая; сульфидно-полиметаллическая; серебро-аргентитовая; родонит-родохрозитовая; гельвин-гранатовая; крупнокристаллического кварца	Парагенетическая с субвулканическими интрузиями липаритов, дацитов; с гипабиссальными гранитоидами
золото-сульфо-антимонитовый	Липариты, дациты, их туфы, гранит-порфиры позднего мела	Кольцевая вулканотектоническая депрессия; отрицательные вулканоструктуры	Простые и сложные жилы	Сульфидно-кварцевая; золото-пиритовая; золото-сульфо-антимонитовая; селенидно-серебряная; адуляр-кварцевая; кальцит-адуляр-гипсовая	Пространственная с гранит-порфирами, субвулканическими интрузиями дацитов, андезитов, дайками андезитов-базальтов
золото-аргентитовый	Субщелочные липариты, андезиты, дациты позднего мела	Зона глубоких разломов в обрамлении остаточного массива; Зоны дробления	Зоны прожилково-метасоматического окварцевания; небольшие жилы	Кварцевая; адуляр-кварцевая; родонит-кварцевая; сульфидно-кварцевая; гребчатого кварца	Пространственная с субвулканическими интрузиями субщелочных липаритов
золото-сфалерит-галенитовый	Андезиты, липариты, базальты нижнего мела-палеогена	Линейная вулканотектоническая депрессия	Простые жилы	Кварцевая; золото-сфалерит-галенит-кварцевая; золото-марказит-кальцитовая; сульфидно-карбонатная; барит-опал-халцедоновая	Пространственная с субвулканическими интрузиями, штоками андезитов, диоритов, габбро-диоритов

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
золото-пиритовый	Андезитодациты, гранодиориты позднего мела	Зона разломов, разграничивающая горстообразное поднятие и вулканомектоническую депрессию	Зоны дробления; штокверки	Адуляр-кварцевая; гидрослюдиисто-хлоритовая с Au и Ag; кварцадулярная; кварц-кальцитовая; кварц-турмалиновая; эпидот-гранат-пренитовая	Пространственная с гранит-порфирами, габброидами, интрузиями гранодиоритов; метаморфизует жильные тела с золото-серебряным оруденением
Золото-мышьяк-сурьмяная	Песчано-глинистые с углистым веществом толщи гираса	Глубинные разломы в зоне сочленения; поднятия и синклинали на стыке вулканогенного пояса мезозоид; куполовидная структура	Метасоматические залежи; оруденелые брекчи; жилы выполнения	Редкометаллическая; арсенопирит-пирит-кварцевая; полисульфидно-карбонатно-кварцевая; золото-мышьяк-каолинит-кварцевая; электрум-сульфоантимонит-кварцевая	Пространственная с гранитоидными интрузиями, дайками порфира
Золото-медно-молибденовая	Конгломераты, песчаники, гравелиты верхней юры	Зона разломов на стыке прогиба и жесткого массива	Жилы и зоны прожилкования; оруденелые брекчи	Хлорит-кварцевая; молибденит-кварцевая; халькопирит-кварцевая; тетраэдрит-кварцевая; галенит-сфалерит-кварцевая; магнетит-кварцевая	Пространственная с интрузиями гранитоидов (120—137 млн. лет), монзонитов (99—108 млн. лет), кварцевых порфиров (33—61 млн. лет)
Золото-малосульфидная	Песчано-сланцевые и туфогенные образования верхней перми	Разрывные нарушения в пределах брахисинклинальной складки, осложняющей крыло антиклинали	Кварцевые жилы; минерализованные зоны; зоны прожилков	Метаморфогенного кварца; арсенопирит-кварцевая; сульфидно-кварцевая; кальцит-кварцевая	Пространственная с дайками спессаритов; дайками диоритов, гранодиорит-порфира. Предполагается парагенетическая связь с крупной гранитоидной интрузией

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Золотосодержащая группа рудных формаций					
Золото-редкометаллическая золото-тетрадимит-висмут-золото-кобальтиновый	Песчано-сланцевые толщи верхнего триаса и нижней юры	Зоны сжатия и разрывных нарушений в антиклинальных структурах	Жилы, прожилки, оруденелые брекчии гранитов	Арсенопирит-кварцевая; сульфидно-кварцевая с золотом; карбонатно-кварцевая	Генетическая с гранитными интрузиями, штоками и дайками гранит-порфиров
Золото-кобальтиновый	Алевролиты, аргиллиты, песчаники нижнего мела	То же	Метасоматические пластовые залежи и линзы	Хлорит-турмалин-кварцевая; сульфидно-кварцевая с минералами кобальта и золотом; флюоритовая	Генетическая с интрузиями гранитов
Сурьмяно-рутутная	Липариты, их туфолавы, туфы, кварцевые порфиры, интрузивные дациты и андезиты K <sub>2</sub>	Мощные зоны разломов	Гнезда, прожилки в зонах дробления	Кварц-пиритовая; антимонитовая; киноварная	Пространственная с экстрезивными куполами липаритов K <sub>1</sub> , дайками и штоками диоритов

большое влияние и на развитие гидротермальной деятельности в пределах месторождения.

Рудные тела месторождения представлены жилами сложного строения. В составе жил главную роль играют кварц, адуляр, хлорит и родохрозит. Оруденение представлено галенитом, сфалеритом, халькопиритом, аргентитом, самородным серебром, редко — сульфосолями серебра. Золото лишь в качестве примесей. Отношение Au/Ag 0,001—0,008.

По характеру распределения минералов в рудных телах и выявленным взаимным отношениям между ними А. А. Сидоровым и др. [160] установлен ряд последовательно образовавшихся парагенетических минеральных ассоциаций: кварц-хлоритовая, сульфидно-полиметаллическая, серебро-аргентитовая, родонит-родохрозитовая, гельвин-гранатовая, крупнокристаллического кварца и флюорита.

Широкое развитие в этих рудах галенит-сфалеритовой и золото-сульфоантимонитовой минерализации свидетельствует о стадийно-фациальных связях между важнейшими типами золото-серебряного оруденения. А очень низкое отношение золота к серебру указывает на то, что серебро-аргентитовый тип представляет собой крайний серебряный член ряда минеральных типов золото-серебряной формации.

*Золото-сульфоантимонитовый тип.* В большинстве случаев золото-сульфоантимонитовая минерализация связана с кислыми вулканитами эффузив-

ного и субвулканического происхождения (Чукотка, Охотско-Колымский водораздел). Подобные же месторождения иногда встречаются в песчано-сланцевых толщах мезозоя по периферии внешней зоны Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (рис. 1—2).

Важной особенностью месторождений этого типа является ярко выраженная вертикальная зональность метасоматитов, вмещающих рудные тела. Верхняя приповерхностная часть метасоматитов представлена гидротермальными аргиллитами с прожилками алунита, каолинита. Глубже они сменяются низкотемпературными кварцитами и пропилитами (кварц, адуляр, гидрослюда, каолинит).

Рудные тела представлены протяженными и мощными жилами и рудоносными прожилково-метасоматическими зонами. На месторождениях Центральной Чукотки в рудных телах выделяются обычно три минеральных ассоциации: арсенопирит-марказит-халцедон-кварцевая, золото-пираргиритовая; пираргирит-адуляр-кварцевая и пирит-марказит-антимонитовая. Образование первой и третьей ассоциаций часто обособлены и, по-видимому, значительно оторваны по времени образования от продуктивной [158].

Иного характера минеральные ассоциации золото-сульфоантимонитовых месторождений Охотско-Колымского водораздела. Здесь выявлены кварц-сульфидная, золото-пиритовая, золото-сульфоантимонитовая, селенидно-серебряная, гребенчатого кварца с адуляром, кальцит-адулярная и кальцит-гипсовая парагенетические ассоциации. Первая из перечисленных ассоциаций образована в допродуктивную стадию, четыре последующих — в продуктивную стадию минералообразования.

Золото-сульфоантимонитовым рудам свойственны колломорфные и метаклоидные текстуры: ритмично-полосчатые, различные каркасно-пластинчатые, концентрически-зональные и другие. Некоторые рудопроявления (Чукотка) обладают чертами, характеризующими их как переходные к золото-аргентитовому типу, на что указывают взаимоотношения пираргирита и аргентита.

В рудных телах с золото-сульфоантимонитовой минерализацией почти постоянно отмечается сурьмяное или сурьмяно-ртутное оруденение, которое обычно образует самостоятельные жилы и прожилки, нередко располагающиеся в надрудной зоне гидротермальных аргиллизитов. Во вмещающих породах широко развиты эндогенные ореолы ртути и сурьмы. Взаимоотношения этих типов оруденения показывают, что сурьмяная и сурьмяно-ртутная минерализация характеризуют более поздний этап рудоотложения, замыкая единый рудноформационный ряд вулканогенных месторождений [158].

*Золото-аргентитовый тип.* Известные к настоящему времени месторождения и рудопроявления этого типа связаны с вулканидами кислого состава, развившимися на срединных массивах докембрийской консолидации. В их пределах широко встречаются преимущественно кислые субвулканические интрузивные образования в виде даек, штоков, межпластовых залежей и других тел (рис. 3).

Так, одно из месторождений, расположенное в пределах Охотского массива, приурочено к трещинной экструзии липаритов позднемелового возраста [30]. Рудное тело представлено мощной пологопадающей прожилково-метасоматической залежью и сопровождается обширным полем гидротермальных кварцитов каолинит-гидрослюдисто-кварцевого состава.

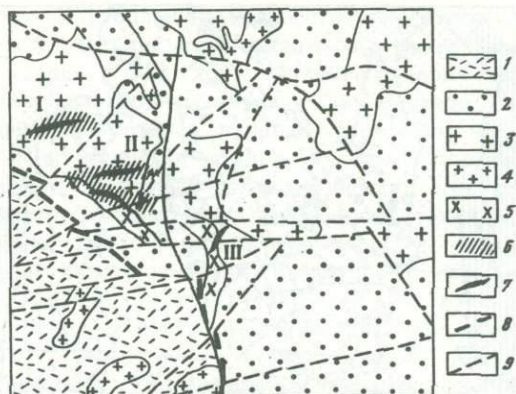


Рис. 1—2. Схема геологического строения золото-сульфоантимонитового месторождения (по А. А. Красильникову [1966])

1 — вулканогенные образования сенон-палеогенового возраста; 2 — осадочно-вулканогенные образования горстообразного поднятия апт-сенманского возраста. Позднемиеловые субвулканические интрузивные тела: 3 — плагногранит-порфиры; 4 — липаритов; 5 — андезитов; 6 — зона гидротермально измененных пород. 7 — рудные тела; 8—9 — разрывные нарушения. Блоки: I — Северо-Западный; II — Центральный; III — Восточный

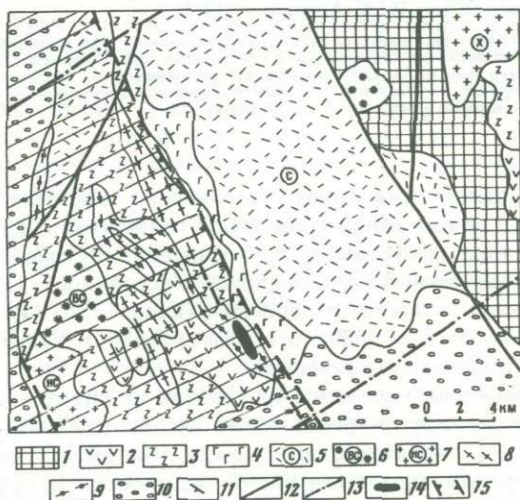


Рис. 3. Схема геологического строения района золото-аргентитового месторождения

1 — пермские и верхнетриасовые образования; 2 — нижнемеловые андезиты; 3 — верхнемеловые дациты; 4 — верхнемеловые андезито-базальты; 5 — верхнемеловые и палеогеновые невадитовые липариты и игнимбриты; 6 — позднемиеловые гранодиориты; 7 — позднемиеловые субщелочные граниты; 8 — субвулканические интрузии липарито-дацитов; 9 — субвулканические интрузии флюидальных и сферолитовых липаритов; 10 — четвертичные отложения; 11 — наклонное залегание пород; 12 — разломы установленные; 13 — разломы, предполагаемые по геофизическим данным; 14 — положение рудных тел месторождений; 15 — границы тектоно-магматической зоны

В рудах этого месторождения В. И. Найбородным [118] выявлены следующие парагенетические минеральные ассоциации (в порядке образования): кварц-гематитовая, хлорит-кальцитовая, тонкозернистого кварца, адуляр-кварцевая, кварц-родонит-родохрозитовая, кварц-сульфидная с золотом и минералами серебра и гребенчатого кварца.

Рудопроявления, расположенные на севере Охотско-Чукотского вулкано-

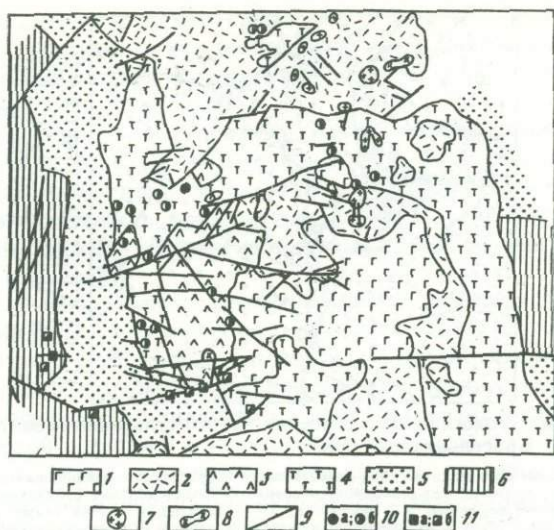


Рис. 4. Схематическая геологическая карта рудного поля золото-сфалерит-галени-  
тового месторождения (по В. А. Аркавому [1962])

1 — палеогеновые базальты и андезит-базальты; 2 — липариты, туфы и игнимбриты; 3 — дивуриксеновые андезиты; 4 — палеотипные андезиты К<sub>2</sub>; 5 — осадочные породы нижнеюрского возраста; 6 — осадочные породы верхнего триаса; 7 — субвулканические интрузивные тела липаритов; 8 — гипабиссальные интрузивные тела диоритов; 9 — разломы; 10 — золото-серебряные месторождения (а) и рудопоявления (б); 11 — оловянные месторождения (а) и рудопоявления (б)

генного пояса, залегают в андезито-дацитовых покровах верхнемелового возраста [18]. Для них характерны кварц-гематитовая, адуляр-кварцевая, халькопирит-кварцевая (с золотом и минералами серебра) и флюорит-карбонатная парагенетические минеральные ассоциации. Среди рудных минералов преобладают аргентит, ассоциирующий с самородным серебром и золотом (пробность 530—550), а также агвиларит; галенит, халькопирит и пирит имеют подчиненное значение.

Состав и последовательность образования парагенетических минеральных ассоциаций на золото-аргентитовых месторождениях дают основание рассматривать их как переходные между золото-сульфоантимонитовыми и золото-сфалерит-галенистыми месторождениями. На существование фациальных связей между этими типами оруденения указывает прежде всего однотипность слагающих их минеральных ассоциаций при изменяющихся соотношениях слагающих их компонентов.

*Золото-сфалерит-галенистый тип.* Минерализация этого типа широко развита как во внешней, так и во внутренней зонах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. В. И. Найбородиным [118] и А. А. Сидоровым [159] описано одно из месторождений с подобным оруденением, приуроченное к андезитам и андезито-базальтам, слагающим отрицательную вулканоструктуру (рис. 4).

Вещающие породы подвержены низкотемпературной карбонат-хлоритовой пропилитизации. Основными жильными минералами рудных тел являются кварц, кальцит, доломит, родохрозит и сидерит. Среди рудных минералов преобладают галенит и сфалерит, реже встречаются халькопирит,

пирит и марказит. В небольшом количестве присутствуют минералы серебра. Выделены следующие парагенетические минеральные ассоциации: колломорфного кварца и халцедона, галенит-сфалерит-кварцевая, золото-галенит-кварцевая, золото-пирит-марказит-карбонатная, сульфидно-карбонатная, марганцево-кальцитовая, халцедон-баритовая. Минералообразование происходило в несколько стадий, которые отчетливо выявляются по взаимоотношению отдельных парагенетических ассоциаций, текстурам брекчирования и пересечения. Четко выраженная стадийность является характерным признаком этого типа оруденения.

Рудопроявления золото-сфалерит-галенитового типа известны и на территории Центральной Чукотки [158], где они локализованы по периферии вулканогенного пояса в верхнетриасовых песчано-сланцевых толщах.

*Золото-пиритовый тип.* Месторождения этого типа пользуются широким распространением на участках вулканогенных поясов, имеющих эвгеосинклинальное (или переходное к нему) складчатое основание. Вмещающие вулканы (среднетемпературные пропилиты) интенсивно сульфидизированы. Месторождения представлены зонами дробления и штокверкообразными залежами и локализованы среди разнообразных по составу как эффузивных, так и субвулканических интрузивных пород.

Одно из наиболее изученных месторождений этого типа расположено в центральной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Рудоносные жилы месторождения залегают в андезитодацитах, образующих останец в кровле гипабиссального гранитоидного интрузива. Это в значительной мере предопределило режим формирования рудных тел.

По эффузивам широко развита пропилитизация эпидот-хлоритовой и карбонат-хлоритовой фаций. Околорудный метасоматоз выразился в интенсивной пропилитизации, окварцевании, гидрослюдизации, адуляризации и каолинитизации. Поля пропилитов образуют линейные зоны. По данным Л. Б. Скибиной (1963 г.), основная масса гидротермальных жильных образований приурочена к околотрузивным метасоматитам. Преобладающими являются адуляр-кварцевые жилы и прожилки с хлоритом, эпидотом и карбонатами. Рудная минерализация представлена пиритом, халькопиритом, сфалеритом, минералами серебра и золотом. Судя по данным спектрального анализа, в небольших количествах, вероятно, присутствуют минералы молибдена и вольфрама.

В. И. Найбородин показал, что формирование одного из золото-пиритовых месторождений происходило в два этапа: доинтрузивный и послепиритовый [120]. В доинтрузивный этап гидротермальная деятельность протекала в две стадии: адуляр-кварцевую и гидрослюдисто-хлоритовую. С последней связана золото-серебряная минерализация. Послеинтрузивный этап отвечает стадии сульфидно-кварцевого минералообразования. Для некоторых жил установлена вертикальная зональность в изменении минерального состава и текстур руд. При этом нижние горизонты жил, как правило, представлены монокварцевыми и адуляр-кварцевыми образованиями с гребчатой текстурой; выше по разрезу они сменяются адуляр-хлорит-кварцевыми и хлорит-кварцевыми жилами колломорфного строения.

Месторождения золото-пиритового типа наиболее тесно увязываются с золото-сфалерит-галенитовыми. Они нередко связаны взаимными переходами и часто пространственно совмещены. Однако четких временных взаимо-

отношений между ними нет. Золото-пиритовая минерализация может быть и более ранней и более поздней по сравнению с золото-полиметаллической.

**Золото-мышьяк-сурьмяная формация.** Месторождения и рудопроявления этой формации развиты по периферии Охотско-Чукотского вулканогенного пояса в мезозойских терригенных толщах. Вмещающие породы представлены осадочными отложениями триасового возраста, прорванными дайками и суб-вулканическими интрузиями кислого состава.

На одном из месторождений Центральной Чукотки, как показали А. А. Сидоров и Б. С. Андреев (1977 г.), рудные тела представлены брекчиями, зонами прожилкования, жилами и жилообразными метасоматическими залежами. Минералогия месторождения разнообразна. Среди нерудных минералов наибольшим распространением пользуется кварц, в меньшей степени — полевые шпаты, гранат, хлорит, карбонаты и каолинит. Среди рудных установлены арсенопирит, висмутин, шеелит, вольфрамит, молибденит, станнин, галенит, сфалерит, сульфoантимониты свинца, меди, висмута, серебра, самородный мышьяк. Золото присутствует в нескольких генерациях.

Месторождение сформировано в два этапа. С первым этапом рудообразования связано формирование редкометальной минерализации. На этом этапе отдельные стадии не выделяются и минерализация рассматривается в качестве единой минеральной ассоциации — касситерит-вольфрамит-шеелит-висмутин-арсенопирит-кварцевой с золотом. Причем золото по времени выделения связано с висмутином.

Второй этап — золото-мышьяк-сурьмяный — является основным продуктивным этапом. Он включает несколько стадий минералообразования. Наиболее ранней является арсенопирит-кварцевая. Следующая полисульфидная карбонатно-кварцевая стадия объединяет ряд парагенетических минеральных ассоциаций со сложными взаимоотношениями: станнин-кварцевой; галенит-сфалерит-кварцевой; золото-сульфоантимонит-кварцевой; золото-антимонитовой; карбонатно-гипсовой. Третья — золото-мышьяк-каолинит-кварцевая стадия. Мышьяковая минерализация распространена довольно широко и совмещена с участками проявления высоких концентраций золота. Процессы рудообразования на месторождении завершаются существенно антимонитовой с кварцем парагенетической ассоциацией, обычно обособленной от более ранних в виде самостоятельных жил.

Анализ данных по особенностям размещения, минеральному составу руд, характеру окolorудных изменений пород показывает, что золото-мышьяк-сурьмяное оруденение в определенной мере является переходным между золото-серебряным и золото-редкометальным. С первым его связывают многие общие черты минерального состава (продуктивный полисульфидно-кварцевый парагенезис, поздняя антимонитовая ассоциация), близкие текстурно-структурные особенности руд (полосчатость, тонкозернистость). Общность с золото-редкометальным оруденением выражается прежде всего в развитии существенно золотой минерализации при резко подчиненной роли серебра и серебряных минералов; в присутствии в составе продуктивных ассоциаций сложных сурьмяных и висмутовых сульфосоединений и в особенности самородного мышьяка, сопутствующего золоту; минералов олова, вольфрама и молибдена.

**Золото-медно-молибденовая формация.** Одно из месторождений, отнесен-

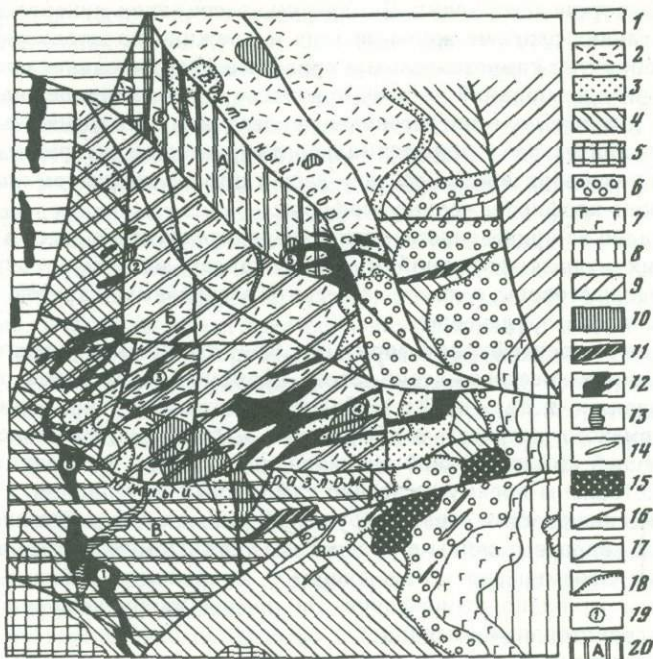


Рис. 5. Схема геологического строения района золото-медно-молибденового месторождения (по А. С. Скалацкому [1960])

1—6 — верхнеюрские толщи терригенных пород; 7 — нижнемеловые оливиновые трахибазальты; 8 — нижнемеловые терригенные отложения; 9 — верхнемеловые молассовые отложения; интрузивные образования: 10 — габбро, габбро-сyenиты, сyenит-диориты, граносyenиты; 11 — диоритовые порфириты; 12 — гранодиорит-порфиры; 13 — кварцевые альбитофиры; 14 — трахиандезиты; 15 — кварцевые диориты; 16 — главнейшие разломы; 17 — линии нормального стратиграфического и интрузивного контактов; 18 — линии несогласного залегания пород; 19 — номера участков развития рудных тел; 20 — крупные тектонические блоки; А — Северный; Б — Центральный; В — Южный

ных к этой рудной формации, приурочено к крупным зонам разрывных нарушений, контролирующих размещение разнообразных интрузивных тел по периферии Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (А. С. Скалацкий, 1963 г.; Б. Н. Шавкунов, 1969 г.). Магматические комплексы, как правило, центрального типа, полифациальные и представлены поверхностно-вулканическими, субвулканическими и гипабиссальными интрузивными фациями преимущественно гранитоидного состава. Со становлением этих образований связывается золото-медно-молибденовая минерализация. Вмещающие породы представлены терригенными и эффузивными толщами верхнеюрского возраста, которые претерпели интенсивный гидротермальный метаморфизм, выразившийся в развитии вторичных калишпата, альбита, кварца, серицита и ассоциации минералов пропилитовой группы (рис. 5).

На изученном золото-медно-молибденовом месторождении, по данным В. С. Шаповалова и Б. Н. Шавкунова [207], наиболее ранняя минерализация представлена кварцевой, хлорит-кварцевой и турмалин-кварцевой парагенетическими ассоциациями. Золотое оруденение связано с развитием более поздних молибденит-кварцевых, халькопирит-кварцевых и тетрамит-кварцевых парагенетических ассоциаций. Завершают минералообразование на месторождении галенит-сфалерит-карбонат-кварцевая и магнетит-кварцевая

парагенетические ассоциации. Выявленные ассоциации минералов в различных сочетаниях слагают жильные тела и прожилково-штоковерковые зоны, а также образуют самостоятельные прожилки. Формирование продуктивных золотоносных ассоциаций по ряду признаков сопровождалось на отдельных участках рудного поля интенсивным проявлением эксплозивного брекчирования вулканического и гидротермального характера и внедрением многочисленных и разнообразных по составу даек и штоков диоритовых порфиритов, гранодиорит-порфиров, гранит-порфиров.

Как видно из приведенного, изученное месторождение несет в себе черты нескольких рудных формаций и обнаруживает достаточно определенные связи, с одной стороны, с золото-сфалерит-галенитовым, с другой — с золото-редкометалльным оруденением.

**Золотая малосульфидная формация.** Краткое описание одного из наиболее изученных месторождений этой формации приводится по данным В. Д. Володина и др. (1956 г.). Оно расположено в терригенных породах верхнепермского возраста и приурочено к брахисинклинальной складке, осложняющей крыло крупной антиклинали. Породы, вмещающие оруденение, представлены преимущественно туфогенным материалом. Рудное поле месторождения разбито серией нарушений, вмещающих дайки спессартитов, безрудные кварцевые жилы и рудоносные тела. Помимо даек, интрузивный магматизм сформировал штоки диоритов, прорванные дайками кварцевых диоритов и гранодиорит-порфиров. За пределами рудного поля известны крупные гранитоидные массивы.

Рудные тела на месторождении представлены золотоносными кварцевыми жилами, минерализованными зонами и зонами прожилков. Минералогия месторождения относительно проста. Кварц слагает жильные тела на 95—98%. Второстепенными жильными минералами являются альбит, анортит, карбонаты, барит, хлорит, серицит. Иногда встречаются графит и различные битумы. Среди рудных минералов наиболее распространены арсенопирит и пирит. В небольших количествах встречаются галенит, сфалерит, халькопирит, золото, шеелит, касситерит и др. Золото мелкое, серебристое, невысокой пробы. Обычно ассоциирует с сульфидами, чаще всего с галенитом и поздним арсенопиритом.

Формирование месторождения протекало в несколько стадий. В допродуктивную стадию образованы многочисленные безрудные жилы метаморфогенного кварца, в которых иногда встречается пирит. Для продуктивной стадии характерно отложение двух парагенетических минеральных ассоциаций: арсенопирит-кварцевой и сульфидно-кварцевой (арсенопирит, пирит, галенит, сфалерит, золото). В послепродуктивную стадию происходило формирование кальцит-кварцевой ассоциации с пиритом.

Относительно происхождения месторождения высказано две точки зрения. Е. П. Машко и Г. А. Топунова (1949 г.) золотое оруденение месторождения генетически связывают с недалеко расположенным гранитоидным массивом, содержащим слабо золотоносные кварцевые жилы с молибденитом. П. И. Скорняков и Е. И. Громова (1955 г.) формирование золотоносных кварцевых жил парагенетически увязывают с дайками и штокообразными телами среднего и основного состава. Однако бесспорных доказательств в пользу какой-либо из высказанных точек зрения пока нет.

**Золото-редкометалльная формация.** *Золото-тетрадимит-висмутный тип.* Геологические условия локализации и особенности минерального состава

одного из месторождений этого типа приводятся по данным Н. Т. Каменихина и Е. А. Штоколовой (1968 г.) и И. Н. Малиновского (1970 г.).

Рудное поле месторождения сложено осадочными породами верхнего триаса, прорванными дайками и штоками гранодиорит-порфиров. Золотоносные жилы и зоны прожилкования генетически связаны с интрузивными телами. Интрузивные тела образуют широкую зону (до 7 км) контактово-метаморфизованных пород, несущих сульфидное и золотое оруденение. Большая часть кварцевых жил сосредоточена в пределах интрузивных выходов; для вмещающих пород более характерна сеть мелких прожилков.

Рудные тела представлены жилами и контактово-метасоматическими залежами. Состав жил кварцевый, сульфидно-кварцевый, иногда кварц-карбонатный. Все жилы сложены в основном кварцем, в меньшей степени хлоритом и серицитом. Среди рудных минералов преобладает арсенопирит, реже встречаются сфалерит, галенит, разнообразные теллуриды, висмутиды, пирит, молибденит, халькопирит, пирротин. Наиболее распространенными парагенетическими минеральными ассоциациями (в порядке образования) являются кварц-арсенопиритовая, кварц-сульфидная и золото-висмутиновая.

Золото самородное, тонкозернистое. Встречается в тесной ассоциации с минералами висмута, с которыми оно, по-видимому, кристаллизовалось одновременно. Примесь золота установлена в арсенопирите, галените, висмутине и других сульфидах.

Другое месторождение приурочено к песчано-сланцевым образованиям верхнего триаса и нижней юры, прорванным гранитной интрузией, дайками и штоками тоналитов и гранодиоритов. Золотоносные тела месторождений приурочены к экзоконтактной зоне интрузивного массива. Оруденение носит жильный характер. По составу различаются кварц-турмалиновые, кварц-сульфидные и кварц-карбонатные жилы. Среди жильных минералов преобладают кварц и турмалин, реже встречаются альбит, мусковит, кальцит. Рудная минерализация представлена в основном арсенопиритом, часто встречается пирит, иногда галенит и сфалерит. В небольших количествах, но постоянно, присутствуют висмутовые минералы, вольфрамит, золото. Кроме того, известен шеелит, антимонит, молибденит и мышьяк самородный. Взаимоотношения выявленных минералов и особенности их локализации позволяют выделить несколько парагенетических минеральных ассоциаций, образование которых происходило в такой последовательности: арсенопирит-кварцевая с турмалином, сульфидно-кварцевая с золотом и карбонатно-кварцевая.

*Золото-кобальтиновый тип.* Одно из месторождений этого типа расположено в алевролитах и песчаниках нижнего мела. По данным В. К. Политова и др. (1965 г.), оруденение пространственно и генетически увязывается с интрузивным массивом, состоящим преимущественно из лейкократовых биотитовых гранитов.

Месторождение расположено в экзоконтактной зоне массива и представлено метасоматическими пластовыми залежами и линзами, залегающими в роговиках. В пределах залежей распространением пользуются отдельные жилы и прожилки, состоящие из кварца, турмалина, хлорита, флюорита, арсенопирита, леллингита, кобальтовых минералов, молибденита, халькопирита, блеклых руд, золота. Процесс формирования месторождений носил стадийный характер. В допродуктивную стадию происходило образо-

вание преимущественно крупнокристаллического кварца с хлоритовыми оторочками, а также прожилков турмалина. Рудная минерализация этой стадии представлена преимущественно арсенопиритом и леллингитом.

Для продуктивной стадии характерно образование мелкозернистого кварца, содержащего основную массу установленных на месторождении сульфидов, кобальтовых минералов и золота. Формирование рудных тел на месторождении завершается образованием маломощных флюоритовых жил и прожилков.

Для месторождения характерен достаточно выраженный литологический контроль оруденения: рудная залежь развивается преимущественно по слоям мелкозернистых песчаников.

**Сурмяно-ртутная формация.** На Северо-Востоке СССР оруденение этого типа, по данным В. И. Копытина [82] и П. В. Бабкина [3], обнаруживает пространственную связь с интрузивными куполами, трассирующими зону глубинных разломов. Рудное поле одного из месторождений сложено кислыми эффузивами раннего мела, с несогласием перекрывающимися сильно дислоцированные осадочные породы верхнего триаса. Осадочная толща и вулканиты прорваны субвулканическими телами и дайками андезитов и диоритовых порфиров раннего мела и штоками диоритов позднего мела.

На месторождении отмечаются зоны брекчирования, интенсивность развития которых усиливается к центрам очагов извержения. Образование их связывается с периодом вулканической деятельности в пределах рудного поля. Вмещающие породы (липариты) окварцованы, серицитизированы и каолинитизированы; андезиты подвергались пропиловитовым изменениям; диориты изменены слабо. Оруденение на месторождении связано с низкотемпературными пропилитами и кварц-гидрослюдисто-глинистыми метасоматитами.

Месторождение представлено рудной залежью и линзовидными телами с киноварью, антимонитом и невысокими содержаниями золота. Рудные тела сформированы в несколько стадий [3]: кварц-пиритовую, антимонитовую и киноварную. Золото отлагалось в период антимонитовой стадии минералообразования, в связи с чем ее можно отнести к продуктивной.

Оруденение на месторождении многоярусное: первый ярус приурочен к кровле покровов липаритов, второй — к толще крупнопорфировых липаритов и третий — вероятно, к зоне контакта осадочных и вулканогенно-осадочных пород с покровами эффузивов. Для рудных тел характерна вертикальная зональность — смена с глубиной киноварного оруденения антимонитовым и пиритовым.

По особенностям размещения, характеру гидротермально измененных пород, составу парагенетических минеральных ассоциаций сурмяно-ртутное золотосодержащее оруденение обнаруживает много общих черт с золото-серебряным (золото-сульфоантимонитовый тип).

Характеристика главнейших типов золото-сереброрудных и золотосодержащих месторождений Северо-Востока СССР достаточно определено свидетельствует об их исключительном разнообразии и генетической разнородности. Вместе с тем по ряду признаков (положение в структурах, минералогия, связь с магматизмом) устанавливаются взаимозависимость и взаимопереходы между группами месторождений различных типов золотого

оруденения. Все это позволяет рассматривать изученные типы золото-серебруродных и золотосодержащих месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его внешнего обрамления в качестве членов генетически единого ряда рудных формаций.

В представленной последовательности целесообразно рассмотреть и условия формирования этих месторождений.

## ГЛАВА II

### **ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЯ ЗОЛОТОГО И СЕРЕБРЯНОГО ОРУДЕНЕНИЯ**

В геологии известны несколько способов получения генетической информации, среди которых наибольшей популярностью пользуются: прямое геологическое наблюдение, исследование включений минералообразующих растворов в минералах и экспериментальное воспроизведение природных процессов на основе искусственно созданных физико-химических систем.

Прямое наблюдение дает обильную информацию об особенностях размещения, условиях локализации, минералогии и строении геологических объектов. Включения минералообразующих растворов в минералах позволяют получить данные об основных физико-химических параметрах процессов, приводящих к формированию рудных тел или других геологических объектов. Следующая, более глубокая ступень познания геологических процессов связана с их экспериментальным воспроизведением. При этом в качестве основы для моделирования природных процессов используются данные прямого геологического наблюдения и результаты изучения включений в минералах. Получаемые при этом данные дают ключ к пониманию химической природы изучаемых процессов.

Таким образом, данные по включениям в минералах являются необходимым связующим звеном между информацией, полученной прямым визуальным наблюдением и косвенным инструментальным, аналитическим путем. Для получения этих данных служат уже достаточно известные и сравнительно широко используемые методы термобарогеохимии.

#### **§ 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ**

Термобарогеохимическое изучение золотого и серебряного оруденения Северо-Востока СССР проводилось на основе материалов, полученных в результате полевых исследований. При этом основное внимание уделялось минералого-геохимическим особенностям изучаемых месторождений, но, естественно, в связи с геологической ситуацией территории того или иного рудного поля. Для объективной интерпретации минералого-геохимических и термобарогеохимических данных привлекались материалы по структурам рудных полей, положению жильных тел в выделенных структурах, особенностям магматизма и гидротермального метаморфизма вмещающих пород.

Собственно термобарогеохимическое исследование оруденения предполагает визуально-оптическое изучение реликтов первичных минералообразующих сред в виде газово-водных и других включений в минералах; термометрию процессов минералообразования по стадиям и минеральным ассоциа-

циям; определение давлений в гидротермальной системе; выявление химического состава минералообразующих растворов по данным анализа водных вытяжек; исследование газового состава гидротерм по включениям в минералах; расчет концентраций солей в растворах по данным общей минерализации растворов, криометрии и оптическим плотностям растворов включений. Большинство из перечисленных методов достаточно сложны и требуют дополнительного описания.

**Термометрия включений.** Определение температур гомогенизации газовой-водных включений проводилось в термокамере конструкции Ю. А. Долгова, Л. Ш. Базарова [64], предназначенной для изучения включений минералообразующих растворов и расплавов при высоких температурах.

Декрепитационные исследования проводились на декрепитометре САИГИМС [25] и на серийном декрепитографе Д-1.

Все значения температур приведены без поправок на давление. При этом температуры гомогенизации включений в минералах близповерхностных месторождений принимаются за температуры минералообразования, поскольку в этом случае поправкой на давление на давление к температуре можно пренебречь.

**Определение давлений.** Расчет давлений проводился двумя различными методами: а) по включениям водного раствора и углекислоты гомогенного происхождения; б) по данным гомогенизации и криометрии газовой-водных включений.

Основными данными для определения давления в водных системах, содержащих в больших количествах углекислоту, являются температура гомогенизации включения существенно водного раствора и плотность углекислоты сингенетичного ему существенно углекислотного включения в момент его консервации. Для расчета численного значения давления используется  $P-t$ -диаграмма  $\text{CO}_2$  с изолиниями удельных объемов по Амага (рис. 6), а также таблица, отражающая кривую насыщения вода—газ для  $\text{CO}_2$  (табл. 2).

Второй способ определения давления разработан Ю. А. Долговым и др. [68] и основан на совместном применении результатов гомогенизации и криометрии включений. При расчете используются диаграммы фазовых равновесий системы  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7) М. А. Стыриковича и И. Х. Хайбуллина [177]. По данным криометрии устанавливается концентрация растворов, а затем по диаграмме фазовых равновесий  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах определяется давление.

Полученные этим методом величины давлений, конечно, носят приближенный характер, поскольку расчет ведется для системы, состав которой отвечает растворам  $\text{NaCl}$ . Природные же гидротермальные растворы более сложны, о чем свидетельствует химический анализ водных вытяжек включений и относительно низкие, в ряде случаев криогидратные точки растворов (до  $-26$ — $-29$  °C).

**Анализ водных вытяжек.** Для получения водных вытяжек использовалось 100 г мономинеральной пробы. Предварительно минеральные навески всех проб подвергались декрепитационному анализу, что дало возможность оценить влияние наложенных послерудных гидротермальных процессов. Результаты декрепитации показали, что во всех пробах, как правило, 85% включений приходится на долю первичных и мнимовторичных. Таким образом, результаты химического анализа водных вытяжек характеризуют состав

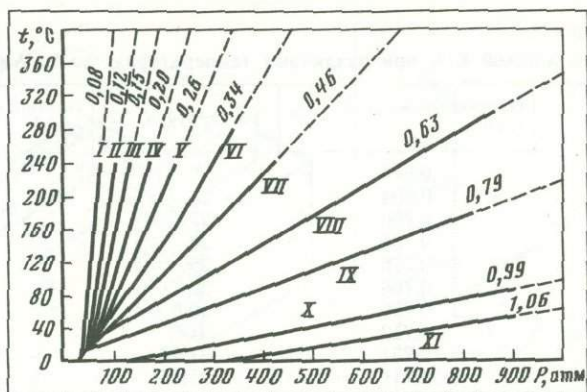


Рис. 6.  $P-t$ -диаграмма  $\text{CO}_2$  с изолиниями удельных объемов (по данным Е. Амага [35])

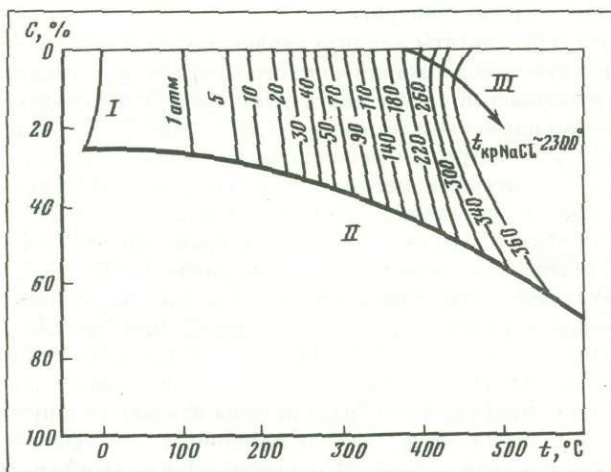


Рис. 7. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  [177]

растворов в основном первичных включений в исследуемых минералах. Искажение результатов за счет растворов вторичных включений будет минимальным ввиду их небольшого количества.

Отобранная навеска кварца подвергалась воздействию соляной кислоты в течение 20–30 мин при температуре 60–80 °С. После этого следовала тщательная промывка ее бидистиллятом. Прочие минералы, из которых получались водные вытяжки, промывались только бидистиллятом. Очищенные пробы просушивались и истирались в агатовой ступке до 200 меш. При получении водных вытяжек был использован метод тройной промывки каждой пробы [203]. Полученные вытяжки представляли собой три самостоятельных раствора, в каждом из которых определялись  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{F}^-$ , общая минерализация, а также рН. При расчете содержаний ионов, находящихся в жидкой фазе включения, результаты последней вытяжки вычитались из первых двух, что устраняло влияние на результаты

Т а б л и ц а 2

Плотность жидкой  $\text{CO}_2$  при различных температурах, по Е. Амага [55]

Температура, °С	Плотность жидкой $\text{CO}_2$ г/см <sup>3</sup>	Температура, °С	Плотность жидкой $\text{CO}_2$ г/см <sup>3</sup>
15	0,814	25	0,703
16	0,804	26	0,688
17	0,796	27	0,671
18	0,786	28	0,653
19	0,776	29	0,630
20	0,766	30	0,596
21	0,755	30,5	0,574
22	0,743	31	0,536
23	0,731	31,25	0,492
24	0,717	31,35	0,464

избыточного количества ионов, появление которых могло быть вызвано растворением твердых минералов.

После этого результаты анализа первой и второй вытяжек складывались и полученная сумма содержаний каждого из ионов принималась за искомую. Анионный и катионный состав растворов определялся следующим образом:  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  — на пламенном фотометре,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  — трилометрическим методом;  $\text{HCO}_3^-$  — титрованием соляной кислотой;  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$  — колориметрическим;  $\text{SO}_4^{--}$  — весовым методом. Поскольку тонкоизмельченный кварцевый материал в растворах дает устойчивые коллоидные соединения, при анализе водных вытяжек из кварца кремнекислота не определялась. Погрешности анализа вычислялись по формуле [149]

**Анализ газовой фазы включений.** Определение состава газов проводилось методом анализа индивидуальных включений [69] на следующие компоненты: сумму кислых газов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ),  $\text{CO}_2$ , тяжелые углеводороды,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , а также в смеси азот и редкие газы. Анализ осуществлялся под микроскопом. Газовая фаза извлекалась путем разрушения препарата в специальном приспособлении в индифферентной среде — обезвоженном глицерине (рис. 8). Освобожденная газовая фаза подвергалась воздействию различных поглотителей в разработанном автором устройстве. Наблюдение за изменением объема газовой фазы проводилось под микроскопом. Далее рассчитывалась объемная доля каждого поглощенного компонента. При этом в качестве поглотителя группы кислых газов использовался раствор уксуснокислого кадмия; углекислоты — раствор  $\text{KOH}$ ; тяжелых углеводородов — насыщенный раствор брома; окиси азота — насыщенный раствор сульфата железа; кислорода — щелочной раствор пирогаллола; окиси углерода — раствор однохлористой меди; водорода — коллоидный раствор металлического палладия. Непоглощенная часть газов принималась за смесь азота и редких газов.

**Концентрация растворов.** Концентрации исходных минералообразующих растворов рассчитывались по результатам водных вытяжек из минералов, по данным криометрии включений и по показателям преломления растворов включений.

Первый способ основан на определении содержания воды в 100 г образца и общей минерализации включенных растворов на эту же навеску. Количество воды определялось прокаливанием образцов по методу Пенфильда

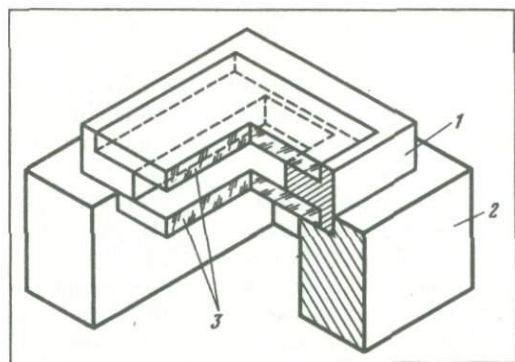


Рис. 8. Устройство для газового анализа индивидуальных включений под микроскопом

1 — каркас камеры для поглотителей газов; 2 — подставка; 3 — покровные стекла

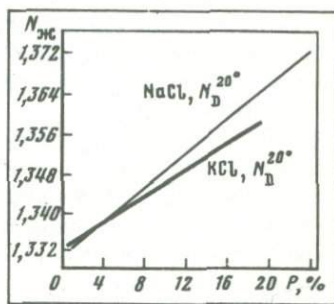


Рис. 9. Диаграмма зависимости светопреломления от концентрации растворов NaCl и KCl [74]

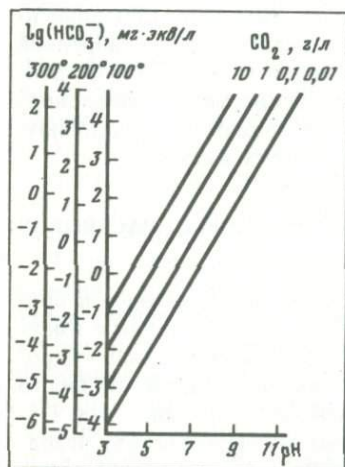


Рис. 10. Зависимость активности ионов  $\text{HCO}_3^-$  от pH раствора и концентрации растворенной углекислоты [152]

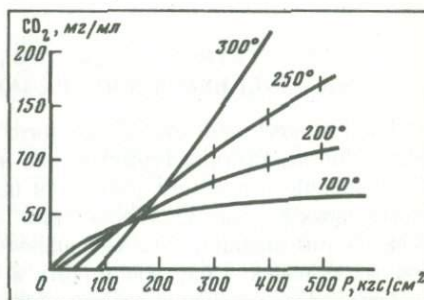


Рис. 11. Растворимость  $\text{CO}_2$  в воде при различных температурах в зависимости от суммарного давления в системе [103]

до  $1000^\circ\text{C}$  с предварительным их просушиванием. Установленная общая минерализация растворов относится к выявленному количеству включенной воды, и таким образом рассчитывается исходная концентрация гидротерм.

Второй способ определения концентрации солей в растворах связан с замораживанием растворов включений в специальных камерах [64]. При этом растворы с эвтектической точкой кристаллизации до  $-21,1^\circ\text{C}$  относились к хлоридно-натрий-калиевому типу. В растворах с более низкой температурой образования эвтектики, вероятно, присутствуют хлориды щелочных металлов.

лочноземельных элементов, которые существенно понижают точку замерзания растворов.

Поскольку при невысоких концентрациях растворы хлоридов калия и натрия по точкам замерзания отличаются незначительно, их концентрацию можно рассчитать, относя растворы к известной двухкомпонентной системе  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  [176].

Третий способ определения концентраций растворов по показателям преломления основан на известной графической зависимости светопреломления водных растворов от их концентрации и температуры (рис. 9). Для определения показателей преломления растворов использовался столик Федорова. Показатели преломления растворов на универсальном столике Федорова измеряются так же, как и на обыкновенном кристалл-рефрактометре. Теоретические основы метода и порядок проведения необходимых операций изложен в работе В. А. Калюжного [74].

Химические анализы водных вытяжек выполнены в лаборатории экспериментальных исследований СВКНИИ под руководством автора. Аналитики Д. С. Гиматдинова и О. Н. Литвин.

**pH растворов.** Для определения кислотности или щелочности гидротермальных растворов использована выявленная Б. Н. Рыженко [152] зависимость активности ионов  $\text{HCO}_3^-$  от pH раствора и концентрации растворенной углекислоты (рис. 10). Содержание  $\text{CO}_2$  в растворах установлено по диаграмме растворимости углекислоты в воде в зависимости от суммарного давления и температуры (рис. 11) [103]. Концентрация гидрокарбонат-ионов установлена в ходе химических анализов водных вытяжек.

## § 2. АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПО ВКЛЮЧЕНИЯМ В МИНЕРАЛАХ

Под включением вообще принято понимать любое тело, которое в процессе кристаллизации герметически изолировано в массе минерала и имеет с ним фазовую границу [68]. При изучении условий формирования гидротермальных рудных месторождений придается большое значение не просто включениям вообще, а только включениям минералообразующих сред. Подобные включения растворов, хотя и не полностью отвечают составу исходных гидротерм, тем не менее сохраняют главнейшую информацию о физико-химических особенностях образования тех или иных рудных формаций, входящих в их состав месторождений, минеральных ассоциаций и отдельных минералов. В качестве основы для подобных интерпретаций служат данные об агрегатном состоянии минералообразующих растворов, температурах гомогенизации и декрепитации включений, результатах химического исследования состава включенных растворов и их газовой фазы.

Основными минералами, в которых были проведены исследования включенных минералообразующих растворов, явились кварц и кальцит. В меньшей степени изучению подверглись полевой шпат (адуляр), флюорит, барит, доломит, рудные минералы — пирит, галенит, сфалерит, сульфосоли и сульфиды серебра.

Визуально-оптическое изучение большого количества образцов, характеризующих различные минеральные ассоциации и стадии минералообразования всех изученных рудных формаций свидетельствует об их чрезвычайно разнообразной, сложной и длительной истории формирования. На это указы-

вает прежде всего агрегатное состояние минералообразующих растворов, запечатленное во включениях в минералах, слагающих рудные тела.

Для всех изученных рудных формаций по включениям в минералах зафиксированы следующие агрегатные состояния минералообразующих сред.

1. Однофазовое — водное или газовое.
2. Двухфазовое — газовой-водное (газовой фазы менее 50%); водно-газовое (газовой фазы более 50%).
3. Трехфазовое — газовой-водно-углекислотное; газовой-водно-твердофазовое.
4. Многофазовое — газовой-водно-политвердофазовое; газовой-водно-углекислотно-твердофазовое.

При этом следует отметить, что двухфазовое состояние растворов характерно не только для газовой-водной системы, но и для существенно углекислотной, что фиксируется по широкому развитию соответствующих включений. Выявленные агрегатные состояния минералообразующих сред в различной степени характерны для изученных рудных формаций.

Наиболее разнообразное и сложное состояние минералообразующих сред характерно для ранних стадий формирования месторождений большинства изученных рудных формаций. В продуктивные и в особенности послепродуктивные стадии минералообразования состояние минералообразующей среды упрощается, становится более стабильным, преимущественно газовой-водным, реже газовой-водно-углекислотным или же существенно углекислотным. Из этого правила выпадают только некоторые месторождения с золото-серебряным оруденением, для которых характерно, что минералообразование поздних стадий формирования протекает в такой же термодинамически напряженной обстановке, как и в ранние.

Образование минеральных ассоциаций золото- и сереборудных месторождений протекало как из гомогенных, так и из гетерогенных растворов. Гетерогенное состояние минералообразующих сред отчетливо фиксируется по результатам многочисленных и безуспешных попыток достижения однофазовости, гомогенности растворов включений при температурах, достигающих 700—750 °С. При этом гетерогенные растворы могут быть представлены водным раствором солей и несколькими твердыми кристаллическими фазами этих же солей или же сингенетичными включениями водного раствора и углекислоты в одном и том же минерале. Причины, приводящие к расслоению растворов, могут быть различны, но определяющей, по-видимому, является резкое изменение давлений в гидротермальной системе, приводящее к снижению растворимости солей щелочных металлов и углекислоты и, следовательно, к обособлению их в качестве самостоятельной фазы.

Особенно часто фиксируется состояние расслоенности растворов для месторождений с золото-медно-молибденовым и золото-редкометальным оруденением. Если произошло расслоение на высококонцентрированный раствор и газовую фазу, то каждая из двух равновесных фаз может обособиться в одном и том же минерале при данных температуре и давлении в виде собственных включений. По агрегатному состоянию эти включения совершенно различны. Одни из них представляют собой растворы высокой плотности и солености часто с кристалликами-узниками галита и сильвина и незначительной по объему газовой составляющей. Такие включения по составу отвечают исходной жидкой фазе. Другие содержат незначительные

количества раствора без твердой фазы, но с большим количеством газа.

Оба типа включений обычно гомогенизируются при одной и той же или близких температурах, отвечающих моменту захвата. Разница в температурах гомогенизации включений с высокой и низкой плотностью, находящихся в одном минерале, по-видимому, связана с тем, что рост минерала и захват включений происходил в обстановке достаточно быстро меняющихся температур, давлений и, следовательно, состава растворов. На возможность подобных явлений при минералообразовании указывает фазовая изотермическая диаграмма системы  $H_2O-NaCl$  (рис. 1—2). Из этой диаграммы видно, что при заданных температуре и давлении могут сосуществовать фазы с низкой (газ) и высокой (раствор) плотностями.

Многочисленные наблюдения над характером гомогенизации газовой-водных включений, содержащих одну или несколько твердых фаз, позволили выявить интересную особенность. В некоторых включениях при приближении к температуре гомогенного состояния первой исчезают (растворяются) твердые фазы и только затем газовый пузырек, в других включениях процесс гомогенизации носит обратный характер. Причины такого поведения системы включений будут достаточно понятны, если рассмотреть диаграмму, отражающую характер изменения различных типов жидкостей в системе  $NaCl-H_2O$  в координатах давление—температура (рис. 13); [280].

При комнатной температуре оба типа рассматриваемых включений по агрегатному состоянию аналогичны и состоят из жидкости, одной или нескольких твердых фаз и газового пузырька. При нагревании растворов включений объем твердых фаз и газового пузырька начинает уменьшаться. Если процесс продолжает развиваться по изохоре 1, то при отходе трехфазового равновесия жидкость + твердая фаза + газ в область устойчивого сосуществования жидкости и твердой фазы первым исчезает газовый пузырек и только затем, после пересечения изохорой 1 линии равновесия жидкость—твердые фазы, происходит растворение минералов-узников и наступает полная гомогенизация системы.

Другой случай будет иметь место, если процесс гомогенизации станет развиваться по изохоре 2. При этом система будет оставаться многофазовой вплоть до пересечения изохорой 2 линии двухфазового равновесия жидкость—твердые фазы. При переходе в область устойчивости системы жидкость—газ твердые фазы исчезают. При дальнейшем нагревании система будет оставаться двухфазной вплоть до пересечения изохорой 2 линии, ограничивающей двухфазовую область жидкость—газ для растворов заданной концентрации. При пересечении этой линии изохорой система приходит в гомогенное состояние.

Из этой же диаграммы видно, что система, процесс гомогенизации в которой развивается по изохоре 2, всегда придет в гомогенное состояние при более высокой температуре, чем система, характеризующаяся изохорой 1.

В принципе эта диаграмма может быть привлечена и для рассмотрения процесса гомогенизации относительно малосолёных растворов высокой и низкой плотности (см. рис. 13), характерных для большинства месторождений вулканогенных поясов. При этом если при нагревании включений изменения наблюдаются по изохоре 1, соответствующей растворам высокой плотности, то в точке  $B_1$  раствор переходит границу двухфазовой области жид-

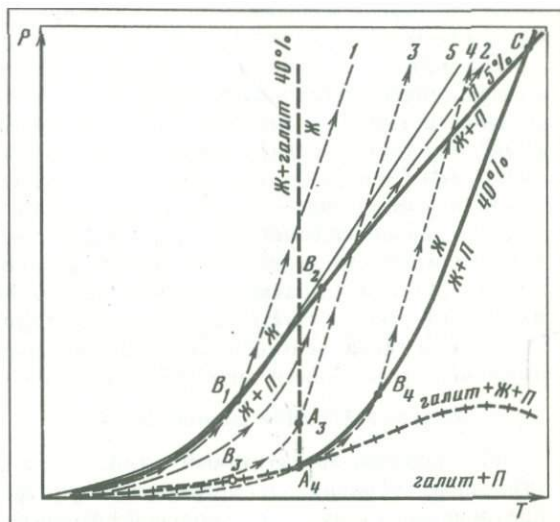
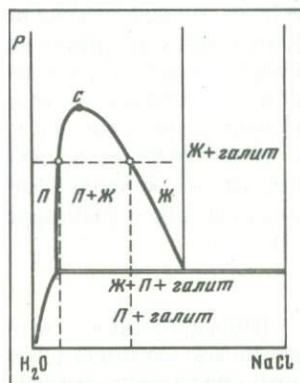


Рис. 12. Фазовая изотермическая диаграмма системы  $H_2O-NaCl$  [280]

Рис. 13. Характер изменения агрегатного состояния раствора  $NaCl$  в воде в зависимости от температуры и давления

Раствор 5%-ной  $NaCl$ : 1 — высокой; 2 — низкой плотности; раствор 40%-ной  $NaCl$ : 3 — высокой; 4 — низкой плотности, 5 — линия вскипания воды; 6 — инвариантная кривая ассоциации жидкость + газ + галит. Жирные линии — пределы двухфазовой области (жидкость + газ) для флюидов при 5-и 40%-ной  $NaCl$ ;  $B_1, B_2, B_3, B_4$  — точки гомогенизации;  $A_3, A_4$  — точки насыщения флюида  $NaCl$ .  $C$  — точка, где жидкость с 40%-ной  $NaCl$  находится в равновесии с паром 5%-ной  $NaCl$ . Рисунок сильно растянут по оси  $P$  [280]

кость—газ и система становится гомогенной жидкостью. В случае же если растворы характеризуются низкой плотностью и их изменение происходило по изохоре 2, то с ростом температуры газовая составляющая увеличивается за счет интенсивного испарения воды и при пересечении изохорой границы двухфазовой области система гомогенизирует в газ (точка  $B_2$ ). Выявленные особенности включенных минералообразующих сред явились необходимой предпосылкой для последующего генетически обоснованного анализа физико-химических условий формирования золотого и серебряного оруденения.

### § 3. ЗОЛОТО-СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ РУДНЫЕ ФОРМАЦИИ

В группе золото-серебросодержащих рудных формаций методами термобарогеохимии с различной степенью детальности изучены месторождения золото-серебряной, золото-мышьяк-сурьмяной, золото-медно-молибденовой и золотой малосульфидной формаций.

Среди всех рудных формаций Северо-Востока СССР условия формирования золото-серебряной изучены, пожалуй, наиболее полно. Как уже указывалось, эта формация представлена несколькими минеральными типами, которые отличаются не только составом слагающих их минеральных ассоциаций, но и условиями формирования. Используемые методы термобарогеохимического исследования позволили выявить и проследить характер изменения основных параметров рудообразования на вулканогенных месторождениях

золото-сульфоантимонитового, золото-аргентитового, золото-пиритового, золото-сфалерит-галенитового и серебро-аргентитового минеральных типов.

По мере удаления к краевой части внешней зоны Охотско-Чукотского вулканогенного пояса золото-серебряное оруденение переходит в существенно золотое. При этом изменяется не только величина отношения золота к серебру, но и состав ведущих минеральных ассоциаций, текстурно-структурные особенности жильных тел, характер связи месторождений с интрузивным магматизмом, физико-химические условия их формирования. Тем не менее по ряду признаков отчетливо прослеживается генетическая общность золотого и серебряного оруденения внутренних частей вулканогенного пояса и золотого оруденения краевых частей и зон его внешнего обрамления. К числу их можно отнести часто эксплозивный характер руд, их колломорфное строение, а также повышенную сереброносность по сравнению с золоторудными месторождениями внутренних частей мезозойд.

## 1. Золото-серебряная формация

**а) Серебро-аргентитовый тип.** Условия формирования этого типа целесообразно рассмотреть на примере одного из месторождений, приуроченного к вулcano-купольной структуре в зоне обрамления вулканогенного пояса.

Главнейшей особенностью геологического строения месторождения является присутствие в пределах купольной структуры интрузивного тела, внедрившегося на поздних этапах ее развития. Это оказало определенное влияние на гидротермальный режим процессов минералообразования. Исключительное своеобразие месторождению придает широкое развитие в рудных телах текстур деформации: брекчиевых, кокардовых, крустификационных.

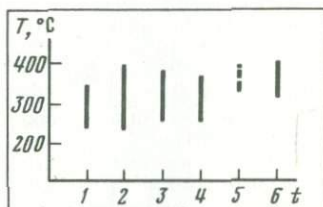
Термобарогеохимическому изучению подвергались все выявленные минеральные ассоциации месторождения: кварц-хлоритовая, сульфидно-полиметаллическая, серебро-аргентитовая, родонит-родохрозитовая, гельвин-гранатовая и призматического кварца [178] (рис. 14).

В кварце ранней кварц-хлоритовой ассоциации включения двух-реже трехфазовые, гомогенизирующиеся как в газ, так и в жидкость. Фазовый состав включений — раствор, смесь газов, иногда минерал-узник, оптические и морфологические признаки которого отвечают галиту-гидрогалиту. Нередко встречаются включения сухих газов или существенно газовые. По результатам термометрического изучения включений в этом кварце температура образования кварц-хлоритовой ассоциации составляет интервал 350—240 °С. Оптимальный интервал 320—290 °С. Следует отметить, что на различных участках рудного поля кристаллизация этого кварца происходила в неодинаковых условиях: на северо-западном фланге 350—310 °С; на восточном 310—240 °С. Близкий температурный диапазон для этой ассоциации получен и по данным декрепитационного исследования кварца (420—240 °С). Обращает на себя внимание различие в декрепитационной активности кварца из метасоматитов и жил выполнения. Активность метасоматического кварца в целом невысока: от 100 до 15 импульсов в интервале нагрева до 600 °С. В некоторых кварцах, образовавшихся, вероятно, в зоне влияния свободно циркулировавших растворов, вблизи трещин, насыщенность включениями повышается, что находит свое выражение в увеличении декрепитационной активности кварца (до нескольких сот импульсов). Декрепитационная активность кварца жильных тел достигает тысячи импульсов и более.

Декрепитационный анализ жильного кварца предрудной стадии показывает, что он отлагается в сравнительно узком температурном интервале с более высокими значениями температур максимумов декрепитации. В отличие от метасоматического, жильный кварц интенсивней насыщен включениями. В свою очередь активность кварца, образованного из истинных растворов, на порядок, иногда на два выше активности кварца, сформированного из коллоидных растворов. В зависимости от генетических особенностей кварца находится также интенсивность взрывания включений

Рис. 14. Температурный режим формирования месторождения серебро-аргентитового типа

Ассоциации: 1 — кварц-хлоритовая; 2 — сульфидно-полиметаллическая; 3 — серебро-аргентитовая; 4 — родонит-родохритовая; 5 — гельвин-гранатовая; 6 — призматического кварца



в нем: в метакolloидных разностях она составляет 2—4 имп./20 °C, в остальных повышается до 50—120 имп./20 °C.

О химическом составе минералообразующих растворов этой стадии судить приходится с большей осторожностью и только на основании данных об агрегатном состоянии включений. Судя по присутствию в ряде включений легко растворимых минералов-узников, в растворах этой стадии существенна роль хлоридов натрия и калия, концентрация которых не менее 260—300 г/л.

Состав газовой фазы гидротерм азотно-углекислотный (табл. 3). Практически во всех включениях в кварце в небольших количествах встречаются высокотемпературные кислые газы, отмечено присутствие кислорода и иногда окиси углерода. Во включениях в сульфидах кислород не установлен.

Кварц следующей сульфидно-полиметаллической ассоциации, как правило, изобилует газово-водными включениями (рис. 15). Распределение их крайне неравномерное, облачное, иногда зональное. Для кристаллов, встречающихся в пустотах, характерен корневой тип распределения включений. Образование кварца и ассоциирующих с ним минералов в целом происходило при достаточно высоких температурах — от 395 до 240 °C. Кварц из жил выполнения характеризуется включениями с более высокими температурами гомогенизации (395—330 °C), чем из зон окварцевания (315—300 °C). В корневой части кристаллов включения гомогенизируются при температуре 390—355 °C, а внешние зоны содержат уже включения с температурой гомогенизации 290—240 °C.

В сфалерите выявлены включения с температурой гомогенизации 320—315 °C.

Декрепитационная активность кварца этой ассоциации почти в два раза выше активности предрудного жильного и метасоматического кварца. Интенсивность растрескивания достигает 30—130 имп./20 °C. Судя по декрептограммам, для кварца этой ассоциации характерны два оптимальных температурных интервала образования: 350—320 и 300—260 °C. Отложение рудных компонентов завершило образование минеральных парагенезисов этой стадии: общий температурный интервал декрепитации галенита составляет 330—220 °C, точка с максимальной интенсивностью растрескивания приходится на 280 °C.

Таблица 3

## Состав газовой фазы включений в минералах золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР

Минеральный тип	Минерал	T гомогенизации, °C	H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , HCl, HF	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub> + p. г.	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> + p. г.
Золото-сульфоантимонитовый	Кварц 1	230	0—2	36—52	0—11	0—6	35—58	0,00—0,19
	Пирит		2—7	54—69	0	2—4	24—40	
	Сфалерит		4—6	58—62	0	3—5	29—33	
	Кальцит 1	240	4—7	48—63	3—7	0	23—44	0,13—0,16
	Кварц 2	290	3—7	51—66	2—5	0—11	11—43	0,18—0,12
Золото-аргентитовый	Кальцит 2	275	0	57	9	0	34	0,26
	Кварц 5	315	0	69	6	0	25	0,24
	Кварц 6	360	2—45	21—46	8—13	0—10	8—24	2,25—1,63
Золото-пиритовый	Кварц 1	310	4	46	0	4	46	—
	Кварц 2	330	10	26	0	12	52	—
	Пирит		8—9	46—54	0	6—12	26—38	
Золото-сфалерит-галенитовый	Кварц 3	280	0	41	0	0	59	—
	Кварц 1	325	3—6	68	6	0	26	0,23
	Кварц 2	260	0	27—86	2—11	0	13—42	0,15—0,26
	Галенит 2—1		0	50	0	6	34	
	Сфалерит 2—1		2	48—52	0	6—8	30—32	
	Галенит 2		3—6	50—55	0	4—8	26—28	
	Сфалерит 2		4	48		10	28	
Серебро-аргентитовый	Пирит 2		6	54		6	24	
	Кварц 3	240	0	63—67	7	0	26—20	0,26—0,24
	Кальцит 1	290	0	68	6	0	25	0,24
	Кварц 1	350	2—3	31—50	0—13	0—10	34—58	0,00—0,53
	Кварц 2	375	0—6	24—46	7—13	0	58—63	0,12—0,21
	Галенит		4—6	62—64		2—4	28—30	
	Сфалерит		6—8	52—58		2—4	32—38	
Кварц 4	360	0	25	4—11	0	64—69	0,06—0,16	
Кварц 5	380	0	36—58	0—16	0	41—54	0,00—0,30	

Примечание. В единичных пробах из месторождений золото-аргентитового и золото-сульфоантимонитового типов установлена окись азота. Тяжелые углеводороды отсутствуют. Подчеркнуты минералы продуктивных ассоциаций. В раннем кварце месторождений золото-сульфоантимонитового типа присутствует водород (до 14%). Во включениях с окисью углерода и водородом кислород отсутствует; p. г. — редкие газы.

Состав минералообразующих растворов этой стадии формирования месторождения изучен по водным вытяжкам из галенита и сфалерита (рис. 16; табл. 4). Отложение галенита и сфалерита происходило из Cl<sup>-</sup>—Na<sup>+</sup>—K<sup>+</sup>-растворов.

Газовая фаза гидротерм этой стадии минералообразования, так же как и предыдущей, имеет азотно-углекислотный состав. Причем для растворов сульфидно-полиметаллической стадии доля азота более высока. Отложение кварца происходит из растворов, содержащих в небольших количествах кислород; кристаллизация сульфидов происходит в бескислородной обстановке (табл. 3).

Судя по отсутствию легкорастворимых минералов-узников, концентрация солей в растворах менее 20%. По данным водных вытяжек из сфалерита, она достигает 138 г/л (табл. 5).

Образованию продуктивной серебро-аргентитовой ассоциации предшест-

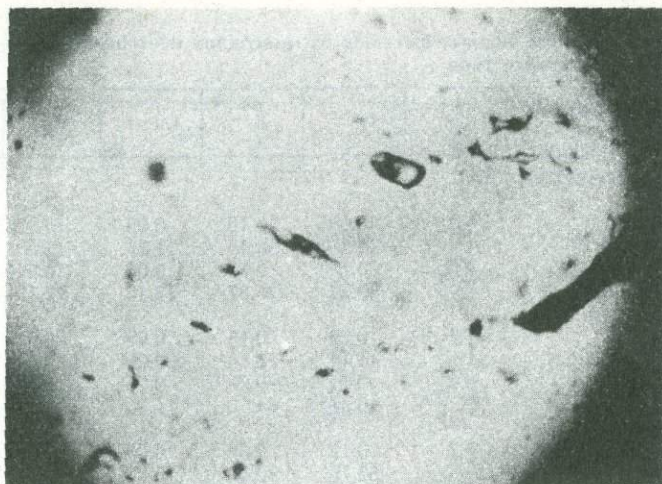


Рис. 15. Газово-водные включения в зональном кварце месторождения серебро-аргентитового типа

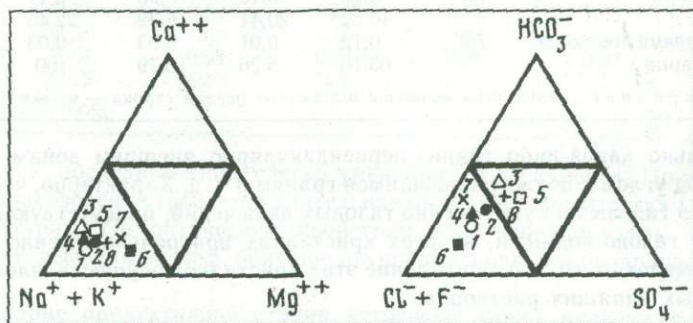


Рис. 16. Состав гидротермальных растворов по водным вытяжкам из минералов месторождения серебро-аргентитового типа по стадиям

1 — сульфидно-полиметаллическая, галенит; 2 — та же, сфалерит; 3 — серебро-аргентитовая, кварц; 4 — та же, калишпат; 5 — родонит-родохрозитовая, родонит; 6 — та же, калишпат; 7 — гелиния-гранатовая, кварц; 8 — призматического кварца, кварц

вовал некоторый перерыв в минералообразовании. Для кварца продуктивной стадии гидротермального процесса характерно зональное распределение включений. В некоторых кристаллах насчитывается до 10 зон роста. По всем зонам, за исключением центрального ядра, включения располагаются длинной осью перпендикулярно растущей грани кристалла. Иногда в межзональных, наиболее обедненных включениями участках, встречаются ориентированные скопления включений, располагающиеся длинной осью параллельно плоскости, ограничивающей кристалл. В таких участках включения обычно приобретают идеально правильные призматические или трубчатые очертания. Включения же, располагающиеся перпендикулярно растущей грани, напротив, отличаются резко неправильной формой, с частыми ответвлениями, пережимами и другими дефектами. Включения, присутствующие в ядерной части кристаллов, также строго ориентированы. Они могут располагаться

Таблица 4

Результаты анализа водных вытяжек из минералов месторождения серебро-аргентитового типа

Стадия минералообразования, минерал	pH	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	$\sum_{\text{кат}}$
Сульфидно-полиметаллическая						
1. Галенит	6,3	0,10	0,10	0,03	0,03	0,26
2. Сфалерит	7,00	38,45	38,45	11,55	11,55	100
		39,39	36,37	12,12	12,12	0,33
Серебро-аргентитовая						100
3. Кварц	7,4	0,20	0,13	0,09	0,03	0,45
4. Калишпат	6,9	44,44	28,88	20,00	6,68	100
		10,38	64,15	14,15	1,12	1,06
Родонит-родохрозитовая						100
5. Родонит	7,7	0,12	0,02	0,03	0,02	0,19
6. Калишпат	6,7	63,16	10,53	15,78	10,53	100
		18,99	43,88	9,71	27,42	2,37
Гельвин-гранатовая						100
7. Кварц	7,4	0,20	0,10	0,08	0,11	0,49
8. Призматического кварца	7,8	40,82	20,41	16,32	22,45	100
		63,16	5,26	15,79	0,03	1,19
					100	33,33

Примечание. Результаты анализов выражены: первая строка — мг-экв/100 г; вторая

параллельно какой-либо грани, перпендикулярно внешним зонам ограничения, под углом к позже развившимся граням и т. д. Характерно, что основная масса газовых и существенно газовых включений, присутствующих совместно с газово-водными, во всех кристаллах приурочена именно к ядру. Это указывает на то, что зарождение этих кристаллов осуществлялось из гетерогенных кипящих растворов.

В некоторых включениях, приуроченных к отдельным зонам в кристаллах, встречены минералы-узники, свидетельствующие о сравнительно высоких концентрациях минералообразующих растворов. Многофазовые (до трех минералов-узников) включения встречены в зональных кварцах рудной и пострудной стадий. Минералы-узники представлены, вероятно, галитом, сильвинном и карбонатом. Первые два минерала растворяются при нагревании

Таблица 5

Концентрация солей в гидротермальных растворах месторождения серебро-аргентитового типа

Стадия минералообразования	Минерал	Общая минерализация, мг/100 г	Содержание воды, %	Концентрация растворов, г/л
Сульфидно-полиметаллическая	Сфалерит	68,77	0,50	138
Серебро-аргентитовая	Полевой шпат	24,53	0,57	43
Родонит-родохрозитовая	Родонит	18,35	0,47	39
Призматического кварца	Кварц	9,89	0,56	18

HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	$\sum_{\text{ан}}$	Общая минерализация	Ошибка анализа, %
0,05	0,13	0,03	0,01	0,22	0,48	8,33
22,75	59,15	13,64	4,55	100		
0,11	0,18	0,05	0,02	0,36	0,69	4,34
30,55	50,02	13,88	5,56	100		
0,18	0,15	0,05	0,03	0,41	0,89	4,49
43,90	36,60	12,20	7,30	100		
0,25	0,48	0,10	0,05	0,88	1,94	9,28
28,41	54,55	11,36	5,68	100		
0,07	0,05	0,05	0,03	0,20	0,39	2,04
35,00	25,00	25,00	15,00	100		
0,35	1,50	0,26	0,09	2,20	4,57	3,72
15,90	68,20	11,80	4,10	100		
0,18	0,31	0,04	0,00	0,53	1,02	3,92
33,97	58,50	7,53	0,00	100		
0,06	0,07	0,04	0,01	0,18	0,37	2,70
38,89	22,22	5,56	100			

строка — мг-экв/100%.

включений, последний лишь слегка уменьшается в размерах. По-видимому, для его растворения требуется длительная выдержка при высоких (>350 °C) температурах. По оптическим свойствам этот минерал-узник похож на карбонат: высокий рельеф, большое двупреломление, ромбоэдрические очертания.

В кварце продуктивной стадии встречены также включения метаколлоидного типа. Размер включений до 0,03—0,06 мм. Они распределены в массе зерен относительно равномерно, однако к периферии кристаллов количество их заметно увеличивается. Ограничения подобных включений резко изрезаны, сутурны. Для включений характерен высокий рельеф и полигональная трещиноватость. Появление трещин связано с дегидратацией геля в процессе его перехода в аморфный кремнезем, выстилающий полости включений. Характерными формами метаколлоидных включений являются каплевидная, булавовидная, округлая, сферическая. Иногда встречаются включения с пережимами. Газовый пузырек во включениях виден нечетко или даже совсем не виден, поскольку стенки включения выложены слабо пропускающим свет аморфным кремнеземом. Присутствие подобных включений определенно указывает на участие коллоидных растворов в процессе формирования рудных тел по крайней мере в продуктивную стадию минералообразования. Термометрический анализ включений в различном кварце этой ассоциации показал весьма значительный температурный интервал формирования ассоциации в целом: от 385 до 260 °C. Перепады температур до 120 °C наблюдаются даже в период роста одного кристалла кварца. Анализ распределения температур гомогенизации включений в продуктивном кварце свидетельствует о наличии двух оптимальных интервалов его образования: 340—330

и 320—290 °С. Поскольку отложение рудных минералов заключало формирование минеральной ассоциации в целом, то вероятно, собственно рудообразование протекало при температурах не выше 270—260 °С.

Данные декрепитационного анализа показывают, что для кварца этой ассоциации характерна еще более высокая насыщенность включениями по сравнению с предыдущей. Активность его находится в пределах 300—1500 импульсов. Интенсивность взрывания при основном максимуме достигает 300 имп./20 °С. Метаколлоидный кварц содержит резко пониженное количество включений (до 100 в 1 см<sup>3</sup> минерала) с невысокой интенсивностью взрывания (15—40 имп./20 °С). Во всех образцах точки начала и максимума декрепитации характеризуются относительно устойчивыми значениями температур. Разброс температур для точек конца декрепитации значителен (600—360 °С), что связано, вероятно, с аномальными взрывами, возникающими вследствие разложения рудных минералов при повышенных температурах. Кривые декрепитации для минералов этой ассоциации характеризуются присутствием двух, иногда и трех максимумов растрескивания. По данным декрепитации, для образования этой минеральной ассоциации характерны три температурных интервала: 440—430, 360—340 и 300—240 °С.

Состав гидротермальных растворов серебро-аргентитовой стадии минералообразования установлен на основании данных химического анализа водных вытяжек из кварца и калишпата. Образование калишпата и кварца этой ассоциации происходило преимущественно из  $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ -растворов. Соотношения второстепенных компонентов непостоянны (см. рис. 16).

Состав газовой фазы гидротерм азотно-углекислотный. В составе летучих азот резко преобладает над другими газами; иногда в газовой фазе включений в кварце присутствует кислород (см. табл. 3).

Солевые концентрации растворов этого этапа минералообразования достаточно высоки, на что указывает частое присутствие минералов-узников во включениях в кварце. Вместе с тем образование полевого шпата осуществлялось из растворов с низкими концентрациями солей (43 г/л) (см. табл. 5).

Формирование продуктивной серебро-аргентитовой минерализации знаменует собой завершение первого этапа формирования месторождения. Проявлению второго этапа предшествовала активизация приповерхностных магматических очагов и внедрение гранитоидной интрузии. Внедрение интрузивного тела повлекло за собой активизацию гидротермальной системы, частичное переотложение ранее образовавшихся минеральных ассоциаций и формирование минеральных сообществ несвойственного вулканогенным месторождениям скарноподобного облика (родонит-родохрозитовая, гельвингранатовая ассоциации).

Условия образования родонит-родохрозитовой ассоциации установлены по включениям в кварце и калишпате. Характер и распределение включений в кварце этой ассоциации подобны описанным для серебро-аргентитовой стадии минералообразования. Общий температурный диапазон образования родонит-родохрозитовой ассоциации составляет 370—260 °С, в том числе собственно рудного парагенезиса 300—260 °С.

О составе минералообразующих растворов этой стадии рудообразования можно судить по данным анализа водных вытяжек из калишпата и кварца. Калишпат этой ассоциации отлагается из хлоридно-калиевых растворов,

содержащих, кроме того,  $Mg^{+2}$  и  $HCO_3^-$ ; родонит — из  $HCO_3^- - Cl^- - Na^+$  (см. табл. 4). Концентрации минералообразующих растворов, судя по результатам анализа водных вытяжек из родонита, низки и составляют 40 г/л (см. табл. 5).

Температурная характеристика послепродуктивной гельвин-гранатовой ассоциации базируется на ряде косвенных признаков, среди которых главными являются специфический набор минералов и общая температурная направленность процесса минералообразования. Все это позволяет оценить температурный интервал стадии в 400—350 °С. Результаты анализа водных вытяжек из кварца позволяют отнести минералообразующие растворы этой стадии к типу хлоридно-гидрокарбонатных. Среди катионов в растворах преобладают натрий и магний (см. табл. 4).

Послепродуктивное минералообразование на месторождении характеризуется широким развитием ассоциации призматического кварца. Кристаллы кварца отличаются значительными размерами (до 10—15 см) и отчетливо зональным строением. Включения крупные, до 1 мм. В некоторых разбитых кристаллах вскрыты полости включений размером до 4—5 мм. Зарождение подобных включений осуществлялось из гетерогенных растворов, что видно по присутствию в ядрах кристаллов наряду с газово-жидкими существенно газовых и газовых включений. В ядерной части и в зонах, к ней примыкающих, гомогенизация включений осуществляется как в газовую, так и в жидкую фазу.

Формирование кристаллов кварца происходило не только в течение послепродуктивной стадии минералообразования, но и начиналось еще в период образования продуктивных минеральных ассоциаций. Зарождение кристаллов осуществлялось при высоких температурах (410—360 °С), причем эти температуры, по-видимому, близки к истинным, поскольку гомогенизация включений происходит как в газовой, так и в жидкую фазу при одних и тех же температурах. В процессе роста кристаллов температуры растворов отчетливо снижались до 300—280 °С. Образование краевых зон кристаллов происходило из растворов с более высокой температурой (до 350—340 °С). В ряде случаев в некоторых включениях в зонах, примыкающих к ядру, встречаются минералы-узники, свидетельствующие о некотором повышении концентрации растворов в отдельные моменты минералообразования. Температуры гомогенизации включений в зонах насыщения и в чистых межзональных пространствах в общем-то близки, однако наблюдается тенденция к уменьшению температур гомогенизации для трубчатого типа включений.

Декрепитационный анализ кварца этой стадии дает широкий температурный диапазон его образования: растрескивание включений происходит в интервале температур от 600 до 220 °С. Декрептограммы характеризуются наличием одного, реже двух или трех пиков (причем второй и третий неясно выражены) в следующих температурных интервалах: 400—380; 320—300; 260—220 °С.

Состав гидротермальных растворов заключительного этапа минералообразования на месторождении, по данным водных вытяжек из кварца, хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый с невысокими концентрациями серосодержащих и фтор-ионов, а также калия (см. табл. 4). Следует отметить, что растворы периода зарождения призматического кварца отличались высокими концентрациями солей — более 260 г/л (по наличию минералов-узников); растворы завершающего периода этой стадии малоконцентрированы — 18 г/л (см. табл. 5).

Результаты изучения газовой составляющей гидротерм указывают на ее углекислотно-азотный состав. Обращает на себя внимание крайне непостоянное содержание кислорода во включениях в кварце. Наряду с бескислородными встречаются также включения, в которых доля кислорода составляет до 5% объема газовой фазы. Такой разброс в содержаниях кислорода, вероятно, следствие сложного режима минералообразования на заключительном этапе формирования месторождения, связанного с активизацией магматического очага. Во включениях в сульфидах кислород отсутствует.

Попытка проследить изменение температур минералообразования на месторождении по глубине в одних случаях показывает отсутствие какого-либо заметного температурного градиента, в других он достигает 30—60°. По-видимому, это связано с приуроченностью месторождения к зоне дросселирования, для которой обычны интенсивные температурные пульсации.

Таким образом, изученное месторождение серебро-аргентитового типа является примером оруденения с принципиально нетрадиционным режимом формирования. Если для других месторождений, даже при учете межстадийных инверсий, все-таки сохраняется тенденция к понижению температур растворов от ранних стадий к поздним, то на примере месторождения серебро-аргентитового типа отчетливо видно не только не уменьшение, а даже значительное увеличение температур растворов в заключительный период минералообразования. Причин этому может быть несколько: влияние не успевшей остыть гипабиссальной интрузии, становление которой вызвало формирование оруденения второго этапа; активизация глубинного магматического очага на заключительной стадии образования жильных тел с внедрением базальтовых и андезито-базальтовых даек; метасоматические экзотермические процессы. Все эти явления не только поддерживали постоянно напряженную температурную обстановку (сильно нагретые растворы до 350—400 °С; значительные межстадийные и внутростадийные инверсии температур до 150 °С), но и способствовали образованию специфического комплекса минералов, более характерного для скарнового оруденения, чем для вулканогенного. Наличие в кварце ранних и поздних минеральных ассоциаций многофазовых включений также указывает на присутствие в облите месторождения черт плутоногенности [55].

**б) Золото-сульфоантимонитовый тип.** Этот тип оруденения будет рассмотрен на примере одного из наиболее изученных месторождений Приохотского отрезка вулканогенного пояса. Важнейшей особенностью этого месторождения является его приуроченность к кольцевому магматическому комплексу, который характеризуется резкой сменой эффузивного магматизма интрузивным. В строении кольцевого комплекса принимают участие субвулканические интрузии андезитового, андезито-дацитового и липаритового составов, сопровождающиеся широким развитием эксплозивных брекчий. Проявление взрывных эффектов при внедрении значительных порций магматического расплава оказало определяющее влияние на всю гидротермальную деятельность. Тем более что вулканическая деятельность и гидротермальные процессы протекали без какого-либо перерыва.

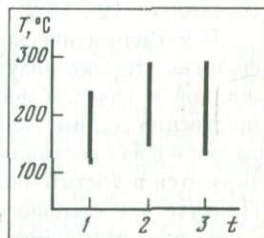
Условия формирования месторождения золото-сульфоантимонитового типа изучались по газово-водным включениям в минералах допродуктивной (кварц-каолинитовая и кварц-сульфидная ассоциации), продуктивной (золото-пиритовая, золото-сульфоантимонитовая и селенидно-серебряная ас-

социации) и послепродуктивной (кальцит-адуляровая, мелкогребенчатого кварца и кальцит-гипсовая ассоциации) стадий (рис. 17).

В образованиях допродуктивной стадии изучен кварц из цемента гидротермальных брекчий и из кварц-каолиновых метасоматитов. Кварц гидротермальных брекчий представляет собой чрезвычайно тонкозернистый агрегат, а поэтому встречающиеся в нем включения отличаются крайне незначительными размерами (0,00  $\mu$  мм), которые даже при больших увеличениях (до 1000  $\times$ ) не всегда позволяют выявить соотношения жидкой и газовой

**Рис. 17.** Температурные условия формирования месторождения золото-сульфоантимонитового типа

1 — допродуктивная стадия: кварц-каолиновая и кварц-сульфидная ассоциации; 2 — продуктивная стадия: золото-пиритовая, золото-сульфоантимонитовая и селенидно-серебряная ассоциации; 3 — послепродуктивная стадия: кальцит-адуляровая, кварцевая и кальцит-гипсовая ассоциации



фаз. В благоприятных для наблюдений участках пластин во включениях можно достаточно четко увидеть соотношения фаз, которые варьируют в широких пределах. Встречаются даже существенно газовые включения. Это обстоятельство может явиться еще одним свидетельством эксплозивного происхождения гидротермальных брекчий, поскольку разнонаполненные включения характеризуют моменты гетерогенизации гидротермальных растворов.

Включения в кварц-каолиновых метасоматитах представляют собой результат воздействия на вмещающие вулканические породы ранних постмагматических метаморфизирующих растворов. В реликтовых порфировых выделениях магматического кварца включения располагаются по трещинам, образуя протяженные цепочки. По типу распределения эти включения подобны вторичным включениям. Однако в данном случае их следует рассматривать как первичные, характеризующие дорудный этап развития гидротермальной системы. Включения идиоморфных очертаний отличаются четкими границами с устойчивыми соотношениями фаз. Размер их значителен и достигает 0,05—0,06 мм.

В метасоматическом новообразованном кварце включения исключительно мелко, неправильных лапчатых очертаний. Несмотря на некоторые вариации в соотношении фаз, эти включения вполне сопоставимы с теми, которые установлены в реликтах магматических вкрапленников. Некоторые различия в их морфологии объясняются спецификой условий их образования.

Включения в каолинитах и алунитах не установлены, поскольку даже весьма тонкие полировки этих минералов слабо прозрачны.

Температурные условия образования допродуктивной кварц-сульфидной ассоциации, локализованной в гидротермальных брекчиях, изучались в основном по кварцу, цементирующему обломочный материал пород. Кварц гидротермальных брекчий содержит большое количество существенно водных или газовой-водных включений с соотношением жидкой и газовой фаз 10 : 1. Температуры гомогенизации группы включений с относительно близкими объемами газовой составляющей не выходят за пределы 130—160 °C.

Следует отметить, что включений, пригодных для замера температур гомогенизации, очень немного.

Иногда встречается кварц, который содержит очень мелкие разнополненные включения, среди которых попадаются даже существенно газовые.

Включения в кварц-каолинитовых метасоматитах были в основном изучены по образцам, отобраным из поверхностных горных выработок. В реликтовых зернах порфирировых выделений кварца в липаритах, дацитах и игнимбритах газово-водные включения располагаются по трещинам. Объем газовой фазы во включениях изменяется в небольших пределах и в среднем составляет 12—15%. Температуры их гомогенизации 130—240 °С.

В метасоматическом кварце брекчий включения, помимо отличий в морфологии, характеризуются и более широкими вариациями в соотношениях жидкой и газовой фаз. Большим распространением здесь пользуются существенно водные включения, наряду с ними встречаются и такие, в которых газовая фаза составляет не менее 15%. Газово-водные включения гомогенизируются в достаточно широком температурном интервале от 120 до 180 °С. Присутствие большого количества водных включений позволяет говорить о том, что постмагматические растворы в отдельные периоды имели температуру ниже 100 °С.

Условия образования золото-пиритовой, золото-сульфоантимонитовой и селенидно-серебряной ассоциаций изучены по газово-водным включениям в кварце ритмично-полосчатых и гребенчатых с адуляром агрегатов из различных пересечений основной жилы по шести горизонтам, включая поверхность и нижний горизонт, вскрытый лишь буровыми работами.

В кварце, принимающем широкое участие в образовании продуктивных тонкозернистых кварц-адуляровых агрегатов верхних горизонтов месторождения, газово-водные включения не обнаружены. На частичное либо даже полное отсутствие включений в этом кварце указывает также декрепитационный анализ. Во всем интервале нагрева до 700 °С ритмично-полосчатый кварц остается «немым». Газово-водные включения установлены лишь в призматическом кварце, завершающем формирование отдельных ритмов. Однако их очень мало, они мелки и почти во всех изученных ритмах характеризуются близкими соотношениями фаз. Некоторые из этих включений несут следы явно коллоидного происхождения. Метаколлоидные включения относительно темные с резкой шагреневой поверхностью полостей и сутурными бахромчатыми ограничениями. Форма этих включений, несмотря на сложность очертаний, обычно достаточно правильная, округлая или булавовидная. Газовый пузырек просматривается с большим трудом. Некоторые из этих включений сопровождаются дочерними червеобразными округлыми включениями типа глобулей, едва различимыми даже при увеличении до 1200-х. Отсутствие включений в ритмично-полосчатом кварце, по-видимому, связано со спецификой его образования.

Формирование рудных тел в зоне перепада температур и давлений ведет к очень быстрому пересыщению растворов и выпадению избыточных компонентов в виде минеральных фаз. Интенсивность процесса приводит к тому, что зародыши, возникающие в центрах кристаллизации, не успевают сформироваться в достаточно крупный кристалл, в ходе роста которого были бы захвачены микропорции маточных растворов. И только в заключительные моменты формирования ритма, когда наступает несколько более стабильная обстановка, на имеющихся затравках начинают расти мелкие кристаллики,

которые уже содержат включения. Образование гелей, интенсивно протекающее в этот период, также не способствует возникновению включений. Однако в результате раскристаллизации гелей из остаточных синергетических растворов, еще содержащих в достаточных количествах растворенный кремнезем, могут возникать кристаллики кварца, завершающие формирование ритма. Эти кристаллики захватывают и частички гелей, из которых впоследствии образуются метаколлоидные включения. Понятно, что эти включения не могут характеризовать начальные моменты образования коллоидов.

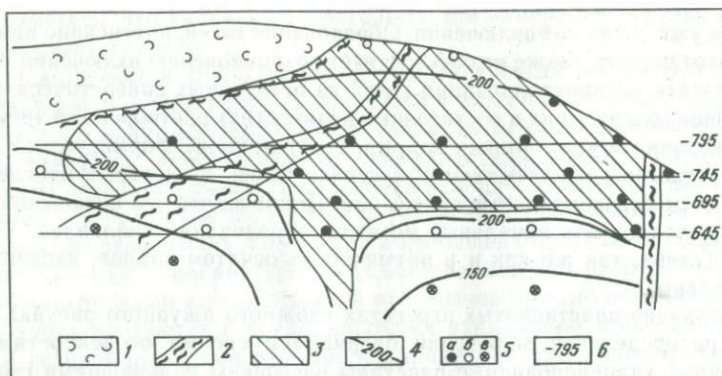
В адуляре, так же как и в ритмично-полосчатом кварце, включения не установлены.

В каркасно-пластинчатых агрегатах сложного ажурного рисунка характер и распределение включений отличаются своими особенностями. Непрозрачные халцедоновидные пластины насыщены мельчайшими глобулярными существенно водными и газовой-водными включениями. Распределение этих включений подчеркивает каркасную структуру породы. Кварц, находящийся между пластин, более раскристаллизован и содержит достаточно крупные, часто идиоморфные с четкими фазовыми границами газовой-водные включения. В некоторых образцах даже в таком полно раскристаллизованном кварце включения чрезвычайно мелки. Располагаются они по зонам роста, образуя в поперечном сечении минерала замкнутые шестиугольники.

На более глубоких горизонтах месторождения, где проявлена ассоциация гребенчатого кварца с адуляром, изменяется и характер микровключений. В адуляре включения визуальнo-оптическим методом также не установлены. В кварце же, который обычно встречается в виде средне- и даже крупнозернистых агрегатов, включения встречаются довольно часто и прежде всего в связи с формами роста и структурными особенностями минеральных агрегатов продуктивной ассоциации. По соотношению фаз эти включения в сущности аналогичны описанным для кварца, завершающего образование отдельных ритмов продуктивной ассоциации верхних горизонтов месторождения. Встречаются участки с крупными (до 1—2 см по главной оси) аметистовидными кристалликами кварца явно коллоидного происхождения. В основании таких кристаллов отчетливо видны колломорфные почковидные зародыши зонального строения. Отдельные зоны имеют волокнистое строение, причем волокна располагаются поперек зон. Присутствие таких волокнистых агрегатов характерно для слабо раскристаллизованных метакельевых образований.

По этим колломорфным агрегатам в дальнейшем развиваются кристаллы кварца с типичным струйчатым распределением включений, подчеркивающим направление перемещения вершин углов между гранями растущего кристалла. В головках подобных кристаллов спорадически разбросаны типичные метакельевые включения сферического и булавовидного облика. Поскольку полости подобных включений выложены аморфным слабо просвечивающим кремнеземом, то они имеют облик густков, рельефно выделяющихся на светлом фоне минералов. Газовая фаза в подобных включениях часто не видна. При нагревании эти включения несколько светлеют и в них становится заметным газовый пузырек. Вероятно, это связано с частичным растворением аморфного кремнезема на стенках полости включения.

Давая характеристику условиям образования этих продуктивных минеральных ассоциаций, необходимо отметить, что в ритмично-полосчатом кварце в приповерхностной части главного рудного тела достаточно отчетливо выделяются участки, обогащенные включениями и практически не



**Рис. 18.** Зона изотермического рудообразования на месторождении золото-сульфоантимонитового типа

1 — кластолавы, экран; 2 — зона милонитизации; 3 — рудный столб; 4 — изотермы; 5 — места отбора образцов и замеров температуры: а — температура 200 °С; б — температура 150—200 °С; в — меньше 150 °С; 6 — абсолютные отметки, м

имеющие их. Кварц, обогащенный газово-водными включениями, обычно отличается высокой степенью раскристаллизации и не содержит рудных минералов или включает их в очень незначительном количестве. Рудоносный же кварц, как правило, без включений.

Это обстоятельство характерно для всех пересечений основного рудного тела на различных горизонтах, где в значительных масштабах проявлена рудная минерализация. По-видимому, это связано с тем, что кварц-адуляровый материал рудоносных интервалов весьма слабо раскристаллизован.

В более раскристаллизованных участках рудных тел в кварце установлены газово-водные включения с температурой гомогенизации 140—175 °С. Основная же масса включений в ритмично-полосчатом кварце — существенно жидкого состояния. Вероятно, они характеризуют собой отщепленные избыточные воды, возникшие в процессе синерезиса первичных продуктов отложения, представленных гелем кремнезема. Газово-водных включений — термометров в подобном кварце очень мало, и они характеризуют не условия выпадения из растворов кремнезема, а скорее период старения гелей. Гомогенизация включений в этом золото-сереброносном метаколлоидном кварце, в образцах, отобранных с самых различных участков рудного тела по простиранию, не выходит из интервала 180—200 °С (рис. 18). С увеличением глубины температурный режим образования кварца этих ассоциаций практически остается неизменным на протяжении 200—250 м по вертикали. Лишь на отдельных участках рудных тел, где степень раскристаллизации кварца выше, при сохранении ритмичности и полосчатости руд, температура их образования несколько повышается (до 230—240 °С). По отдельным включениям в кристаллах кварца из жеод колломорфных агрегатов зафиксирована температура 290—300 °С.

На глубине 120—150 м от современной поверхности в ритмично-полосчатом кварце этих ассоциаций присутствуют отдельные кристаллики и обломки кристаллов кварца, не свойственные продуктивному парагенезису. Реликты кварца резко отличаются как по типу включений, так и по их температурной

Таблица 6

Расчет давлений по включениям в кварце золото-сульфоантимонитового месторождения

Температура гомогенизации, °С	Концентрация растворов, %	Давление, атм	Температура гомогенизации, °С	Концентрация растворов, %	Давление, атм
300	7,3	85	260	7,2	75
290	9,3	75	220	9,2	35
245	9,7	40	160	9,0	5

характеристике от ритмично-полосчатого кварца. Температуры гомогенизации включений в нем 290—345 °С. Не исключено, что этот кварц представляет собой корневые части жил месторождения, обломки которых были вынесены восходящими коллоидными растворами.

На глубоких горизонтах продуктивная ассоциация с кварцем и адуляром существенно меняет свой внешний облик. Если на верхних горизонтах при четкой ритмичности агрегаты сохраняли чрезвычайно тонкокристаллическую, почти аморфную структуру, то с глубиной ритмичность становится нечеткой, расплывчатой, а величина зерен значительно возрастает. Встречаются кристаллы кварца отчетливо зонального строения. Однако развитые в них включения сохраняют свой метаколлоидный облик и не дают возможности судить о температурах минералообразования.

По-видимому, весь вертикальный интервал образования кварца продуктивных ассоциаций по всем профилям не выходит за пределы зоны развития пересыщенных растворов. Именно с этим связан метаколлоидный облик его агрегатов, тонкозернистая структура и как следствие практически полное отсутствие газово-водных включений. Между характером раскристаллизации и степенью насыщенности кварцевого материала включениями, с одной стороны, и его продуктивностью — с другой, существует обратная зависимость. Основное рудоотложение протекало в узком температурном интервале 180—200 °С.

Расчет давлений для стадий продуктивного минералообразования проведен с использованием данных гомогенизации и криометрии включений. Отложение золото-серебряного парагенезиса происходило в обстановке низких давлений (5—85 атм), что характерно для условий близповерхностного рудоотложения (табл. 6).

Изучение химизма минералообразующих растворов, формирующих продуктивные ассоциации рудных тел, проводилось по водным вытяжкам, полученным из колломорфного ритмично-полосчатого и массивного скрытокристаллического кварца. В растворах (рис. 19) среди катионов основная роль принадлежит  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ; магний имеет подчиненное значение. Среди анионов превалирует гидрокарбонат; явно подчиненная роль принадлежит сульфат- и фтор-ионам. В небольших количествах установлен  $\text{Cl}^-$ . Отношение  $\text{Cl}^-/\text{F}^-$  в среднем 0,5 (см. рис. 19).

Растворы продуктивной стадии по составу могут быть отнесены к гидрокарбонат-натрий-калиевым. Концентрации растворов, установленные по данным анализа водных вытяжек, 105—195 г/л.

Газовый состав растворов продуктивного этапа минералообразования непостоянен. В целом газовая фаза имеет азотно-углекислотный состав.

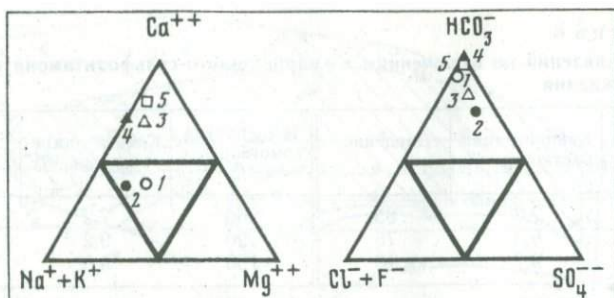


Рис. 19. Состав гидротермальных растворов по водным вытяжкам из минералов месторождения золото-сульфоантимонитового типа по стадиям

1 — золото-сульфоантимонитовая, кварц 1; 2 — та же, кварц 2; 3 — кальцит-адуляровая, кальцит 1; 4 — та же, кальцит 2; 5 — кальцит-гипсовая, кальцит

В небольших количествах присутствуют кислород, иногда окись углерода, водород<sup>1</sup>, редко высокотемпературные кислые газы.

Из таблицы видно, что содержания кислорода в газовой фазе включений четко коррелируют с температурой: чем выше она, тем ниже в составе газов доля кислорода. Во включениях в кварце (ассоциация с пренитом и хлоритом), представляющем собой аналог продуктивного кварца верхних горизонтов месторождения, в больших количествах присутствует водород, что в принципе согласуется с данными о кварц-пренит-хлоритовой ассоциации, как наиболее глубинной на месторождении.

Включения в минералах послепродуктивной кальцит-адуляровой ассоциации изучались прежде всего по кальциту, являющемуся в этом отношении одним из наиболее благоприятных минералов. Индивидуальные особенности включений в кальците зависят как от условий его кристаллизации, так и от его структурных особенностей.

В массивном средне- и крупнокристаллическом кальците газово-водные включения достаточно крупны и отличаются исключительно высоким идиоморфизмом, образуя ромбоэдрические полости. Включения обычно удлиненные, но нередко встречаются и изометричные.

В пластинчатом кальците морфогенетические особенности газово-водных включений резко отличаются от описанных для крупнокристаллического кальцита. Это, как правило, очень мелкие и чрезвычайно сложные по форме образования, располагающиеся вдоль отдельных пластин. Подобные включения слабо просвечивают. Фаовые границы в полости включения просматриваются с трудом или даже вообще не заметны. Часто о присутствии газовой фазы можно судить лишь после длительного наблюдения за группой включений, в полости которых иногда происходит перемещение газового пузырька в результате броуновского движения молекул.

Послепродуктивная кальцит-адуляровая парагенетическая ассоциация с переотложенными рудными минералами широко распространена на месторождении. В основном она тяготеет к центральным частям рудных тел и включает небольшое количество сульфидов, завершающих ее образование. В верхних горизонтах месторождения и на флангах рудных тел эта ассоциация

<sup>1</sup> Во включениях, содержащих окись углерода и водород, кислород отсутствует.

ция приобретает существенно кальцитовый состав. Появление в этой ассоциации на локальных участках кварца приводит к образованию каркасно-пластинчатых агрегатов адуляр-кварц-кальцитового состава. В пластинчатых агрегатах отчетливо видно множество существенно водных включений, самых разнообразных по форме. Внутри контура пластины включения распределены без какой-либо закономерности. Температура гомогенизации наиболее крупных включений, судя по соотношению фаз 1 : 10, должна быть 130—140 °С.

Межкаркасные пространства выполнены полупрозрачным среднезернистым кварцем с газовой-водными включениями в десятки, а то и сотни раз более крупными, чем в пределах пластин. По соотношению фаз они крайне разнообразны. Температура гомогенизации их изменяется в очень широких пределах: от 120 до 290 °С. Вероятно, формирование адуляр-кварц-кальцитовых каркасно-пластинчатых агрегатов происходило, во-первых, в весьма узком промежутке времени; во-вторых, из гетерогенных (кипящих) растворов. Кварц, кальцит и адуляр теоретически могут образовываться и из одной порции растворов при одних и тех же рН и температурах, но, как показывают расчеты, поле устойчивости этой ассоциации в координатах  $\lg [K^+] - \text{pH}$  в изотермических условиях (при 250 °С) весьма значительно (см. гл. 4, § 4). Вряд ли такие условия могут сохраняться длительное время, давая возможность в большом объеме формироваться специфическим каркасно-пластинчатым агрегатам. Следует отметить, что при внешнем однообразии каркасно-пластинчатых агрегатов соотношения кальция, кварца и адуляра в них сильно меняются даже на протяжении 1—1,5 м по простиранию рудного тела. Давления, рассчитанные по включениям в кальците этой ассоциации, изменяются от 5 до 75 атм.

Химизм растворов послепродуктивной кальцит-адуляровой ассоциации изучен по водным вытяжкам из доломита и кальцита. По составу они могут быть отнесены к гидрокарбонат-кальций-натрий-калиевым (см. рис. 19). В растворах в довольно больших количествах присутствует хлор, отмечаются сульфат- и фтор-ионы. В водной вытяжке, полученной из кальцита, обнаружено золото в количестве 0,01% от веса сухого остатка; содержания серебра от 0,001 до 0,03%. Концентрации солей в растворах, установленные методом криометрии включений в кальците, достигают 90—93 г/л. Состав газовой фазы растворов в большинстве своем азотно-углекислотный. В отдельных относительно высокотемпературных включениях зафиксированы высокие содержания окиси углерода — более 14% (табл. 7).

В послепродуктивном кварце, кальците и гипсе включения встречаются редко. Наряду с относительно высокотемпературными газовой-водными встречаются и существенно водные включения, которые являются реликтами сравнительно низкотемпературных гидротермальных растворов. Формы включений в кварце чаще всего призматические или простые округлые; встречаются скопления включений морфологически сложных очертаний. В кальците включения ромбоэдрические или же трубчатые. В гипсе обычно включения трубчатые, существенно жидкие.

Мелкогребенчатый кварц развит слабо, но встречается повсеместно. Он локализован в центральных частях рудных тел в пустотах или же в секущих прожилках. Изучение газовой-водных включений в кварце этой ассоциации по различным профилям и горизонтам показывает достаточно широкий температурный интервал его образования (250—130 °С) (табл. 8).

Таблица 7

Состав газовой фазы включений в минералах  
золото-сульфоантимонитового месторождения\*

Минерал	Температура гомогениза- ции, °С	Состав газа, %					
		H <sub>2</sub> S HCl HF	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + р.г.
Золото-сульфоантимонитовая ассоциация							
Кварц	270	—	38	—	11	—	51
	240	—	73	—	—	—	25
	240	—	73	2	—	—	25
	250	—	44	2	—	—	54
	240	—	36	5	—	—	49
	220	—	45	5	—	—	50
	185	—	42	6	—	—	52
	160	—	30	9	—	—	61
	135	3	66	10	—	—	21
Пирит	—	2	54	—	4	—	40
	—	4	62	—	2	—	32
	—	7	69	—	—	—	24
	—	5	65	—	3	—	27
Кварц-пирит-хлоритовая ассоциация							
Кварц	330	—	58	—	—	15	27
	330	—	75	—	8	17	—
Кальцит-адуляровая ассоциация							
Кальцит	210	—	84	—	14	—	2
	200	—	45	6	—	—	49
	190	—	43	8	—	—	49
Сфалерит	—	4	62	—	5	—	29
	—	6	58	—	3	—	33
Ассоциация мелкогребенчатого кварца							
Кварц	—	3	66	5	11	—	15
	—	7	51	2	—	—	40

\*Во включениях, содержащих окись углерода и водорода, кислорода отсутствует.

По данным термометрии можно достаточно отчетливо проследить изменения температур в завершающую стадию как по простиранию, так и падению жил. Видно, что растворы, сформировавшие ассоциацию мелкозернистого кварца, на флангах рудоподводящих каналов были более холодные, чем растворы, постулившие в пределах центральных частей системы. В ряде случаев для послепродуктивных ассоциаций заметно некоторое увеличение температур минералообразующих растворов с глубиной.

Кальцит-гипсовая ассоциация пользуется широким распространением, завершая процесс минералообразования в пределах главного рудного поля. На флангах участка эта ассоциация часто образует самостоятельные достаточно мощные существенно кальцитовые жилы; гипс также встречается

Таблица 8

Температуры гомогенизации включений в мелкогребенчатом кварце золото-серебряного месторождения (золото-сульфоантимонитовый тип), °С

Горизонт	Профиль				
	2	6	9	14	19
1		130—180		160—200	
2		130—160		180—200	
3			200—230		
4	130—140	140—225	200—210	220	160—180
5	130—140	130—250	200—220		

Примечание. Глубина горизонта увеличивается с ростом порядкового номера. Расстояние между горизонтами и соседними профилями 50 м.

в виде самостоятельных прожилков. Наиболее полно изучен кальцит этой ассоциации.

Температуры гомогенизации включений в нем не отличаются большим разнообразием (100—165 °С). В пределах отдельных рудных тел заметно некоторое увеличение температур с глубиной от 90—140 до 125—165 °С.

Водные вытяжки из кальцита поздней генерации отличаются крайне низкими содержаниями  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  при высоких концентрациях в растворах кальция и гидрокарбоната. Растворы относятся к гидрокарбонат-кальциевым, содержащим в небольших количествах хлор, фтор, натрий и калий. Рассчитанные рН растворов показывают, что минералообразующая среда носила нейтральный характер (рН = 6).

Таким образом, температуры минералообразования на месторождении золото-сульфоантимонитового типа в целом охватывают интервал от 300 до 80 °С. Температуры кристаллизации продуктивной ассоциации достаточно стабильны, их приближенно можно оценить в 200—180 °С. Причем устойчивый температурный режим фиксируется для всего этапа продуктивного минералообразования как по простиранию, так и по падению рудного тела, свидетельствуя о термостатированности системы. Давления минералообразования в разведанном интервале глубин непостоянны, изменяются в достаточно широких пределах от 5 до 85 атм и характеризуют условия, типичные для близповерхностных систем. Основные минеральные ассоциации месторождений сформировались из гидрокарбонатно-хлоридных растворов.

**в) Золото-аргентитовый тип.** Рудопроявления и месторождения этого типа пространственно и, по-видимому, парагенетически связаны с проявлением субвулканического интрузивного магматизма. Причем магматическая деятельность без какого-либо существенного перерыва сменяется гидротермальным этапом развития рудоносных структур. Отсюда понятно, что незаходящая активность магматического очага и на гидротермальном этапе может явиться причиной экстремального состояния температур и других физико-химических параметров минералообразующих растворов.

Физико-химические условия формирования оруденения золото-аргентитового типа изучены на примере одного из месторождений Приохотской ветви вулканогенного пояса. Исследованию подверглись минеральные ассоциации рудных (кварц-родонит-родохрозитовая и кварц-сульфидная с золотом и минералами серебра) и послерудной (гребенчатого кварца) стадий развития месторождения [49, 42] (рис. 20).

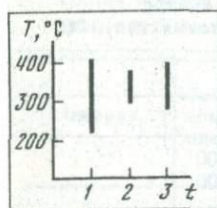


Рис. 20. Температурный режим формирования месторождения золото-аргентитового типа

Ассоциации: 1 — кварц-родонит-родохрозитовая; 2 — кварц-сульфидная с золотом и минералами серебра; 3 — гребенчатого кварца

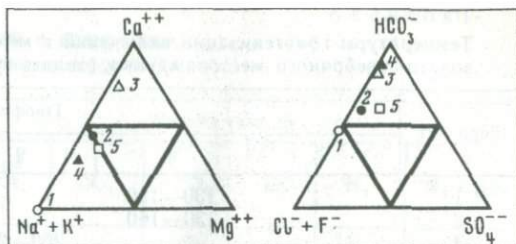


Рис. 21. Состав гидротермальных растворов по водным вытяжкам из минералов месторождения золото-аргентитового типа по стадиям

1 — кварцевая, кварц; 2 — родохрозит-родонит-кварцевая, кварц; 3 — та же, кальцит; 4 — сульфидно-кварцевая, кварц; 5 — гребенчатого кварца, кварц

Условия отложения продуктов ранней стадии рудного этапа (кварц-родонит-родохрозитовая ассоциации) изучены по включениям в призматическом кварце. Выделено два зарождения кристаллов этого кварца. Кварц раннего зарождения содержит газово-водные включения изометрических и идиоморфных очертаний. Включения отличаются высокой объемностью; размеры их не превышают 0,01 мм. Гомогенизация включений ядерной части кристаллов происходит обычно в жидкую и лишь иногда в газовую фазы при температурах 390—410 °С. К головкам кристаллов температуры гомогенизации включений снижаются до 320—335 °С. Началом второго зарождения является мелкозернистый агрегат, отложившийся на головках кристаллов ранней генерации. Кварц второй генерации сильно замутнен большим количеством газово-водных включений, гомогенизация которых происходит при температурах 360—370 °С. В вершинах крупных кристаллов, развивающихся из агрегата мелкозернистого кварца, по зонам роста часто встречаются крупные (0,02—0,06 мм) двухфазовые включения призматического облика. Многочисленные замеры температур, сделанные в различных частях кристаллов, указывают на постоянное снижение температуры минералообразования от 370 до 220 °С. В других изученных образцах кварца этой генерации температуры гомогенизации включений укладываются в такой же интервал.

В аметистовидном кварце этой стадии минералообразования включения редки и гомогенизируются в интервале 250—305 °С.

Помимо кварца, минералотермометрическому исследованию подвергался кальцит, также относящийся к этой стадии рудного процесса. Выявленные в нем включения гомогенизируются в жидкую фазу при температурах от 335—400 °С. Кристаллизация кальцита, вероятно, происходила раньше кварца этой стадии, поскольку мелкозернистый кварц, замещающий кальцит, содержит включения, гомогенизация которых происходит в интервале 275—350 °С. Это соответствует температурам кристаллизации, характерным для второй генерации кварца на ранней стадии рудного этапа.

На месторождении встречается кальцит (в ассоциации с доломитом), кристаллизация которого происходила и после кварца второй генерации.

Т а б л и ц а 9

Расчет концентраций растворов и давлений во включениях по данным гомогенизации и криометрии (золото-серебряная формация, золото-аргентитовый тип)

Стадия минералообразования	Минерал	Температура гомогенизации, °С	Температура эвтектической кристаллизации, °С	Температура замедления, °С	Концентрация растворов, %	Давление во включениях, атм
Кварц-родонит-родохритовая	Кварц	390	-26	-5,8	9,7	
	»	383	-23	-5,2	8,8	
	»	375	-26	-5,8	9,7	
	»	225	-23	-5,2	8,8	
	Кальцит	400	-31	-6,5	10,5	280
	»	360	-31	-6,5	10,5	180
	»	355	-29	-6,2	10,2	170
Кварц-сульфидная	»	352	-30	-6,3	10,3	167
	Кварц	350	-18	-5,4	9,2	
	Гребенчатого кварца	325	-23	-5,2	8,8	115
Гребенчатого кварца	»	319	-25	-5,7	9,5	112
	»	308	-20	-4,0	7,2	

Выделенные в нем включения гомогенизируются при температурах 240—290 °С.

Давления в гидротермальной системе в период образования минеральных ассоциаций ранней стадии, рассчитанные по данным криометрии и гомогенизации включений в кальците, составляют 170—280 атм (табл. 9).

Изучение химического состава гидротермальных растворов проводилось по данным анализа водных вытяжек из кварца и кальцита различных стадий минералообразования (табл. 10; рис. 21). Результаты проведенных исследований показывают, что если в прерудную стадию тонкозернистого кварца минералообразующие растворы имели гидрокарбонат-хлоридный состав, то в рудный этап характер растворов существенно меняется. Так, кальцит кварц-родонит-родохритовой ассоциации образован уже из гидрокарбонатных растворов с высокими содержаниями натрия, калия, иногда магния.

Концентрации солей в растворах этой стадии, установленные по данным криометрии растворов включений в кварце, изменяются в пределах 90—100 г/л (см. табл. 9, 11). Кислотность—щелочность растворов, рассчитанная по включениям в кальците, достигает 9,2 (табл. 12).

Газовая фаза растворов, судя по данным анализа включений в кальците второй генерации, углекислотно-азотного состава, является с небольшим содержанием кислорода. Отношение кислорода к азоту близко к воздушному (см. табл. 3).

Включения в кварце кварц-сульфидной ассоциации с золотом и серебром изучены слабо. Кварц, содержащий газовой-водные включения, обычно представлен мелкими призматическими кристалликами, находящимися в многочисленных кавернах метаколлоидных агрегатов. Температуры гомогенизации включений, приуроченных к вершинам кристаллов, от 300 до 340 °С. Не исключено, что начало кристаллизации этого кварца происходит при температуре 370—360 °С. Принимая во внимание, что золото завершает образование

этой ассоциации, температуру его кристаллизации можно оценить в 320—300 °С.

Температурный интервал рудоотложения по образцам с различных участков месторождения с неодинаковым эрозионным срезом аналогичен измеренному. Это указывает на изотермические условия рудоотложения.

Гидротермальные растворы этой стадии гидрокарбонатного состава с высоким содержанием хлор-иона (см. табл. 10). Минералообразование протекало в умеренно щелочной обстановке при pH=7,5 (см. табл. 12). Концентрации солей минералообразующих растворов, установленные по дан-

Таблица 10

Результаты химического анализа водных вытяжек из минералов золото-серебряных месторождений (золото-аргентитовый тип)

Стадия минералообразования, минерал	pH	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Σ кати
Тонкозернистого кварца	7,5	0,14	0,35	0,00	0,00	0,49
		29,57	71,43	0,00	0,00	100
Кварц-родонит-родохрозитовая	7,3	0,25	0,13	0,32	0,04	0,74
		33,78	17,57	43,24	5,41	100
		0,04	0,05	0,34	0,02	0,45
Кальцит	7,6	8,89	11,11	75,56	4,44	100
		0,31	0,14	0,21	0,05	0,71
Кварц-сульфидная	7,3	43,66	19,72	29,58	7,04	100
		0,12	0,08	0,15	0,05	0,40
Гребенчатого кварца	7,7	30,00	20,00	37,50	12,50	100

Примечание. Первая строка — мг-экв/100 г; вторая — % (мг-экв/100 г.).\*

ном анализа водных вытяжек, а также криометрии включений достигали 90—95 г/л (см. табл. 9, 11). Состав газовой фазы гидротерм продуктивной стадии минералообразования азотно-углекислотный.

Условия минералообразования в позднюю стадию гребенчатого кварца характеризуются некоторым напряжением термодинамической обстановки. Заметно увеличивается температура гидротермальных растворов, возрастает давление минералообразования. Гомогенизация основной массы включений в этом кварце происходит при 295—335 °С, хотя нередко включения с температурой до 400 °С. В аметистовидных разновидностях этого кварца включения встречаются гораздо реже, и температуры гомогенизации их несколько ниже (310—250 °С).

Отличительной особенностью минералообразующего процесса этой стадии является относительно высокое содержание в растворах фтор-иона. Растворы в целом носят гидрокарбонат хлорид-фторидный состав. При этом состав катионной части растворов крайне непостоянен. На одних участках преобладают кальций и натрий, на других — магний, кальций, натрий; на третьих — натрий, калий. Состав газовой фазы растворов этой стадии минералообразования не отличается устойчивостью (см. табл. 3). Установлена сильная дисперсия в составе газовой фазы практически для всех компонентов. При этом во включениях в кварце и кальците иногда отмечается кислород. Доля высокотемпературных кислых компонентов нередко достигает 45%. В ряде включений зафиксирована окись углерода. Отноше-

ние кислорода к азоту не отвечает воздушному.

Солевые концентрации растворов этой стадии минералообразования, установленные различными методами, изменяются от 70 до 85 г/л. Минералообразующая среда в период кристаллизации гребенчатого кварца была слабощелочной.

Таким образом, золото-аргентитовое оруденение является представителем высокотемпературного типа минерализации в близповерхностной обстановке. Причем существенного понижения температур минералообразования не наблюдается на всем гидротермальном этапе. Низкотемпературное минералообразование в период формирования месторождения практически отсутствовало.

г) Золото-сфалерит-галенитовый тип. Для золото-сфалерит-галенито-

HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Σ ани	Общая минерализация	Ошибка анализа, %
0,22	0,25	0,00	0,00	0,47	10,96	2,08
46,80	53,20	0,00	0,00	100		
0,45	0,20	0,05	0,07	0,77	1,51	1,99
0,39	0,04	0,02	0,03	0,48	0,93	2,23
81,25	8,33	4,17	6,25	100		
0,56	0,05	0,02	0,03	0,66	1,37	3,65
84,85	7,58	3,03	4,55	100		
0,21	0,04	0,05	0,05	0,35	0,75	6,67
60,00	11,43	14,29	14,29	100		

Таблица 11

Концентрации растворов по результатам анализа водных вытяжек из кварца (золото-серебряная формация, золото-аргентитовый тип)

Стадия минералообразования	Общая минерализация водных вытяжек, мг/л	Содержание воды, %	Концентрация растворов, г/л
Кварц-сульфидная	22	0,23	95,00
Гребенчатого кварца	18	0,22	84,00

Таблица 12

Расчет кислотности—щелочности гидротермальных растворов (золото-серебряная формация, золото-аргентитовый тип)

Стадия минералообразования	Минерал	Температура гомогенизации, °С	Давление, атм	Содержание HCO	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pH
Кварц-родонит-родохрозитовая	Кальцит	275	50	1,02	0,0066	9,2
Кварц-сульфидная	Кварц	315	100	0,44	1,6435	7,5
Гребенчатого кварца	Кварц	230	25	0,44	1,6435	6,5

Примечание. Расчет проведен для растворов с концентрацией CO<sub>2</sub> 0,01 г/л.

вого, так же как и для большинства типов вулканогенного оруденения, характерна парагенетическая (пространственная и временная) связь с субвулканическими интрузивными телами, а также с интрузиями в форме даек и штоков различного состава. Уже одно это обстоятельство может явиться указанием на возможность проявления экстремальных параметров при гидротермальном минералообразовании. Одно из изученных золото-сфалерит-галенитовых месторождений представлено жилами выполнения [167]. Отличительной особенностью руд этого типа является их грубозернистое

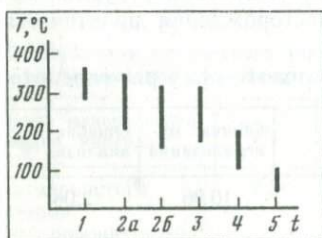


Рис. 22. Температурный режим формирования месторождения золото-сфалерит-галенитового типа по стадиям

1 — метакolloидного колломорфного кварца; 2 — золото-сфалерит-галенит-кварцевая; а — галенит-сфалерит-кварцевая ассоциация; б — золото-галенит-кварцевая; 3 — золото-марказит-кальцитовая; 4 — сульфидно-карбонатная; 5 — барит-опал-халцедоновая

строение. При этом сохраняется один из характерных признаков вулканогенного близповерхностного минералообразования: большое разнообразие метакolloидных колломорфных текстур и развитие мелкозернистых структур руд. Широкое развитие симметрично-полосчатых, крустификационных, а также различных деформационных текстур позволило В. И. Найбородину [119] сравнительно легко проследить последовательность минералообразования и выделить парагенетические ассоциации различных стадий гидротермальной деятельности (в порядке образования): метакolloидного колломорфного кварца, золото-сфалерит-галенит-кварцевой, золото-марказит-кальцитовой, сульфидно-карбонатной, барит-опал-халцедоновой.

Методами термобарогеохимии изучены все выявленные минеральные ассоциации (рис. 22). Минералообразование происходило из сравнительно мало концентрированных растворов. Во всех изученных минералах реликты минералообразующей среды представлены газовой-водными или же существенно водными включениями.

Морфология газовой-водных включений типична для близповерхностных месторождений. Это в большинстве своем включения неправильной формы со сложным строением полостей. Изометричные идиоморфные включения характерны лишь для ядерных зон кристаллов кварца (рис. 23). В кальците включения, как правило, ромбоэдрические, уплощенные. Размер включений для кварца раннего происхождения также неодинаков. Наиболее крупные включения до 0,0л мм в крупнокристаллическом кварце, сформированном из гомогенных (истинных) растворов; очень мелкие — в колломорфном кварце (менее 0,001 мм), образование которого связано с деятельностью коллоидных растворов. Включения в кальците также невелики (не более 0,0л мм).

Температуры минералообразования в раннюю стадию отложения метакolloидного колломорфного кварца установлены по тонкополосчатым агрегатам, отдельные ритмы которых завершаются кристаллизацией мелко-ребенчатого кварца. Гомогенизация газовой-водных включений в кварце одного из ритмов происходит в интервале от 290—365 °C. Принимая во внимание, что изученный ритм не является наиболее ранним образованием этой

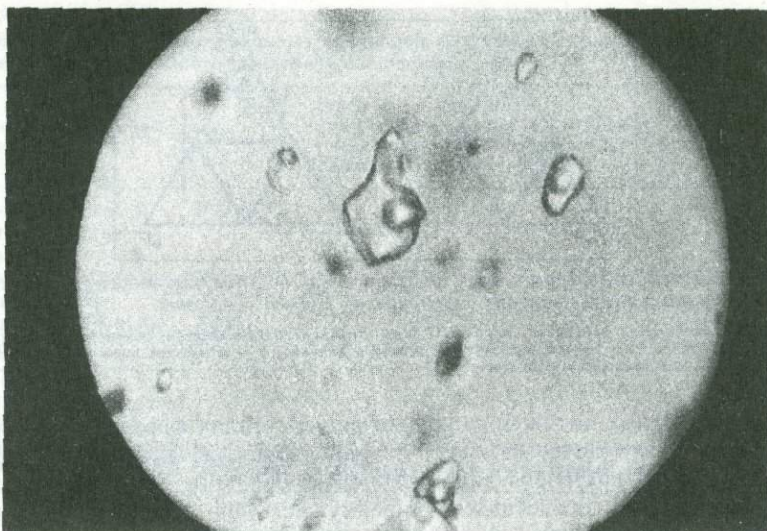


Рис. 23. Газово-водное включение в кварце месторождения золото-сфалерит-галенитового типа

стадии, верхний предел температуры минералообразования можно ожидать и выше.

Давления минералообразования, так же как и температуры, непостоянны. Определение давлений проводилось с помощью совместного применения методов гомогенизации и криометрии. Для расчета использовались диаграммы фазовых равновесий системы  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ . Для включений с температурой гомогенизации 310—365 °С и концентрациями растворов от 65 до 70 г/л они изменяются от 190 до 100 атм (табл. 13).

Таблица 13

Расчет концентрации растворов и давлений во включениях, по данным гомогенизации и криометрии (золото-серебряная формация, золото-сфалерит-галенитовый тип)

Стадия минералообразования	Минерал	Температура гомогенизации, °С	Температура эвтектической кристаллизации, °С	Температура заморзания, °С	Концентрация растворов, %	Давление во включениях $P$ , атм
Метаколлоидного и колломорфного кварца	Кварц 1	310—365	-16 ÷ -18	-3,5 ÷ -4,0	6,3—7,2	100—190
Золото-сфалерит-галенит-кварцевая	Кварц 2	315—362	-19 ÷ -21	-4,0 ÷ -4,7	7,2—8,3	100—180
	Кварц 3	275—310	-20 ÷ -22	-4,0 ÷ -5,1	6,2—8,8	60—100
Золото-марказит-кальцитовая	Кальцит 1	270—315	-20 ÷ -24	-4,1 ÷ -5,5	7,3—9,3	55—100
Сульфидно-кварцевая	Кальцит 2	230	-20	-4,1	7,3	25

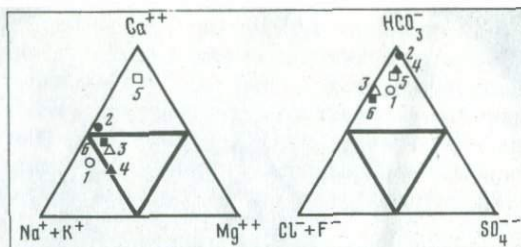


Рис. 24. Состав гидротермальных растворов по водным вытяжкам из минералов месторождения золото-сфалерит-галенитового типа по стадиям

1 — допродуктивная кварцевая, кварц; 2 — продуктивная золото-сфалерит-галенит-кварцевая, кварц; 3 — та же, кварц; 4 — золото-марказит-кальцитовая, кальцит; 5 — сульфидно-карбонатная, кальцит; 6 — барит-опал-халцедоновая, халцедон

Анализ водных вытяжек из кварца ранней стадии формирования месторождений этого типа показывает, что минералообразование этого периода происходило из растворов гидрокарбонат-хлоридного состава. Катионная часть растворов представлена преимущественно натрием и калием (рис. 24).

Концентрации исходных минералообразующих растворов определялись несколькими методами: а) по данным общей минерализации водных вытяжек из 100 г навески минерала, отнесенной к количеству воды во включениях в этой же навеске (табл. 14); б) по данным криометрии включений, в предположении, что их растворы отвечают известной двухкомпонентной системе  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 13); в) по показателям преломления растворов во включениях (табл. 15). При этом рассчитанные концентрации растворов в ранние стадии минералообразования 50—70 г/л.

Газовая фаза растворов по включениям в кварце преимущественно углекислотно-азотная иногда с небольшими содержаниями кислорода и кислых газов. Содержания компонентов во включениях даже одного зерна минерала непостоянны.

Определение кислотности—щелочности исходных гидротермальных растворов производилось на основе использования зависимости активности гидрокарбонат-ионов от рН растворов и концентрации растворенной углекислоты (см. рис. 10). Содержание углекислоты в растворах определено с помощью диаграммы растворимости ее в воде в зависимости от суммарного давления и температуры в системе (см. рис. 11). Исходя из этого, установлено, что гидротермальные растворы ранней стадии минерализации были слабощелочными —  $\text{pH}=7,4$  (табл. 16).

Минеральные ассоциации золото-сфалерит-галенит-кварцевой стадии включают в свой состав два парагенетических сообщества, формирование которых было разделено периодом тектонических деформаций и дробления. Мелкозернистые агрегаты первой слабозолотоносной ассоциации образуют маломощные призматические оторочки или же цементируют обломки метаколлоидного кварца ранней стадии. Рудные минералы завершают кристаллизацию кварца этой стадии. Газово-водные включения в них гомогенизируются в диапазоне температур от 360 до 210 °С. Оптимальные условия его образования, судя по модальным значениям температур гомогенизации, 280—270 °С.

Давления в рудообразующей системе для периода формирования этого

Таблица 14

Концентрации гидротермальных растворов по данным анализа водных вытяжек (месторождение золото-сфалерит-галенитового типа)

Стадия минералообразования	Минерал	Общая минерализация водных вытяжек, мг/л из 100 г образца	Содержание воды, %	Концентрация растворов, г/л
Метаколлоидного и колломорфного кварца	Кварц 1	24	0,47	50
Золото-сфалерит-галенит-кварцевая	Кварц 3	33	0,43	30
Золото-марказит-кальцитовая	Кальцит 1	58	0,27	215

Таблица 15

Концентрация растворов включений по показателям преломления (золото-серебряная формация, золото-сфалерит-галенитовый тип)

Стадия минералообразования	Минерал	п, мм	θ, градусы	Концентрация		
				N	NaCl	KCl
Золото-сфалерит-галенит-кварцевая	Кварц 3	0,472	61,3	1,348	8,80	10,2
		0,880	60,6	1,346	7,86	9,2
Золото-марказит-кальцитовая	Кальцит 1	0,440	62,1	1,346	7,20	9,2
		0,400	62,7	1,352	11,10	13,2
		0,340	62,7	1,350	10,00	12,5

Примечание. п — расстояние от включения до поверхности пластинки с учетом показателя преломления минерала; θ — угол наклона столика Федорова относительно оси I; N — показатель преломления раствора. Для кальцита  $\cos \varphi$  принят равным 1,05.

кварца составляют 100—180 атм (см. табл. 13). Минералообразующие растворы имели существенно гидрокарбонатный состав (см. рис. 24). Газовая фаза растворов углекислотно-азотная, в некоторых включениях в кварце в небольших количествах присутствует кислород. Во включениях в галените и сфалерите кислород не установлен.

По кислотности—щелочности растворы могут быть отнесены к нейтральным (табл. 16). Концентрации солей в них достигали 70—85 г/л (см. табл. 13).

Поздняя золото-сфалерит-галенитовая ассоциация распространена более широко. Предшествующее ей дробление объясняет кокардовую текстуру этих агрегатов, обломочный материал которых окаймлен кольцами сульфидных минералов и кварца. Отложение сульфидов, представляющих собой продукты наиболее раннего минералообразования этой стадии, происходило в интервале температур 310—250 °С. Гребенчатый кварц 3 завершает минералообразование этой стадии. Отложение его началось при температуре 320 °С. Завершается его кристаллизация при 160 °С. Большой температурный интервал кристаллизации, вероятно, связан с длительным процессом образования кварца третьей генерации. Совместно с мелкозернистой разновидностью кварца 3 отлагалось самородное золото-электрум 1. Термометрическое изучение золотоносного кварца показывает, что его отложение происходило при температурах 250—230 °С и давлениях 60—100 атм (см. табл. 13).

Таблица 16

Расчет кислотности-щелочности гидротермальных растворов  
(золото-сфалерит-галенитовый тип)

Стадия минералообразования	Минерал	T, °C	P, атм	Содержание, мг-экв/л	lg [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	pH
Метаколлоидного и колломорфного кварца	Кварц 1	325	115	0,50	1,69,90	7,4
Золото-сфалерит-галенит-кварцевая	Кварц 2	260	50	0,98	1,99,12	6,5
	Кварц 3	240	40	0,88	1,94,45	7,4
Золото-марказит-кальцитовая	Кальцит 1	290	75	2,0	0,3020	8,9
Сульфидно-карбонатная	Кальцит 2	245	40	1,50	0,1761	8,6

Данные химического анализа водных вытяжек из этого кварца показывают, что минералообразование происходило из гидрокарбонатных растворов (см. рис. 24). Расчет кислотности—щелочности гидротерм этого периода дает величину pH=7,4, свидетельствующую о достаточно щелочной среде. При температуре минералообразования концентрации солей в растворах, установленные различными методами, изменяются от 70 до 90 г/л в эквиваленте NaCl (см. табл. 13, 14). Состав летучих компонентов аналогичен составу газовой фазы включений в минералах ранней ассоциации.

Образование минеральных ассоциаций золото-марказит-кальцитовой стадии начинается с отложения доломита, который вместе с кварцем образует характерные каркасно-пластинчатые и параллельно-пластинчатые агрегаты. Многочисленные замеры температур гомогенизации газово-водных включений в доломите определяют интервал кристаллизации в 275—250 °C. На многих участках жильных тел вместо доломита отлагается кальцит, гомогенизация включений в котором происходит в интервале 220—310 °C. В вершинах кристаллов кварца 3, соприкасающихся с кальцитом 1 золото-марказит-кальцитовой стадии, гомогенизация включений происходила при 300—320 °C. Это позволяет считать, что начальные температуры растворов золото-марказит-кальцитовой стадии минералообразования достигали 320—310 °C. К трещинам в кальците 1 приурочены пластинчатые и прожилковидные выделения электрума 2. Стадия завершается образованием золотоносных ромбоэдрических кристаллов кальцита 2, включения в котором гомогенизируются при температуре 170—230 °C. Это дает основание предположить, что кристаллизация электрума 2, как и электрума 1, происходила между образованием первой и второй генераций кальцита, т. е. при температурах 250—230 °C.

Давление в гидротермальной системе в период образования продуктов золото-марказит-кальцитовой стадии минералообразования изменялось от 55 до 100 атм (см. табл. 13). Минералообразующие растворы по составу водных вытяжек можно отнести к типу гидрокарбонатных, доломитообразующие растворы обогащены натрием (см. рис. 24). В составе газовой фазы преобладает углекислота.

Рудоносные растворы отличаются достаточно высокой щелочностью — pH=8,9 (см. табл. 16). Концентрация солей в растворах в целом высока — до 215 г/л (см. табл. 14). Газовая фаза гидротерм углекислотно-азотная.

Железомарганцевые карбонаты сульфидно-карбонатной стадии минералообразования имеют тонкозернистое, часто коллоидное строение агрегатов. Изучен лишь кальцит 3, завершающий формирование этой ассоциации. Отложение его происходило при 160—120 °С.

Давление в период минералообразования в сульфидно-карбонатную стадию, рассчитанное по включениям в кальците 2, не превышает 25 атм (см. табл. 13). Состав растворов по водным вытяжкам из этого кальцита гидрокарбонатный (см. рис. 24). Концентрация солей в растворах 75 г/л (см. табл. 13). рН растворов этого периода составляет 8,6 (см. табл. 16).

Формирование жильных тел на золото-сфалерит-галенитовых месторождениях завершается образованием минеральных ассоциаций барит-опал-халцедоновой стадии гидротермального процесса. В жильных минералах этой стадии включения газово-водные или же существенно водные. Встречаются они сравнительно редко. Размеры их не превышают 0,01 м. В наиболее высокотемпературных включениях в барите около 15—20% газовой фазы. Температура гомогенизации включений в барите 120 °С, в кальците 80—50 °С.

Минералообразующие растворы, отлагавшие барит-опал-халцедоновый парагенезис минералов, по сравнению с растворами предшествующих стадий гидротермальной деятельности резко обеднены основными макрокомпонентами. По составу анионов растворы преимущественно гидрокарбонат-хлоридные. Среди катионов ведущая роль принадлежит кальцию, подчиненная — щелочным элементам (см. рис. 24).

Таким образом, изученное золото-сфалерит-галенитовое месторождение сформировано в широком диапазоне температур от 365 до 50 °С. Отложение рудных парагенезисов осуществлялось преимущественно при 300—200 °С. Кристаллизация золота происходила в узком температурном интервале 250—230 °С. Минералообразование сопровождалось межстадийными инверсиями до 100—150 °С. Давления в гидротермальной системе на всех этапах формирования оруденения не превышали 190 атм, несмотря на достаточно высокие температуры растворов. В составе гидротерм для всех стадий минералообразования следует отметить устойчиво высокую роль гидрокарбоната; менее заметна, но достаточно выражена роль хлорида. Среди катионов доминирующее положение занимают в продуктивный этап натрия и калий, в послепродуктивный — кальций. Концентрации солей в растворах не постоянны. Максимум приходится на период образования золотоносных ассоциаций 70—215 г/л. Газовый состав гидротерм углекислотно-азотный. В раннюю стадию формирования газовая фаза растворов была заметно обогащена кислыми летучими компонентами.

**д) Золото-пиритовый тип.** Важнейшей особенностью оруденения этого типа является его парагенетическая связь с гипабиссальными гранитоидными интрузивами. Внедрение интрузивных тел в пределы формирующихся месторождений обусловило сложный режим гидротермальных процессов и привело к появлению у оруденения этого типа многих черт, сближающих его с месторождениями плутогенного ряда.

Формирование жильных тел на изученном золото-пиритовом месторождении осуществлялось в течение двух этапов: доинтрузивном золотосеребряном и послепостинтрузивном сульфидном [120]. По данным В. И. Найбородина, доинтрузивный этап минерализации характеризуется образованием следую-

ших минеральных ассоциаций (от ранних к поздним): адуляр-кварцевой, гидрослюдисто-эпидотовой с золотом и серебром, кварц-адуляровой крупнокристаллической, кварц-кальцитовой. В послейнтрузивный этап сформированы кварц-турмалиновая, эпидот-гранат-пренитовая, сульфидно-кварцевая ассоциации.

Температурные условия формирования месторождения установлены на основании изучения газово-водных включений всех выявленных ассоциаций (рис. 25).

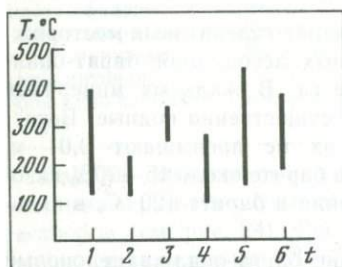


Рис. 25. Температурный режим формирования месторождения золото-пиритового типа

Ассоциации допродуктивного этапа: 1 — адуляр-кварцевая; 2 — гидрослюдисто-хлоритовая с золотом; 3 — кварц-адуляровая; 4 — кальцитовая; ассоциации послепродуктивного этапа: 5 — кварц-турмалиновая; 6 — сульфидно-кварцевая

Ранняя адуляр-кварцевая ассоциация локализована в жилах и прожилках колломорфного строения. Газово-водные включения в мелкозернистом кварце, находящемся в тесном сростании с адуляром, гомогенизируются в широком интервале температур от 135 до 420 °С.

Температурный интервал кристаллизации следующей продуктивной гидрослюдисто-хлоритовой ассоциации значительно уже. В серовато-белом тонкозернистом полупрозрачном кварце, завершающем ассоциацию, изучены включения с газовой фазой, составляющей более 10—15% его объема. Температура гомогенизации этих включений 130—220 °С. Вероятно, температуры растворов в начальные моменты образования были несколько выше. Однако поскольку отложение золота сопутствует ранней фазе кристаллизации этого кварца, то установленный температурный интервал является для него характеристическим. В этом интервале температур отложению золота отвечает его начало — 220—200 °С.

Вторая кварц-адуляровая ассоциация представлена крупнокристаллическими агрегатами, слагающими жилы и прожилки, секущие ранние образования. Кварц содержит включения, гомогенизация которых происходит при 250—340 °С.

Кварц-кальцитовая ассоциация развита локально обычно в виде маломощных кальцитовых и кварц-кальцитовых прожилков в андезитах и липаритах. По включениям в кальците установлены два температурных интервала кристаллизации этой ассоциации: 265—200 и 160—100 °С.

Начало послейнтрузивного этапа минералообразования характеризуется формированием кварц-турмалиновой ассоциации. В кварце установлено два типа включений: многофазовые с твердой кристаллической фазой и двухфазовые газово-водные. Гомогенизация включений первой группы происходит при 430—445 °С, причем растворение твердой фазы и гомогенизация происходят почти одновременно. По второй группе включений установлены температуры 245—390 °С.

Эпидот-гранат-пренитовая ассоциация развита повсеместно. По характеру взаимоотношений с описанными более ранними парагенезисами явля-

ется отчетливо наложенной. Ассоциация образована в очень широком интервале температур. Диапазон температур, установленный по включениям в кварце, составляет 160—405 °С, по эпидоту 230—320 °С.

Сульфидно-кварцевая ассоциация, являющаяся наиболее поздней в пределах рудного поля, преимущественно развита в жилах, приуроченных к гранитоидным телам и их экзоконтактам. В кварце этой ассоциации установлено две группы включений: а) спорадически встречающаяся группа трехфазовых включений, в которых растворение минерала-узника происходит в диапазоне температур 210—200 °С, а полная гомогенизация наступает при 240—300 °С; б) группа двухфазовых включений с температурами гомогенизации 375—170 °С, являющаяся наиболее широко распространенной.

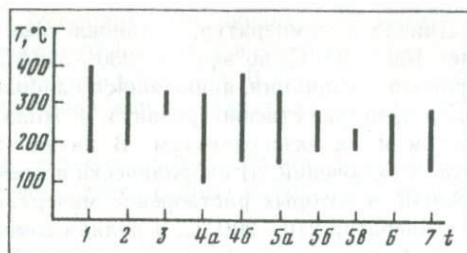
О составе минералообразующих растворов, сформировавших золото-пиритовый тип оруденения, к сожалению, известно немного. Судя по общему увеличению доли хлоридов натрия и калия в период образования высокотемпературных послейнтрузивных минеральных ассоциаций, можно уверенно говорить об общем возрастании доли щелочных металлов и галогена при отложении кварц-сульфидного парагенезиса. Газовая фаза растворов этого этапа минералообразования носила преимущественно азотно-углекислотный состав (см. табл. 3). В период же отложения золото-сереброносной гидрослюдисто-хлоритовой ассоциации содержание углекислоты было значительно меньше, но зато гидротермы в существенных количествах (до 10%) содержали кислые газы и окись углерода. Интересно отметить, что высокие температуры (до 330 °С) способствуют накоплению кислых летучих компонентов, но в то же время восстановительная обстановка стадии рудообразования обеспечивает присутствие окиси углерода. Вероятно, причиной существования этих газов являются высокие температуры растворов и отсутствие кислорода, необходимого для окисления СО в СО<sub>2</sub>.

Таким образом, процесс формирования оруденения золото-пиритового типа носит сложный многостадийный характер. Минералообразование доинтрузивного этапа характеризуется широким температурным диапазоном от 420 до 100 °С. Послейнтрузивный этап при высоких начальных температурах и в широком интервале температур кристаллизации минеральных парагенезисов отличается еще и высокими солевыми концентрациями первичных гидротерм (до 250 г/л).

По составу и последовательности образования минеральных ассоциаций и общей физико-химической направленности рудообразующего процесса месторождения золото-пиритового типа следует отнести к объектам с нетрадиционным режимом развития, для которых характерно усиление гидротермальной активности на завершающих стадиях формирования.

## 2. Золото-мышьяк-сурьмяная формация

По геологическому положению, характеру связи с интрузивным магматизмом, особенностям гидротермального метаморфизма вмещающих толщ, минералогии и последовательности образования минеральных ассоциаций золото-мышьяк-сурьмяное оруденение не типично для вулканических поясов. Для одного из таких месторождений, расположенного в зоне сочленения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса с терригенными образованиями Верхояно-Чукотских мезозонд, характерно многоэтапное формирова-



**Рис. 26.** Температурный режим формирования золото-мышьяк-сурьмяного месторождения

Ассоциации: 1 — касситерит-вольфрамит-шеелит-висмутиновая с золотом; 2 — арсенопирит-кварцевая; 3 — арсенопирит-пирит-кварцевая; 4а — галенит-сфалерит-кварцевая; 4б — халькопирит-мельниковитовая; 5а — золото-кварцевая; 5б — сульфоантимонит-кварцевая; 5в — мышьяк-каолинит-кварцевая; 6 — электрум-сульфоантимонит-кварцевая; 7 — кварц-антимонитовая

ние. При этом каждому этапу свойствен свой гидротермальный режим, особенности эволюции физико-химических параметров которого не позволяют считать его следствием развития единого гидротермального процесса. Ранний редкометалльный гидротермальный этап носит черты плутоногенного развития; минерализация позднего собственно золото-мышьяк-сурьмяного этапа носит сложный вулканогенно-плутоногенный характер. При внешней невыразительности черт, характерных для вулканогенных месторождений, этот тип оруденения несет признаки, бесспорно указывающие на его вулканогенно-плутоногенное происхождение. Как вулканогенный его характеризуют мелкозернистость руд, проявление ритмической зональности, развитие электрума в ассоциации с галенитом и сфалеритом и, что особенно важно, широкое распространение брекчий эксплзивного характера. Признаки плутоногенности отражены в приуроченности к терригенным образованиям и пространственной связи с гранитоидными интрузивными телами, широком проявлении редкометалльной минерализации, развитии антимонита и сложных сульфосолей, существенно золотом характере руд [162].

Физико-химические условия формирования золото-мышьяк-сурьмяного оруденения установлены по минеральным ассоциациям всех выделенных этапов и стадий формирования изученного месторождения (рис. 26).

Температурные интервалы, характеризующие отложение отдельных минералов, их ассоциаций и целые стадии рудообразования, определялись по температурам гомогенизации газовой-водных включений в кварце, находящемся в определенных возрастных взаимоотношениях с рудными минералами и их сообществами.

Исследование газовой-водных включений в метаморфогенном кварце показало, что минералообразующая среда в этот период представляла собой высокотемпературную гетерогенную систему, состоящую из водно-солевого раствора и жидкой углекислоты. На это указывает широкое развитие в кварце трехфазовых включений, в которых соотношение жидкой  $\text{CO}_2$  и водного раствора бывает самым разнообразным: наряду с включениями, где жидкая  $\text{CO}_2$  не установлена, встречаются такие, в которых она составляет от 60 до 90%. Концентрация солей в растворах достаточно высока и часто достигает насыщения. В отдельных включениях, там, где жидкая углекислота присутствовала в минимальных количествах, в полостях часто встречаются кристаллы-узники галита. Температуры гомогенизации

газово-жидких включений в метаморфогенном кварце составляют интервал от 320 до 140 °С. Вторичные включения по залеченным трещинам гомогенизируются в диапазоне 180—100 °С и ниже. По существенно углекислотным включениям и сингенетичным им гомогенным включениям водного раствора рассчитаны давления метаморфогенного кварцеобразования, составляющие 740—1100 атм. Истинная температура минералообразования с учетом высокой концентрации растворов и рассчитанных давлений на 50—60° выше температуры гомогенизации, т. е. верхний предел температур достигал 380 °С. Для системы с высокими солевыми концентрациями это область докритических температур.

Включения минералообразующей среды в минералах редкометалльных ассоциаций изучены менее полно, но полученные данные, несмотря на свою фрагментарность, дают достаточно объективные представления об условиях минералообразования в этот период. Минералы висмут-висмутин-кварцевой и вольфрамит-кварцевой ассоциации отлагались из растворов, насыщенных различными солями. Объем твердых хлоридов в ряде случаев занимал 40—50% объема полости включения. Интересно отметить, что во включениях часто присутствуют 2—3 минерала-узника, которые по своим оптическим характеристикам могут быть отнесены к галиту, сильвину и, возможно, другим легкорастворимым хлоридам калия и натрия. В ряде случаев при нагревании полного растворения твердых фаз не происходит даже при температуре выше 400 °С. По-видимому, растворы изначально были гетерогенными и содержали мельчайшие кристаллики хлоридов щелочных металлов.

Следует отметить, что в некоторых образцах при нагревании включений первой исчезает газовая фаза, а затем растворяется соль, в других же наоборот. Это связано с тем, что плотность среды минералообразования была непостоянной и в зависимости от того, по какой изохоре развивался процесс, имело место то или иное отмеченное явление (см. рис. 13). Если изохора быстро отходит от границы трехфазового сосуществования в координатах  $T$ — $P$  в область двухфазового, то одна из фаз (соль или газ) растворяется. Все зависит от того, в каком поле устойчивости двухфазовой системы будет находиться изохора, по которой развивается процесс гомогенизации. Минералообразование этого этапа в значительной своей части осуществляется в обстановке высокого углекислотного потенциала. Углекислота во включениях встречается в самых разнообразных количествах. Температурный интервал минералообразования составляет 380—180 °С.

Давления, при которых формировались эти минеральные ассоциации, рассчитанные по гомогенным, существенно углекислотным и газово-водным включениям, достигали 1410—1000 атм. Минимальные давления установлены по кварцу с висмутином (1000 атм), максимальные — по кварцу с вольфрамитом и золотом (1410—1310).

Образование арсенипит-кварцевой ассоциации происходило из более низкотемпературных растворов (335—200 °С). Включения с температурами гомогенизации 300 °С и выше гомогенизируются в газ и в жидкость при одних и тех же значениях температур, фиксируя состояние системы, при котором процессы растворения газа и испарения жидкости равновесны. Это может иметь место в том случае, если внешнее давление примерно соответствует упругости пара минералообразующей среды и температура гомогенизации включений отвечает температуре минералообразования.

Давления для насыщенной солями водной системы приближенно оценены по диаграмме, отражающей зависимость плотности растворов от температуры и давления [155]. Для растворов, содержащих около 20% хлоридов натрия и калия, при температурах 335—300 °С давление минералообразования (в данном случае упругость насыщенных паров) составляет 180—200 атм.

Продуктивным стадиям минералообразования свойственно отложение исключительно мелкозернистых и тонкозернистых агрегатов. Изучение включений проводилось в редко встречающихся сравнительно крупных зернах кварца.

Наиболее ранняя стадия минералообразования золото-мышьяк-сурьмяного этапа — арсенопирит-пирит-кварцевая — определена температурами 320—280 °С. Во включениях, содержащихся в кварце этой ассоциации, иногда встречаются кристаллики-узники хлоридов, занимающие при комнатной температуре не более 5% объема включения. Растворение узника при нагревании препаратов происходит обычно после растворения газовой фазы, что указывает на повышенную плотность растворов. Если принять концентрации солей в растворах этой стадии минералообразования близкими состоянию насыщения, то установленному температурному интервалу и наполнению включений (0,85) должны соответствовать давления от 640 до 170 атм.

Следующая галенит-сфалерит-кварцевая ассоциация, относящаяся уже к полисульфидно-карбонатно-кварцевой стадии, формировалась в нескольких условиях. Она характеризуется достаточно широким диапазоном температур гомогенизации включений (320—100 °С) и относительно повышенной углекислотностью растворов при средней солевой плотности гидротерм порядка 15%. Давления минералообразования, рассчитанные по гомогенным газовой-водным и углекислотным включениям, составляют 765—800 атм (для температур гомогенизации 270—260 °С).

Для кальцит-мельниковитовой ассоциации, сформированной в эту стадию, свойственны более высокие температуры (380—140 °С). Отложение карбонатно-гипсовой ассоциации, завершающее полисульфидную стадию, происходило из слабо минерализованных растворов при относительно низких температурах (200—110 °С).

Более поздняя золото-каолинит-кварцевая стадия начинается с образования золото-кварцевой ассоциации в интервале температур 320—140 °С. Характерно, что включения с высокой температурой гомогенизации (320—260 °С) содержат при комнатной температуре избыточную соль в виде твердой фазы. Снижение температуры растворов (менее 250 °С) ведет к уменьшению концентрации солей и увеличению содержания углекислоты. Это связано с тем, что растворимость солей в воде в углекислотной обстановке резко снижается (эффект высаливания). Однако иногда растворы содержали большое количество углекислоты и при сравнительно высокой солености. В такие периоды давления колебались в пределах 615—315 атм. Отложения сульфоантимонит-кварцевой ассоциации происходило в температурном интервале 280—180 °С, для образования собственно рудного парагенезиса характерен более узкий диапазон (220—180 °С). Формирование этих ассоциаций осуществлялось в обстановке относительно низкого давления (160—180 атм), которое в отдельные периоды поднималось до 430 атм (давления рассчитаны для включений с наполнением 0,85—0,87 и солевой

концентрацией 12%). Отложение золота, судя по взаимоотношению с другими минералами, происходило при 250—260 °С.

Завершающая золото-мышьяк-каолинит-кварцевую стадию мышьяк-каолинит-кварцевая ассоциация отлагалась при температурах 230—190 °С (по данным гомогенизации включений в кварце, непосредственно предшествующей выпадению самородного мышьяка) и давлениях 460—350 атм. В период образования этой ассоциации растворы имели очень высокие концентрации углекислоты.

Кристаллизация золота из растворов (с учетом его возможного межстадийного перераспределения) происходила, по-видимому, на протяжении всего рудообразующего этапа. При этом имела место сорбция золота вмещающими породами, связанная с активностью органического углерода и, вероятно, с осаждающим влиянием гидрослюдисто-глинистого материала пород. Причем этот процесс начался еще до того, как были достигнуты условия отложения золота в жильных образованиях. Максимум выделения золота в минеральной форме совпадает по времени с золото-мышьяк-каолинит-кварцевой стадией.

Электрум-сульфоантимонит-кварцевой стадии свойственны температуры 270—120 °С.

Заключительная кварц-антимонитовая стадия минералообразования начиналась при относительно высоких температурах (до 280 °С), а завершалась при 130 °С. Растворы этой стадии были также достаточно высокоминерализованными, о чем свидетельствует частое присутствие во включениях минералов-узников. Приближенный расчет давлений системы с концентрациями солей не менее 20% при указанных выше температурах гомогенизации и коэффициенте наполнения включений 0,85 дает значение 170 атм.

Таким образом, результаты изучения газово-жидких включений в минералах, дающие представление об изменении агрегатного состояния, химизма, температуры растворов, режима давлений, свидетельствуют об исключительно сложных физико-химических условиях рудообразующего процесса на месторождениях с золото-мышьяк-сурьмяным оруденением.

Брекчиевый характер руд, непостоянство температур и давлений даже в ходе образования одного какого-нибудь минерала может служить достаточным указанием на резко изменчивые условия рудоотложения. Сравнение этого месторождения с типичными вулканогенными месторождениями Северо-Востока по физико-химическим условиям формирования обнаруживает между ними различия по ряду существенных признаков: температуре минералообразования, режиму давлений, составу и концентрациям рудообразующих гидротермальных растворов.

Специфика оруденения золото-мышьяк-сурьмяного типа, проявляющаяся в структурно-морфологических особенностях рудных тел, текстурах, составе руд, характере минеральных ассоциаций, обусловлена его геологической позицией, особенностями вмещающей среды и физико-химическими условиями формирования. Каждому из выделенных этапов свойствен свой гидротермальный режим. Для редкометального этапа при общем его сравнительно высокотемпературном характере типичны гидротермы с исключительно высокими солевыми концентрациями, уменьшающимися только лишь в обстановке высокой углекислотности или же при охлаждении растворов и падении давлений в заключительные стадии этого этапа.

Продуктивный золото-мышьяк-сурьмяный этап характеризуется растворами качественно иного состава. Они менее солены (минералы-узники во включениях присутствуют редко), во включениях реже встречается углекислота в виде самостоятельной фазы, хотя при этом следует отметить достаточно высокие давления в системе (до 640 атм). Эти признаки более свойственны вулканогенному оруденению, хотя для типичных вулканогенных месторождений давления минералообразования обычно не превышают 300 атм, а средние концентрации растворов составляют 12—15%. Но есть и другие признаки, сближающие золото мышьяк-сурьмяное месторождение с золото-серебряными: мелкозернистость руд, текстурно-структурное подобие кварцевых агрегатов, образование минеральных ассоциаций с сульфосолями и электрумом.

### 3. Золото-медно-молибденовая формация

На Северо-Востоке СССР физико-химические условия формирования месторождений золото-медно-молибденовой формации наиболее полно изучены на примере одного из рудных узлов Центральной Чукотки. Своеобразное положение месторождений этого рудного узла на сочленении разновозрастных геоструктурных элементов, контролирующихся гетерогенным полифациальным интрузивным комплексом, предопределило как специфику его рудной минерализации (молибден, медь, золото, серебро), так и сложный физико-химический режим формирования.

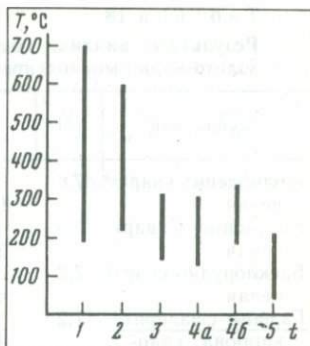
Физико-химические условия минералообразования на золото-медно-молибденовом месторождении выявлены по данным термобарогеохимического изучения молибденит-кварцевой, халькопирит-кварцевой, блекло-рудно-кварцевой, галенит-сфалерит-карбонат-кварцевой и гематит-кварцевой парагенетических ассоциаций (рис. 27). Главнейшие параметры процесса минералообразования изучены по включениям в кварце и кальците.

**Молибденит-кварцевая ассоциация.** Кварц этой ассоциации насыщен включениями минералообразующих растворов. Размер включений от 0,0л до 0,00л мм, причем чем меньше включение, тем более оно идиоморфно. Часто встречаются многофазовые включения, которые, как правило, состоят из жидкой (до 50%), газовой (25—30), а также одной или нескольких твердых фаз (20—55%). В ряде случаев вместо твердой фазы во включениях присутствует жидкая углекислота. Причем она образует тонкую, едва заметную кайму вокруг газового пузырька; иногда она доминирует, оставляя на долю водного раствора и газа не более 15—20% объема полости. Встречаются и существенно углекислотные включения. Основная масса включений двухфазовая газовой-водная с отношением газа и жидкости 1 : 2.

Температуры образования кварца этой ассоциации измерялись для всех выявленных типов включений. При этом установлено, что в большинстве из них растворение твердых фаз происходит до исчезновения газового пузырька в интервале температур от 210 до 290 °С. Полная гомогенизация осуществляется в очень широком температурном интервале от 210 до 700 °С. Часть включений (главным образом многофазовые), доля твердой фазы в которых превышает 60% объема полости, а также существенно газовые являются аномальными. Подобные включения не принимались в расчет при оценке температур минералообразования. В ряде случаев встречаются включения с невысокой температурой гомогенизации (до 150—160 °С), однако резко ксеноморфные очертания, большие размеры (до 0,1 мм) и приурочен-

Рис. 27. Температурный режим формирования золото-медно-молибденового месторождения

Ассоциации: 1 — кварц-молибденитовая; 2 — кварц-халькопиритовая; 3 — кварц-тетраэдритовая; 4 — кварц-карбонат-галенит-сфалеритовая; а — дозолотая; б — послезолотая генерация кварца; 5 — кварц-гематитовая



ность к участкам нарушений в зерне позволяют отнести их к группе эпигенетических.

По сингенетичным существенно углекислотным и газовой-водным включениям рассчитано давление минералообразования. Принимая во внимание, что в кварце этой ассоциации присутствуют многофазовые включения с температурой гомогенизации до 650—700 °С, давления для этого периода можно оценить в 1000 атм и выше (табл. 17).

О составе минералообразующих растворов периода формирования молибденит-кварцевой ассоциации можно судить по результатам анализа водных вытяжек (табл. 18; рис. 28). Из таблицы видно, что молибденит-кварцевая минеральная ассоциация формировалась в растворах существенно хлоридного состава.

Обращает на себя внимание очень высокая общая минерализация растворов. При такой минерализации концентрации исходных растворов при установленном содержании включенной воды в этом кварце достигают неправдоподобно высоких значений: почти 3 кг на 1 л раствора (табл. 19).

Невероятность такой солености растворов наводит на мысль о геотерогенности исходных гидротерм. По-видимому, образование молибденит-кварцевой ассоциации происходило из растворов, содержащих тонкую взвесь легкорастворимых хлоридов натрия и калия (галита, сильвина, карналита).

Преобладающей составной частью газовой фазы растворов несомненно является углекислота, концентрации которой часто настолько велики, что она образует самостоятельную жидкую фазу. Исходя из общих закономерностей поведения газовых компонентов в высокотемпературных растворах, следует ожидать повышенных концентраций кислых газов.

**Халькопирит-кварцевая ассоциация.** В кварце этой ассоциации включения по внешнему облику (составу, количеству и отношению фаз) и особенностям распределения подобны включениям минералообразующих растворов в кварце описанной выше ассоциации с молибденитом. Пожалуй, наиболее значительным отличием условий образования этих ассоциаций является сравнительно высокая насыщенность углекислотой растворов в период формирования халькопирит-кварцевой ассоциации.

Т а б л и ц а 17

Давления минералообразования при формировании молибденит-кварцевой ассоциации золото-медно-молибденового месторождения

Плотность CO <sub>2</sub> , г/см <sup>3</sup>	Температура гомогенизации CO <sub>2</sub> , °С	Температура гомогенизации газово-водного включения, °С	Давление во включениях, атм
0,50	31,23	240	455
0,59	30,1	265	540
0,59	30,1	300	730
0,60	29,9	320	800

Таблица 18

Результаты анализа водных вытяжек из кварца различных ассоциаций золото-медно-молибденового месторождения

Ассоциация	pH	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	∑ кат
Молибденит-кварцевая	7,6	2,440 65,95	1,260 34,05	0	0	3,700 100
Халькопирит-кварцевая	7,5	0,351 32,47	0,161 14,89	0,42 45,40	0,149 7,24	1,081 100
Блеклорудно-кварцевая	7,2	0,57 42,54	0,119 9,10	0,29 22,85	0,33 22,21	1,309 100
Галенит-сфалерит-карбонат-кварцевая	7,2	0,23 42,28	0,06 11,03	0,167 30,70	0,067 15,99	0,544 100
Гематит-кварцевая	8,0	0,015 4,95	0,018 5,94	0,019 62,70	0,06 26,40	0,303 100

Примечание. Первая строка — мг/экв; вторая — % (мг-экв). Выделена продуктивная

Многофазовые включения содержат один или несколько кристалликов хлоридов калия и натрия. При их перекристаллизации обычно обособляется не более двух. В. С. Шаповаловым [206] во включениях в кварце этой ассоциации установлен нерастворимый слюдоподобный красный минерал. Многофазовые включения преимущественно идиоморфных очертаний. Среди основной массы включений размером 0,00n мм иногда встречаются достаточно крупные: до 0,02 мм с твердой фазой, занимающей до 30—35% объема полости (значительно меньше, чем в кварце молибденит-кварцевой ассоциации).

Существенно углекислотные включения встречаются редко, причем они образуют обособленные зоны в зернах кварца. Во включениях с повышенным содержанием углекислоты твердая фаза отсутствует. Среди двухфазовых газовой-водных включений резко преобладают включения с высокой газовой составляющей: до 50% и выше (рис. 29).

Общий температурный интервал гомогенизации включений для кварца халькопирит-кварцевой ассоциации составляет 220—600 °С. Максимальные температуры характерны для многофазовых включений (450—600 °С). Следует отметить интересную особенность кварца этой ассоциации: твердая

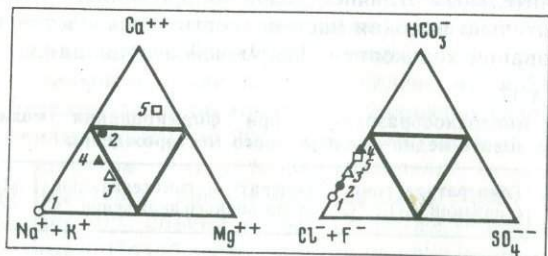


Рис. 28. Состав гидротермальных растворов по водным вытяжкам из минералов месторождения золото-медно-молибденового типа по стадиям

1 — молибденит-кварцевая, кварц; 2 — халькопирит-кварцевая, кварц; 3 — блеклорудно-кварцевая, кварц; 4 — галенит-сфалерит-кварцевая, кварц; 5 — гематит-кварцевая, кварц

HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	∑ ан	Общая минерализация	Ошибка анализа, %
0,360 11,39	0	2,78 87,97	0,02 0,64	3,160 100	6,860	3,7
0,174 16,89	0	0,852 82,81	0,003 0,30	1,029 100	2,11	2,46
0,306 25,29	0	0,89 73,55	0,014 1,016	1,21 100	2,519	4,0
0,220 37,29	0	0,354 60,00	0,016 2,71	0,590 100	1,134	4,05
0,083 34,87	0	0,130 54,63	0,025 10,50	0,238 100	0,541	12,01

стадия ассоциации.

фаза в большинстве включений растворяется в относительно узком температурном интервале 300—350 °С. Полная гомогенизация включений наступает как в жидкую, так и в газовую фазу.

Кварц, содержащий двухфазовые газовой-водные включения, характеризует завершающий период формирования кварц-халькопиритовой ассоциации. Температуры гомогенизации включений 220—375 °С.

Рассчитаны давления минералообразования. Температуры гомогенизации двух включений с углекислотой 29,6 и 30,1 °С. Плотность углекислоты в них, по данным таблиц Е. Амага, 0,61 и 0,59. Температуры гомогенизации сингенетичных им газовой-водных включений равны соответственно 310 и 280 °С. С учетом этих данных рассчитанные минимальные давления составляют соответственно 810 и 680 атм. Так же как и для ранней ассоциации, эти значения не предельны.

Состав гидротермальных растворов этого этапа минералообразования хлоридно-гидрокарбонатный. Среди катионов резко преобладают калий и натрий. Концентрация исходных растворов с учетом общей минерализации водных вытяжек из 100 г образца и количества включенной воды в нем равна 186 г/л. Судя по присутствию во включениях минералов-узников, концентрация солей в растворах в отдельные моменты достигала 260—300 г/л.

В составе газов и во включениях в кварце предыдущей ассоциации преобладают углекислота и группа кислых газов.

Таблица 19

Концентрации гидротермальных растворов, сформировавших минеральные ассоциации золото-медно-молибденового месторождения

Минеральная ассоциация	Общая минерализация, мг/л	Содержание воды, в %	Концентрация исходных гидротерм, г/л
Молибденит-кварцевая	820	0,28	2933 (?!)
Халькопирит-кварцевая	142	0,76	186
Блеклорудно-кварцевая	106	0,51	208
Галенит-сфалерит-карбонат-кварцевая	30	0,40	74
Гематит-кварцевая	36	0,57	66



**Рис. 29.** Существенно газовое включение в кварце месторождения золото-медно-молибденового типа

**Блеклорудно-кварцевая ассоциация.** К периоду формирования этой минеральной ассоциации физико-химические условия минералообразования значительно изменились. Включения в кварце этой ассоциации преимущественно газово-водные с непостоянным соотношением жидкой и газовой фаз (от 1 : 3 до 3 : 1). Идиоморфные включения встречаются сравнительно редко и только среди высокотемпературных. Общий температурный интервал гомогенизации включений в этом кварце от 140 до 300 °С. Гомогенизация включений, как правило, происходит в жидкую фазу.

Кальцит и доломит, входящие в состав этой ассоциации, более низкотемпературны. Включения в кальците гомогенизируются в диапазоне температур 130—180 °С. В кальците встречаются и более низкотемпературные включения, но, судя по их облику и положению, они носят наложенный характер. Доломит, по данным В. С. Шаповалова [206], содержит включения, гомогенизирующиеся при 95—110 °С.

Минералообразующие растворы стадии формирования кварц-блеклорудной ассоциации характеризуются сульфидно-гидрокарбонатно-хлоридным

составом. Среди катионов резко повышена доля щелочноземельных элементов. Следует отметить повышенные содержания в растворах фтор-ионов. Не исключено, что в составе жильных минералов этой ассоциации может присутствовать флюорит, пока еще не отмеченный на месторождении. Концентрации минералообразующих растворов, сформировавших блекло-рудно-кварцевую ассоциацию, достигали 210 г/л.

**Галенит-сфалерит-карбонат-кварцевая ассоциация.** В ассоциации в первом приближении можно выделить кварц двух генераций: образование первой мелкозернистой генерации завершает собственно рудоотложение; вторая — крупнозернистая, часто гребенчатая — является явно послезолотой.

В кварце первой генерации газово-водные включения очень мелкие и встречаются редко. Температуры консервации этих включений, установленные по соотношению фаз, не менее 300 °С. В кальците, находящемся в ассоциации с этим кварцем, по ромбоэдрическим газово-водным включениям определены температуры от 140 до 260 °С [206]. Отложение золота в первом приближении может быть охарактеризовано температурным интервалом 300—260 °С.

Кварц второй послезолотой ассоциации содержит большое количество разнообразных по форме и размерам включений. Часто встречаются зерна кварца с зональным распределением включений. Такие зерна характеризуются понижением температур гомогенизации включений от 285—320 до 160—180 °С. Между тем в отдельных образцах кварца этой ассоциации на общем фоне снижения имеют место всплески температур минералообразования на промежуточных этапах кристаллизации 320—220—280—190 °С. Такое изменение температуры может быть вызвано различными причинами: например, адиабатическим расширением растворов в результате тектонической активизации в пределах рудного поля.

Состав растворов, установленный по кварцу послезолотой ассоциации, гидрокарбонатно-хлоридный. Концентрации гидротермальных растворов, выявленные по данным общей минерализации водных вытяжек из 100 г образца и количества воды в нем, составляют 75 г/л.

**Гематит-кварцевая ассоциация.** Кварц этой ассоциации содержит большое количество газово-водных и существенно водных включений. Интервал гомогенизации газово-водных включений достаточно широк (50—210 °С). При этом отчетливо выделяются относительно высокотемпературная группа включений (150—210 °С) и низкотемпературная (50—140 °С).

Данные анализа водных вытяжек позволяют отнести минералообразующие растворы к типу хлоридно-гидрокарбонатных. Обращает на себя внимание высокое содержание фтор-иона в растворах (см. табл. 18). Концентрации исходных минералообразующих растворов, рассчитанные тем же методом, что и ранее, невысоки и составляют 65 г/л.

Таким образом, месторождения с золото-медно-молибденовым оруденением характеризуются чрезвычайно сложной, многостадийной историей формирования. Жильные тела месторождения образованы в очень широком температурном диапазоне от 650 до 50 °С при давлениях до 1000 атм. Кристаллизация золота происходила при 300—260 °С. Нижний предел давлений не установлен, однако можно уверенно говорить о 10—15 атм для кварц-гематитовой стадии минералообразования. Минерализация растворов также непостоянна. Наиболее высокие концентрации свойственны

растворам ранней кварц-молибденитовой ассоциации. Многофазовый характер включений и температуры растворения минералов-узников указывают на их периодическое расслоение. Растворы продуктивной и завершающей стадий формирования менее концентрированы, что видно по изменению фазового состава включений по сравнению с составом включений в раннем кварце, по результатам анализа водных вытяжек и по данным расчета концентраций исходных растворов.

#### 4. Золотая малосульфидная формация

Изученное месторождение золотой малосульфидной формации характеризует золотое оруденение зоны обрамления Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Жильные тела месторождения представлены следующими минеральными ассоциациями: метаморфогенного кварца, арсениpirit-кварцевой, сульфидно-кварцевой, кальцит-кварцевой. Существенно кварцевый состав руд, их малосульфидный характер, однообразный и устойчивый облик минеральных ассоциаций на значительных интервалах их распространения сближают его с типичными плутогенными золоторудными месторождениями других регионов.

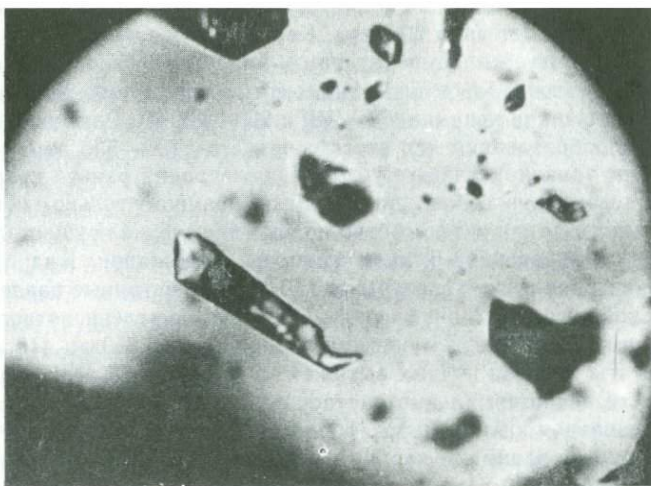
О физико-химических особенностях минералообразующей среды на месторождении можно получить достаточно объективное представление уже на основании изучения только морфогенетических особенностей газовой-водных включений в кварце и кальците рудных тел месторождения.

Пожалуй, наиболее яркой особенностью гидротермальных растворов изученного золотого месторождения является их чрезвычайно высокая насыщенность углекислотой. В минералах практически всех ассоциаций, за исключением поздней кварц-карбонатной, во включениях при комнатных температурах в тех или иных количествах встречается свободная жидкая углекислота (рис. 30). Содержания  $\text{CO}_2$  не постоянны: от 5—10 до 85—95% объема включения, но встречается она повсеместно. В большинстве случаев плотность жидкой углекислоты во включениях, судя по температурам их частичной гомогенизации, составляет 0,50—0,65 г/см<sup>3</sup>. Вместе с тем встречаются включения, в которых плотность жидкой  $\text{CO}_2$  намного выше и достигает 0,75 г/см<sup>3</sup>.

Для кварца и кальцита всех стадий рудообразования в большинстве своем характерны очень мелкие газовой-водные и углекислотно-водные включения. Морфология их самая разнообразная. Высокотемпературные включения отличаются более совершенным идиоморфизмом. Встречается кварц, пересыщенный мельчайшими глобулярными, червеобразными включениями существенно водного состава. Такие включения характерны для кварца метаколлоидного происхождения и соответствуют периоду кристаллизации гелей. Метаколлоидный кварц образуется в продуктивный этап формирования рудных тел месторождения.

По серии образцов кварца с золотом, отобранного в пределах центрального участка на вертикальном интервале в 200 м, не установлено каких-либо изменений в характере распределения включений, их агрегатном состоянии, морфологических особенностях. Эти факты свидетельствуют о достаточно устойчивом режиме минералообразования по крайней мере на этапе отложения кварца с рудными минералами и золотом.

Температурные условия кристаллизации допродуктивного метаморфоген-



**Рис. 30.** Газово-водные и углекислотные включения в кварце существенно золотого месторождения

ного кварца изучены по образцам, отобранным с поверхности в пределах северо-западного и центрального участков месторождения. Основное отличие допродуктивного кварца от золотоносного заключается прежде всего в агрегатном состоянии гидротерм, их сформировавших. В продуктивном метаморфогенном кварце присутствуют как углекислотно-, так и газОВО-водные включения, часто с минералами-узниками, представленными легко-растворимыми хлоридами натрия и калия. Продуктивный кварц содержит включения растворов только углекислотно-водного характера с невысокими концентрациями солей. Другое отличие связано с размером включений. В метаморфогенном кварце включения намного крупнее, чем в кварце рудного этапа. По агрегатному состоянию и температурам гомогенизации в метаморфогенном кварце можно выделить три группы включений: 340—260, 220—180 и 140—80 °С. Первые две группы включений (первичные и мнимовторичные) характеризуют минералообразующие растворы метаморфогенного этапа; последняя — результат проявления наложенных процессов.

Следует отметить, что при образовании метаморфогенного кварца состав растворов не оставался постоянным. Минералообразующие растворы в целом носили гетерогенный характер, что видно по фазовому составу включений. В одном кристаллическом зерне встречаются как включения с углекислотой (и даже существенно углекислотные), так и газОВО-водные с твердыми фазами. Причем концентрации солей во включениях, не содержащих жидкой  $\text{CO}_2$ , намного превышают максимальную растворимость  $\text{NaCl}$  в воде при комнатных температурах (265 г/л). Для этапа формирования метаморфогенного кварца по сингенетичным водным и углекислотным включениям рассчитаны давления (111—750 атм).

Условия образования ранней продуктивной кварц-арсенипиритовой ассоциации изучены по кварцу, отобранному с поверхности центрального и северо-западного участков, а также с горизонта 650 м. В большинстве включений присутствует жидкая углекислота. Минералообразование этой ассоциации, как показывают данные по температурам гомогенизации включе-

ний, происходило в диапазоне 300—180 °С. При этом давление в гидротермальной системе достигало 600 атм. Кварц этой ассоциации на горизонте 650 м характеризуется температурами минералообразования от 300 до 200 °С. Здесь можно выделить два оптимальных температурных интервала кристаллизации кварца: 300—240 и 220—200 °С. Рассчитанные давления минералообразования для этого горизонта 1100—500 атм.

На северо-западном участке условия образования ранней кварц-арсенипиритовой ассоциации изучены по кварцу, отобранному только с поверхности. Полная гомогенизация углекислотно-водных включений осуществляется при 220—180 °С. Для вторичных включений, не содержащих жидкой углекислоты, зафиксированы температуры до 140 °С. Рассчитанные давления в гидротермальной системе по включениям существенно углекислотного и сингенетичного им газОВО-ВОДНОГО состава изменялись от 550 до 440 атм.

Результаты анализа водных вытяжек из кварца этой ассоциации позволяют отнести гидротермальные растворы ранней продуктивной стадии минералообразования к типу гидрокарбонатно-хлоридных. Среди катионов ведущее положение занимают кальций и натрий. Концентрации солей в растворах невысоки: 21,00 г/л.

Продуктивная арсенипирит-галенит-сфалерит-кварцевая ассоциация изучена на северо-западном и центральном участках месторождения. Температурные условия ее образования на всех участках достаточно устойчивы и охватывают интервал от 320 до 160 °С. При этом основное минералообразование проходило в трех температурных диапазонах: 320—260, 220—180 и 180—160 °С. Отложение золота связано со второй температурной волной.

Наиболее высокие давления минералообразования зафиксированы по включениям в кварце продуктивной ассоциации, отобранном с поверхности в пределах северо-западного участка: 1100—750 атм. На горизонте 885 м (примерно на 100 м ниже) давления значительно меньше (650 атм). Вероятно, это нижняя граница давления в период продуктивного минералообразования. На центральном участке на всех изученных горизонтах (750, 700 и 650 м) интервал рассчитанных давлений для стадии образования кварца продуктивной ассоциации составляет 780—650 атм.

Состав гидротермальных растворов этого этапа минералообразования также гидрокарбонатно-хлоридный. Среди катионов в отличие от растворов стадии ранней ассоциации преобладают натрий и калий. На отдельных участках была достаточно заметной роль сульфат-иона и кальция.

Солевые концентрации гидротермальных растворов на различных участках рудного поля были неодинаковы, хотя в целом гидротермы малосолены. Расчеты показывают, что минерализация растворов меняется от 12,30 до 30,30 г/л. Для сравнения можно отметить, что соленость гидротерм вулканогенных месторождений составляет в среднем 120—150 г/л, а на большинстве золото-редкометалльных месторождений превышает 300 г/л. Однако роль углекислоты в рудообразующем процессе во всех вулканогенных и золото-редкометалльных месторождениях невыразительна.

Температурные условия образования послепродуктивной кварц-карбонатной ассоциации изучены по кварцу рудных тел северо-западного участка месторождения и кальциту жильных тел центрального участка. Поздний кварц на северо-западном участке образует маломощные просечки в продуктивном кварце и содержит газОВО-ВОДНЫЕ включения, гомогенизирующиеся при температурах 160—130 °С. Температурный интервал кристаллиза-

ции кальцита в рудных телах центрального участка более широк — от 230 до 80 °С. При этом распределение температур в пространстве носит достаточно сложный характер. Так, кальцит одних рудных зон горизонта 750 м содержит включения, по которым зафиксированы температуры 200—180 °С. Кальцит других рудных зон этого же горизонта характеризуется включениями с температурой всего лишь 90—80 °С. Это же характерно и для кальцита горизонта 700 м, которому свойственны два температурных интервала образования 230—210 и 140—110 °С. Такое распределение температур скорее характеризует кальцит разных генераций. Одной генерации соответствует диапазон 230—110 °С, другой 90—80 °С. О положении первой генерации кальцита в общей схеме минералообразования сказать что-либо определенное трудно. Возможно, она отвечает конечным фазам стадии образования метаморфогенного кварца. Поздняя генерация кальцита явно последняя (послезолотая).

В пределах рудного поля месторождения часто встречаются дайки спесартитов, включающих многочисленные обломки молочно-белого крупнокристаллического кварца. Изучение этого кварца показало, что основная масса наиболее крупных включений в нем вскрыта под влиянием термического воздействия внедрявшегося магматического расплава. Сохранились лишь самые мелкие включения. По агрегатному состоянию это углекислотноводные и существенно углекислотные включения, аналогичные включениям в кварце ранней ассоциации продуктивной стадии. Незначительные размеры препятствуют выявлению температур их гомогенизации.

Таким образом, формирование одного из месторождений золотой малосульфидной формации осуществлялось из углекислотноводных гидротермальных растворов в среднетемпературных условиях от 300 до 200 °С при давлениях 440—1100 атм. Состав минералообразующих растворов для всех стадий формирования месторождения гидрокарбонатно-хлоридный. Среди катионов преобладает натрий. В отдельные периоды возрастает роль сульфат-иона, калия и кальция. По концентрациям растворы могут быть отнесены к слабосоленым.

По мелкозернистому кварцу продуктивной ассоциации можно рассчитать вертикальный температурный градиент. При этом следует исходить из того, что для рудных тел центрального участка (горизонт 650 м) зафиксированы температуры 320—360 и 240—200 °С, а для горизонта современной поверхности 300—240 и 200—180 °С. Разница в температурах, отнесенная к вертикальному интервалу, дает температурный градиент 8—10° на 100 м. Невысокий температурный градиент является благоприятным признаком распространения оруденения на глубины, большие разведанных.

По агрегатному состоянию газово-водных включений в минералах изученного месторождения представляется возможным отличать ранний метаморфогенный кварц от кварца рудного этапа. В метаморфогенном кварце есть включения как углекислотно-, так и газово-водные с твердой фазой NaCl и (или) KCl; в продуктивном кварце включения с твердой фазой отсутствуют.

Для существенно золотых месторождений связь с интрузивным магматизмом проблематична. Однако условия их формирования, сходные с условиями формирования золото-редкометалльных месторождений, от которых они отличаются в основном низкими физико-химическими параметрами, позволяют говорить о существовании подобной связи, несмотря на пространственную разобщенность месторождений и интрузивных тел.

## § 4. ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЕ РУДНЫЕ ФОРМАЦИИ

Месторождения, отнесенные к этой группе рудных формаций, представляют собой объекты с крайними типами физико-химического режима развития: от сравнительно низкотемпературных с устойчиво эволюционирующими параметрами минералообразования (сурьмяно-ртутные) до исключительно высокотемпературных с пульсационно изменяющимися физическими и химическими свойствами гидротерм (золото-редкометалльные). Контрастность условий формирования подобных месторождений находит отражение во многих их внешних признаках: структурном положении, составе минеральных ассоциаций и текстурных особенностях руд, золото-серебряных отношениях и пр.

### 1. Золото-редкометалльная формация

Как уже отмечалось, формирование золото-редкометалльных месторождений зон обрамления Охотско-Чукотского вулканогенного пояса генетически связано со становлением гранитоидных интрузий позднемелового возраста.

Физико-химические условия формирования месторождений этой формации к настоящему времени изучены пока еще недостаточно. Это объясняется прежде всего крайне слабой разведанностью золото-редкометалльных месторождений. Большая часть полученной информации касается температурных условий их формирования. Данные по химизму минералообразования, давлениям в системах и другие крайне фрагментарны и не дают четкого представления о специфике условий формирования месторождений.

Методами термобарогеохимии изучены месторождения золото-тетрадимит-висмутитового и золото-кобальтинового типа.

**а) Золото-тетрадимит-висмутитовый тип.** Золоторудная минерализация одного из рудопроявлений сосредоточена в кварцевых и арсенопирит-кварцевых жилах, приуроченных к осадочным породам, дайкам и штокам гранодиорит-порфиров и зонам пиритизации и окварцевания в песчано-сланцевых породах. В дайках оруденение представляет собой систему альбит-анкерит-кварцевых жил лестничного типа, в штоках — сеть прожилков с вкрапленностью арсенопирита, пирита, иногда видимого золота. Изучены температурные условия рудоносного этапа формирования рудопроявления.

В кварце с золотосодержащим арсенопиритом и теллур-висмутитовой минерализацией установлено большое количество первичных идиоморфных газово-жидких включений. Они характеризуются большими колебаниями в соотношении газовой и жидкой фаз (от 1 : 4 до 4 : 1) и гомогенизируются при температурах 405—390 °С. Встречаются и существенно газовые включения с объемом газовой фазы до 80%. Гомогенизация включений всех перечисленных типов происходит и в газ, и в жидкость в достаточно узком температурном интервале 390—380 °С. Существенным развитием характеризуется также группа мнимовторичных включений с температурой 290—270 °С. Отложение основной массы золота, судя по взаимоотношениям минералов в жилах, происходило в конечные фазы рудного этапа при температурах 290—270 °С.

Другое рудопроявление золото-висмутитового типа расположено в интенсивно метаморфизованных осадочных породах. Метаморфизм пород связан с внедрением массива гранитов, прорванного дайками и штоками гранит-порфиров, аплитов, гранодиоритов и жилами пегматитов.

Методами термометрии изучен кварц из жил кварц-висмутовой с золотом ассоциации. Кварц характеризуется присутствием первичных и мнимовторичных газовой-жидких включений нескольких температурных групп. Включения «сухих газов» образуют небольшие облачные скопления в пределах кварцевого зерна. Встречается большая группа первичных включений с соотношением газовой и жидкой фаз от 1 : 4 до 1 : 1. Включения этой группы гомогенизируются при температурах 410—340 °С. Однако большая часть этих включений гомогенизируется в диапазоне температур 380—350 °С.

Разнообразные по форме мнимовторичные включения пользуются крайне неравномерным распределением. Измеренные по ним температуры попадают в интервал 300—200 °С. Этот интервал, по-видимому, отвечает моменту отложения золота, кристаллизация которого происходила в заключительные моменты образования продуктивной ассоциации.

Изучено еще одно золото-висмутовое рудопроявление, которое сформировано в две стадии — допродуктивную кварц-турмалин-хлоритовую и продуктивную кварц-арсенопирит-глаукоботовую с пиритом, теллуридами и самородным золотом.

Кварц продуктивной ассоциации содержит большое количество мелких обломков кристаллов турмалина и хлорита. На более раннее происхождение этих обломков указывают и их взаимоотношения с газовой-жидкими включениями в этом кварце. Включения как бы обтекают, обволакивают обломки кристаллов турмалина и хлорита.

В кварце присутствуют включения как газовой-жидкие, так и существенно газовой, в которых на долю газовой фазы приходится от 75 до 90% объема включений. Гомогенизация включений второго типа осуществляется в газ в очень широком интервале температур (от 650 до 340 °С).

В продуктивном кварце наиболее широко распространены газовой-жидкие включения с соотношением фаз от 1 : 3 до 1 : 1. Гомогенизация их осуществляется в жидкую фазу в диапазоне температур 545—340 °С. Наиболее интересным типом включений в нем являются многофазовые. Твердая фаза представлена галитом, сильвином, а также труднорастворимым слюдopodobным минералом. По морфологии включения, как правило, идиоморфны. Растворение твердых фаз происходит в интервале температур 395—200 °С. Полная гомогенизация наступает при 460—300 °С. В отдельных включениях гомогенизация не наступает даже при температурах свыше 700 °С; полного растворения твердых фаз не происходит.

Принимая во внимание, что золото представляет собой конечный продукт рудообразующей деятельности растворов, температура его отложения, вероятно, была ниже 300 °С.

**б) Золото-кобальтиновый тип.** Месторождение этого типа приурочено к алевролитам, аргиллизитам и песчаникам нижнемелового возраста, прорванными гранитоидами, с которыми генетически связывается оруденение.

Месторождение сформировано в несколько стадий. В дорудную стадию образованы жилы и прожилки друзового и крупнокристаллического кварца с хлоритовыми оторочками. В это же время протекал процесс турмалинизации вмещающих пород с образованием турмалиновых и кварцевых с арсенопиритом и леллингином прожилков. Во вторую стадию происходило отложение совместно с кварцем основного количества сульфидов с минералами кобальта.



Рис. 31. Многофазовое включение в кварце месторождения золото-кобальтинового типа

Условия формирования жильных тел месторождения выявлены на основании изучения особенностей микровключений минералообразующей среды в кварце допродуктивной и продуктивной ассоциаций. Кварц допродуктивной стадии минералообразования находится в тесном срастании с турмалином и содержит большое количество газо-жидких включений, часто многофазовых, различающихся по агрегатному состоянию и наполнению (рис. 31).

Многофазовые включения в отдельных случаях содержат до пяти минералов-узников. В таких включениях на долю жидкости и газа приходится не более 20% объема полости включений. Судя по оптическим свойствам и особенностям растворения, наиболее крупные из минералов-узников представлены галитом, сильвином, слюдоподобным и другими неопределенного состава минералами. Растворение кристалликов-узников наступает при температуре 585—300 °С. Полная гомогенизация происходит при 740—800 °С, но нередко она не наступает вообще. В таких случаях во включениях газовая фаза растворяется задолго до точки гомогенизации включения, однако растворения минералов-узников не происходит. Не исключено, что это результат первоначально гетерогенного состояния минералообразующих растворов: минералы-узники захвачены в полость включения в период кристаллизации минерала-хозяина.

Вторая группа микровключений содержит по одному минералу-узнику. Такие включения встречаются достаточно часто и равномерно распределены в кварце. Концентрации растворов в таких включениях не одинаковы, о чем свидетельствует широкий диапазон их растворения (от 230 до 470 °С). Полная гомогенизация включений протекает в широком температурном диапазоне. Третья группа микровключений распространена наиболее широко, это двухфазовые включения, гомогенизация которых происходит в интервале температур 280—210 °С.

Таким образом, допродуктивная кварц-турмалиновая ассоциация образована из пересыщенных солями натрия и калия растворов в широком диапазоне температур (от 800 до 210 °С). Очень высокие температуры гомо-

генизации и обилие минералов-узников свидетельствуют о значительных давлениях в гидротермальной системе.

Следует указать, что максимальные температуры гомогенизации включений (до 800 °С) не могут считаться температурами минералообразования, поскольку при таких температурах в присутствии водного флюида вмещающие породы должны плавиться. Такие температуры, вероятно, зафиксированы по аномальным включениям. Верхний предел температур минералообразования, по-видимому, не превышает 600 °С.

Продуктивный кварц ксеноморфный серовато-белого цвета. По характеру микровключений, размерам морфологии, агрегатному состоянию и характеру распределения обнаруживает много общего с допродуктивным кварцем. Минералы висмута и кобальта, а также золото ассоциируют с длиннопризматическим мелкозернистым арсенопиритом.

Многофазовые включения в продуктивном кварце нередко содержат нерастворимый рудный минерал черного цвета. Растворение твердых солевых фаз происходит в интервале 550—495 °С; а гомогенизация большинства включений этой группы — в интервале 700—610 °С. В некоторых включениях кристаллики соли не растворяются даже при температурах выше 720 °С.

Группа газовой-жидких включений, где в качестве третьей фазы присутствует один лишь галит, гомогенизируется в диапазоне температур 540—340 °С. Растворение минерала-узника происходит при 530—420 °С.

Наиболее широким распространением пользуются в кварце продуктивной стадии двухфазовые газовой-жидкие включения. Измеренные по ним температуры гомогенизации охватывают интервал 270—320 °С. Рудные минералы и золото в основной своей массе связаны с кварцем, насыщенным двухфазовыми газовой-жидкими включениями, и поэтому отложение золота, вероятно, происходило при 270—220 °С.

Таким образом, термометрия месторождений золото-редкометалльной формации показывает, что формирование их происходило в очень широком температурном диапазоне от 600 и выше 200 °С. Минералообразование, как правило, начиналось из высококонцентрированных гидротермальных растворов, реликты которых в виде многофазовых включений сложного солевого состава фиксируются как в раннем допродуктивном кварце, так и в золотоносном. Растворение минералов-узников во многофазовых включениях происходит в широком диапазоне температур (от 585 до 200 °С), что свидетельствует не только о значительных концентрациях гидротерм, но и о высоких давлениях и вместе с тем о непостоянстве этих параметров. Не исключено, что исходные гидротермальные растворы часто были гетерогенными, о чем свидетельствуют не растворяющиеся полностью минералы-узники хлоридов. Отложение золота завершало процесс рудообразования на месторождениях и происходило в интервале температур 300—320 °С. Высокая степень раскристаллизации руд, текстурно-структурные особенности жил, характер распределения в минералах газовой-водных включений, их агрегатное состояние позволяют прийти к выводу, что золото-редкометалльные месторождения являются образованиями, сформированными в зонах с устойчивым температурным режимом.

## 2. Сурьмяно-ртутная формация

Одно из типичных сурьмяно-ртутных золотосодержащих месторождений вулканогенного пояса приурочено к гидротермально измененным липаритам.

Изучены особенности проявления гидротермальной деятельности как при формировании вмещающих пород, так и рудных тел месторождения по включениям в минералах. По агрегатному состоянию все включения газовой-жидкие или же существенно жидкие с достаточно высоким наполнением, не менее 70%. Размер их обычно 0,008—0,01 мм, редко больше (до 0,04—0,05 мм). Отсутствие во включениях кристаллической фазы свидетельствует о сравнительно низкой концентрации растворов, принимавших участие в минералообразовании. Во вмещающих породах в новообразованном кварце, развитом по трещинам порфириновых выделений одноименного минерала, присутствует большое количество газовой-жидких включений. Эти включения отвечают проявлению дорудной стадии регионального окварцевания пород и температура их гомогенизации (150—200 °С) характеризует условия гидротермального метаморфизма.

К началу отложения продуктивных ассоциаций гидротермальная деятельность на месторождении резко усиливается. В более значительных масштабах происходит минералообразование. Вновь поступающие растворы характеризуются более высокими температурами. Как показывают результаты изучения включений, начало формирования зон с продуктивным кварцем приходится на интервал температур 250—210 °С, конец — на 130—120 °С. Оптимальные условия кварцеобразования на месторождении, судя по наиболее часто встречающейся группе мнимовторичных включений, соответствуют температурам 170—150 °С. Осаждение из растворов киновари происходило при более высоких температурах, что видно по результатам гомогенизации включений в киновари (180—200 °С). Вероятно, значения температур гомогенизации включений в киновари близки температурам рудоотложения, поскольку при температуре свыше 237 °С происходит термическая диссоциация этого минерала.

Антимонит, часто встречающийся на месторождении вместе с золотом и отложившийся из растворов несколько ранее киновари, вероятно, отложился из растворов при 160—180 °С. Появление более поздних горячих порций растворов при формировании продуктивных ассоциаций, по-видимому, связано с активизацией магматической деятельности на поздних этапах формирования месторождения, на что указывает, помимо более высоких температур минералообразования, развитие гранитоидных даек и тел магматических брекчий.

Как видно из приведенных данных, золото- и сереборудные месторождения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его внешнего обрамления характеризуются исключительным разнообразием условий формирования. При этом выявленное разнообразие подчиняется определенным закономерностям, которые выражаются:

в усилении термодинамической напряженности режима гидротермального минералообразования на месторождениях по направлению к внешнему краю пояса (к области сочленения с Верхояно-Чукотскими мезозоидами);

в сопряженности гидротермальных процессов на месторождениях сложного формационного облика с нетрадиционным режимом формирования

(повышение температур минералообразования в заключительные стадии развития гидротермального процесса) со становлением гидротермальных интрузивных тел гранитоидного состава;

в развитии месторождений в условиях стационарного температурного поля в близповерхностной обстановке под экраном, сложенным гидротермально измененными породами.

### ГЛАВА III

## **О СОСТОЯНИИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Проблемы, связанные с особенностями поведения золота и серебра в гидротермальных растворах, до сих пор во многом остаются неизученными. Данные структурно-геологического, минералого-геохимического и термобарогеохимического исследований золоторудных месторождений позволили достаточно полно выявить специфику условий их формирования, однако о механизме образования продуктивных минеральных комплексов судить приходится с большой осторожностью и только по косвенным признакам. Результаты изучения состава рудных тел формируют представление о качественных особенностях растворов, но давать количественную оценку составу гидротерм только на основании парагенетического анализа было бы в корне неправомерным. Гидротермы, близкие по составу или даже одного и того же состава, в различных условиях способны создавать самые разнообразные минеральные парагенезисы. Состав растворов далеко не определяет характер минеральной ассоциации. Образование минеральных агрегатов представляет собой итог взаимодействия многих факторов: температур, давлений, состава, концентраций и других физико-химических параметров гидротермальной среды, определяющих в комплексе режим формирования месторождений. По-видимому, прежде всего с режимом формирования, количественными сочетаниями интенсивных и экстенсивных факторов эндогенного минералообразования связаны основные различия минеральных типов золоторудных месторождений, отнесенных к одной формации.

Достаточно объективными критериями состава и состояния исходных гидротермальных растворов, как известно, являются реликты минералообразующей среды в виде газово-жидких включений в минералах. Но их информативность не беспредельна и сведения о физико-химических особенностях локализации полезных компонентов все же не могут пролить свет на химическую природу образования золото- и серебросодержащих минеральных ассоциаций. Эти данные могут оказаться исключительно ценными при разработке научных основ поиска месторождений, при оценке их перспективности, при изучении особенностей распределения металлов в пределах конкретных рудных тел и между минералами.

Источником таких данных могут быть только экспериментальные исследования по изучению особенностей геохимического поведения золота и серебра в различных средах при повышенных температурах и давлениях. Таким образом, минералого-геохимическое и термобарогеохимическое изучение золото- и сереборудных месторождений является необходимым и важным

процессом, предвещающим постановку и проведение экспериментальных исследований, обеспечивающих более высокую качественную ступень познания природных явлений.

Имеющиеся к настоящему времени экспериментально полученные данные о поведении золота и серебра в гидротермальных растворах достаточно обширны и освещают широкий круг вопросов, касающихся физико-химического состояния систем. Однако опубликованная информация часто противоречива. По данным многих исследователей [91, 37, 145, 132], при отсутствии в растворах хлор- и сульфид-ионов в ультракислых растворах при положительных значениях  $Eh$  Au(III) может находиться в форме аква-иона. Вместе с тем Б. И. Пещевецкий показал, что «как в случае Au(III), так и Au(I) не существует соединений, растворением которых удалось бы получить растворы с ионами золота в «аква-форме» [167, с. 6].

Рядом исследователей [145, 236, 37, 139, 8] показано, что в водной среде золото (и серебро) могут образовывать различные кислородсодержащие комплексные соединения, в первую очередь, гидроксоформы.

В течение многих лет в геологической литературе обсуждается вопрос о возможности переноса в гидротермальных растворах тяжелых металлов в форме хлорокомплексов. Однако, П. Бартон, имея в виду хлорокомплексы тяжелых металлов, утверждал, что «...в настоящее время слишком мало данных для какого-либо предположения об их реальности» [12, с. 50]. Исследования Клока, Келли [241], Хелгессона [252], Пещевецкого и др. [138, 139, 141], Рабенау, Рэя [262], Барнса, Чаманского [10], Белеванцева и др. [16] показали справедливость взглядов А. Г. Бетехтина, который еще в 1953 г. пришел к выводу, что «...анионы хлора могут участвовать в переносе многих тяжелых металлов в истинных растворах (в условиях низкой концентрации анионов серы и кислорода)» [19, с. 149]. Однако в поведении золота и серебра в хлоридных растворах (прежде всего при высоких температурах) многое остается неизученным.

Исключительно большое внимание придается вопросу переноса в гидротермальных растворах золота и серебра в форме серусодержащих комплексов [260, 270, 69, 224, 126—128, 91, 37, 10, 137, 279, 251, 264]. В настоящее время уже является несомненным факт существования прочных комплексов золота и серебра в сульфидных растворах.

Одним из спорных положений в химии золота, имеющим важное значение для геохимии, является вопрос о существовании тиосульфатных комплексов золота и серебра. Пожалуй, наиболее последовательным сторонником гипотезы переноса золота в гидротермальных растворах в тиосульфатной форме является Н. Г. Тюрин [190, 189, 186, 187]. Эту же точку зрения разделяет А. Л. Павлов [132]. Другая группа исследователей [9, 226, 78, 137] к возможности переноса золота в эндогенных условиях в тиосульфатной форме относится резко отрицательно, доказывая это результатами экспериментов и термодинамическими расчетами и ограничивая пределы существования тиосульфатных комплексов областью кислых растворов и низких температур. Из других форм переноса золота и серебра, на которые в той или иной мере обращали внимание исследователи, следует назвать цианидную [197], органическую [200] и хлоридно-аммиачную [156].

При изучении особенностей поведения золота и серебра в гидротермальных растворах автором настоящей работы основное внимание было уделено хлоридным, сульфидным и смешанным хлор- и серусодержащим.

Проведенное экспериментальное и термодинамическое исследование золото- и серебросодержащих систем выполнено не только для области повышенных, но и для комнатных температур. Это вызвано, во-первых, противоречивостью опубликованных данных о поведении золота и серебра в стандартных условиях; во-вторых, стремлением придерживаться методического единства исследований как для нормальных, так и для повышенных температур. Изучению подверглись монометалльные системы: раздельно золото- и серебросодержащие.

## § 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Одним из экспериментальных методов исследований, использованных в работе, явился полярографический метод. Полярография применительно к определению золота и серебра характеризуется высокой (до  $10^{-9}\%$ ) чувствительностью и позволяет в ряде случаев проводить анализ без отделения мешающих компонентов или определять одновременно несколько компонентов. Полярографический анализ водных растворов обычно проводится при комнатных температурах и атмосферном давлении.

Для решения поставленных задач потребовалось разработать устройство, которое бы позволило обеспечить: 1) расширение рабочего диапазона полярографического метода по температурам и давлениям; 2) возможность исследования растворов с очень низкими концентрациями при высоких температурах и давлениях; 3) изучение электрохимических процессов в растворах любой кислотности—щелочности; 4) осуществление прямого контроля момента равновесия в растворах с последующим анализом происходящих в них явлений; 5) стерильность систем в отношении посторонних компонентов.

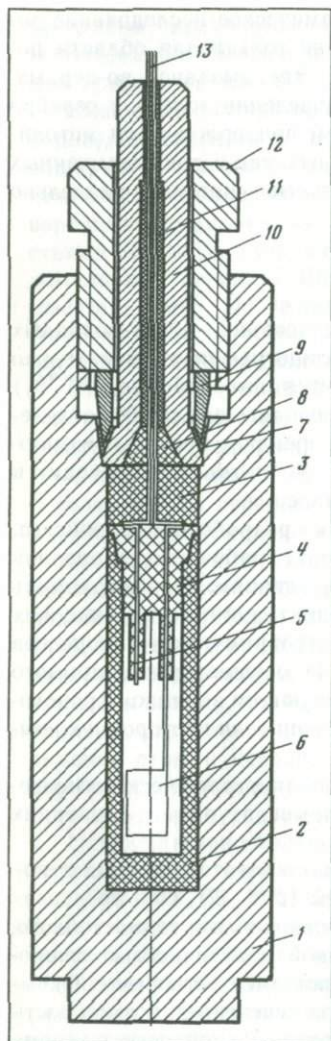
Описанный Н. Г. Тюриным [190] прибор для полярографического исследования водных растворов при повышенных температурах и давлениях такие возможности не гарантирует.

Необходимое устройство было сконструировано и изготовлено под руководством и при участии автора настоящей работы (рис. 32). Оно представляет собой электролитическую ячейку, выполненную из термостойкого, химически инертного и обладающего достаточной пластичностью фторопласта 4, помещенную в автоклав с самоуплотняющимся затвором с некомпенсированной площадью. Такой электролизер обеспечивает возможность анализа растворов в широкой области кислотности—щелочности и, кроме того, практически полностью исключает возможность загрязнения их посторонними компонентами, поскольку раствор изолирован от металла автоклава. Это обстоятельство в свою очередь позволяет существенно расширить диапазон исследуемых концентраций на область малых содержаний компонентов вплоть до концентраций геохимического фона ( $10^{-6}$ — $10^{-7}$  м/л).

При проведении экспериментов применялся бидистиллят, перегнанный из щелочного раствора перманганата. При приготовлении растворов бидистиллят предварительно кипятится с несколькими каплями азотной кислоты (0,1 м) и затем охлаждается в токе азота. В работе использованы фиксальные бихромат калия, соляная кислота, раствор йода, хлорид и тиосульфат натрия. Для получения сероводорода применялись сульфид железа ЧДА и соляная кислота Ч. Раствор золота готовился из золото-хлористоводородной кислоты ЧДА. Тиосульфат и сульфат натрия, гидроокиси калия, натрия,

**Рис. 32.** Автоклавный электролизер для полярографического исследования водных растворов

1 — стакан автоклава; 2 — стакан электролизера из фторопласта; 3, 4, 8 — детали крышки стакана электролизера; 5, 6 — электроды; 7 — уплотнительное кольцо; 9 — ножевой затвор; 10—12 — обтюратор с прижимной гайкой; 11 — керамический изолятор; 13 — проводники



тиомочевина имели классификацию ХЧ. Для приготовления и хранения растворов использовалась кварцевая посуда.

Вольт-амперная съемка проводилась на электронном полярографе LP-7 в автоматическом режиме регистрации вольт-амперных кривых. При исследовании хлоридных растворов использовался стационарный платиновый игольчатый электрод длиной 4,5 мм, диаметром 0,5 мм, а в качестве электрода сравнения был выбран насыщенный каломельный электрод. Скорость развертки потенциала на электродах была постоянной на протяжении всего эксперимента и составляла 200 мВ/мин. Запись кривых проводилась как в обычном, так и в дифференциальном режиме. Электролитическая ячейка на виброзащищенном креплении помещалась в термостат P-200/1, в котором поддерживалась температура  $25 \pm 0,2$  °С, что позволило добиться удовлетворительной воспроизводимости вольт-амперных кривых.

Очистка электродов перед экспериментом осуществлялась кратковременным выдерживанием их в холодной царской водке с последующей зачисткой тонкой (бархатной) шкуркой. Каждая последующая съемка при выбранной температуре начиналась с одного и того же начального значения потенциала и отклонения самописца, что позволило поддерживать постоянным исходный режим деполяризации электродов.

Отклонение значения высоты от среднего при каждой фиксированной температуре не превышало 3%.

Спектрофотометрические измерения в УФ-области спектра проводились на двухлучевом автоматическом приборе «Спекорд УФ-Виз» производства ГДР с записью спектров поглощения на диаграммную бумагу. Использовался стандартный набор кварцевых кювет с толщиной поглощающего слоя 2,5 и 10 мм. Прибор калибровался по растворам бихромата калия. Исследования проводились путем последовательной записи соответствующих серий растворов с одновременным контролем их дубликатов потенциометрическим или вольт-амперным методами. Предварительно был составлен атлас полос поглощения отдельных компонентов исследуемых систем.

Потенциометрические измерения проводились на приборах рН-340 и

pH-121, связанных в единую систему и подключенных к одному хлор-серебряному электроду сравнения. Электролитический контакт исследуемого раствора и электрода сравнения осуществлялся через солевой мост. Все измерения осуществлялись мембранными селективными электродами с H, Na, S<sup>2-</sup>-селективной функцией и стеклянным редоксметрическим электродом; применялись также хлор- и сульфидселективные электроды. Перемешивание растворов осуществлялось магнитной мешалкой.

Определение состава исследуемых растворов производилось с использованием объемного, потенциометрического, объемно-потенциометрического, спектрофотометрического и пламенного атомно-абсорбционного методов.

Сероводород для приготовления растворов получали в аппарате Киппа и очищали по общепринятой методике.

Буферирование окислительно-восстановительного состояния системы не проводилось, поскольку время экспериментов было недостаточным для установления редоксравноесий и, кроме того, необходимо было избежать загрязнения растворов. Редокспотенциал контролировался с помощью электрода для измерения Eh растворов.

Из других методов, нашедших широкое применение при изучении особенностей поведения золота и серебра в хлоридных растворах, использовались ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ синтезированных фаз.

Для получения общих представлений о характере и направлении протекающих в растворах процессов преобразования комплексов золота и серебра большое внимание уделялось термодинамическим методам анализа. Эти методы анализа, являясь достаточно известными, не требуют детального описания.

## § 2. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

При проведении исследований ставилась задача выявить зависимость комплексообразования золота в хлоридных растворах от общей концентрации металла, кислотности—щелочности среды, содержания хлорида в растворах и температуры. Исследования проводились методом вольт-амперметрии (полярографии). Эксперименты были разработаны и осуществлены Вл. К. Козловым под руководством автора.

Исследования были поставлены таким образом, что в изученных системах один из экстенсивных параметров был величиной переменной, а другие постоянными.

### § 1. Влияние общей концентрации металла на комплексообразование золота

Изучена серия растворов, pH=2, pCl=1, концентрация золота изменялась от 10<sup>-3</sup> до 10<sup>-6</sup> г-ион/л. Гидролиз и аквагация хлорокомплексов золота в этих условиях пренебрежимо малы. Проведенная полярографическая съемка показывает, что высоты волны комплекса AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> убывают пропорционально снижению общей концентрации золота в растворах до концентрации 10<sup>-4</sup> г-ион/л. Эта зависимость носит линейный характер (рис. 33). В области более широких концентраций высота волны тетрахлораурата систематически меньше ожидаемой и при общей концентрации золота 5 · 10<sup>-6</sup> г-ион/л находится на пределе чувствительности прибора. Выявленный характер измене-

ния вольт-амперных кривых объясняется тем, что в хлоридных растворах соотношение комплексов Au(I) и Au(III) определяется зависимостью, согласно которой снижение аналитической концентрации золота при уменьшении  $pCl$  (т. е. возрастании концентрации хлор-ионов) должно способствовать возрастанию доли Au(I).

Нарушение пропорциональности высоты волны иона  $AuCl_4^-$  и аналитической концентрации золота в растворах связано с восстановлением Au(III) до Au(I) и далее до металла (см. рис. 33). До тех пор, пока в растворе

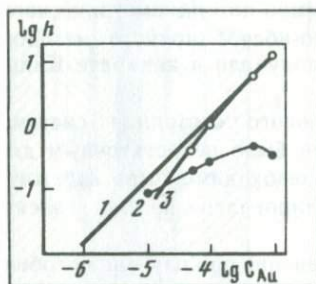


Рис. 33. Зависимость высоты полярографических волн  $AuCl_4^-$  и  $AuCl_2^-$  от аналитической концентрации золота в растворе

Кривая 1 — рассчитана по константе валентной диссоциации комплекса  $AuCl_4^-$ ; кривая 2 — отражает теоретическую зависимость волны дихлораурата от аналитической концентрации металла в растворе (шкала регистрации: 100 делений —  $5 \cdot 10^{-5}$  А); кривая 3 — получена экспериментально и близка к рассчитанной по константе диспропорционирования комплекса  $AuCl_4^-$

отсутствует металлическая фаза, соотношение форм Au(III) и Au(I) определяется константой «валентной» диссоциации

$$x_x = \frac{[AuCl_2^-][PCL_2]}{[AuCl_4^-]} = 1,7 \cdot 10^{-15}.$$

Появление в системе металлического золота (в условиях эксперимента происходит золочение электрода) приводит к тому, что механизм, регулирующий соотношение разновалентных форм золота, меняется и определяется константой реакции диспропорционирования

$$\frac{1}{x_x} = \frac{[AuCl_2^-]^2}{[AuCl_4^-][Cl^-]^2} = 1,8 \cdot 10^{-8}.$$

В случае проявления реакции диспропорционирования доля Au(I) становится уже заметной при аналитической концентрации золота  $1 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л. В условиях проведения эксперимента одновалентное золото может быть только дихлорауратом  $AuCl_2^-$ , волна восстановления которого проявляется в области 180 мВ (относительно н. к. э.). На свежезачищенном электроде (т. е. когда в системе нет металлического золота) волна  $AuCl_2^-$  отсутствует. В серии проведенных экспериментов эта форма золота начинает фиксироваться при аналитической концентрации золота менее  $1 \times 10^{-4}$  г-ион/л. Подобная зависимость — уменьшение доли золота (III) с разбавлением раствора — имеет место и в том случае, когда металлической фазы золота нет, но тогда доля Au(III) становится сравнимой с долей Au(I) при аналитической концентрации металла порядка  $10^{-15}$  моль/л, что зафиксировать практически невозможно.

Таким образом, в случае присутствия металлической фазы золота доля Au(I) в хлоридных растворах тем выше, чем меньше общая концентрация металла и больше содержание хлор-иона.

## 2. Влияние концентрации хлорида на комплексообразование золота

Изменение концентрации хлор-иона в кислых золотосодержащих растворах отражается прежде всего на глубине процесса акватации хлорокомплексов, являющегося частным случаем реакции ступенчатого замещения



Повышение концентрации хлор-иона приведет к смещению равновесия влево, в сторону увеличения доли неакватированных хлорокомплексов, уменьшение — к усилению акватации. Однако акватированная по первой ступени форма тетрахлораурата связана подвижным равновесием с комплексом  $\text{AuClOH}^-$ , причем соотношение этих форм зависит от кислотности равновесного раствора [137]. Следовательно, в растворах в заданных условиях должно присутствовать три типа комплексов золота: собственно тетрахлораурат и его аква-форма, а также, хотя и в незначительных количествах, гидросокомплекс. Это подтверждает и проведенное вольт-амперметрическое изучение растворов, содержащих различные концентрации хлор-иона (рис. 34).

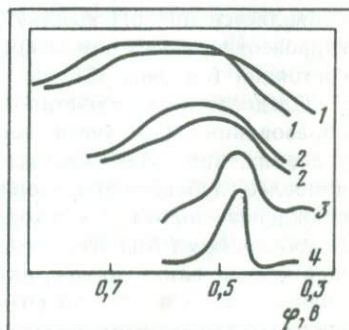
В первой серии растворов, где свободных хлор-ионов нет (рН растворов создавался с помощью  $\text{HNO}_3$ ) вольт-амперная кривая, записанная в дифференциальном режиме, растянута, с плоской вершиной без максимума (рис. 34, 1).

В серии растворов, где концентрация свободных ионов хлора увеличивается до 0,07 м/л, кривая становится более четко проявленной с максимумом при  $E_{1/2} = 490$  мВ иона  $\text{AuCl}_4^-$  (рис. 34, 1—IV). Дальнейшее повышение концентрации хлор-иона примерно до 1,0 м/л, не изменяя характера волны тетрахлораурата, приводит к появлению слабой волны дихлораурата.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что растянутый характер вольт-амперных кривых в условиях дефицита хлор-иона в растворах связан с акватацией и отчасти с гидролизом иона  $\text{AuCl}_4^-$ . Поскольку комплекс  $\text{AuCl}_3\text{H}_2\text{O}$  не заряжен и, следовательно, восстановление его на электроде будет происходить легче (меньше величина напряжения), чем отрицательно заряженного иона  $\text{AuCl}_4^-$ , то можно предположить, что акватированная форма тетрахлораурата имеет более положительный потенциал выделения и должна проявляться на вольт-амперной кривой слева от волны иона  $\text{AuCl}_4^-$ . Увеличение концентрации хлора приведет к подавлению акватации тетрахлораурата. Это и является причиной постепенного обособления и возрастания волны иона тетрахлораурата с увеличением концентрации хлор-иона до величины, соответствующей аналитической концентрации золота в растворе.

Рис. 34. Влияние концентрации хлор-иона на характер вольт-амперных кривых хлоридных комплексов Au (III) при комнатных температурах

1 —  $C_{\text{KCl}} = 0,00$  м; 2 — 0,01 м; 3 — 0,03 м; 4 — 0,07 м. Съемка в дифференциальном режиме



В природных гидротермах акватированные формы тетрахлораурата вряд ли возможны, поскольку в них хлор, как правило, находится в избытке, а это обязательно должно приводить к разрушению аква-хлорокомплексов.

### 3. Влияние pH растворов на комплексообразование золота

Изменение pH растворов от кислых к щелочным ведет к ступенчатому гидролизу иона  $\text{AuCl}_4^-$  с образованием комплексов типа  $\text{AuCl}_4(\text{OH})_{4-n}^-$ . Впервые этот процесс по всем четырем ступеням был изучен потенциометрически Н. Бьеррумом [236].

При поляризации платинового электрода от +200 до -1100 мВ тетра-хлораурат-ион дает вольт-амперную кривую с одним участком предельного тока. Волна электровосстановления молекулярного кислорода, лежащая при -600 мВ, на высоту волны  $\text{AuCl}_4^-$  не влияет.

Как уже отмечалось для комнатных температур, продукты ступенчатого гидролиза  $\text{AuCl}_4^-$  также электрохимически активны и волны их хорошо разрешаются на полярограммах. При этом волна каждого последующего гидроксокомплекса золота проявляется при более отрицательных потенциалах по сравнению с волной предшествующей формы, что указывает на увеличение устойчивости образующихся комплексов к реакциям замещения. Проявление волн нескольких гидроксокомплексов в процессе одной съемки отражает наличие кинетических затруднений реакции и свидетельствует о их невысокой скорости. По полученным данным построен график равновесного распределения комплексов Au(III) (рис. 35). Сравнение экспериментальных данных с теоретически рассчитанными значениями доли каждой формы [236] показывает их хорошее согласие. Отклонения не превышают 5%. В указанных условиях гидролиз по первой ступени начинается при  $\text{pH}=3,5-4,5$ .

Следует учитывать, что гидролиз тетрахлораурат-иона протекает с образованием нескольких промежуточных форм. Например, через стадию аква-таци, которая четко на вольт-амперных кривых не проявляется. Продукты глубокого гидролиза способны к окислительно-восстановительному распаду в водной среде, как это видно в частности для  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  из сравнения значения стандартного потенциала  $E_{\text{Au}(30)}=0,4853$  [140] со значением потенциала кислорода как функции от pH среды  $E_{\text{O}_2}=1,23-0,06 \text{ pH}$ . Поэтому гидролиз в щелочных растворах становится необратимым.

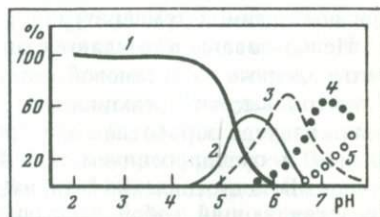
При общей концентрации золота  $10^{-3}$  г-ион/л и  $\text{pCl}=1$  ион  $\text{AuCl}_4^-$  фиксируется до  $\text{pH}=6$ ; ион  $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$  при  $\text{pH}=4,8-6,5$ , ион  $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$  с  $\text{pH}=4,9$ ; ион  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$  с  $\text{pH}=5,5$ ; ион  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  в заметных количествах проявляется при pH выше 7,0. При pH около 7,6 начинается разложение гидроксохлоридных комплексов и восстановление золота до металлического состояния (см. рис. 35).

Следовательно, в обстановке, отвечающей оптимальным условиям рудообразования (без учета температурного фактора, т. е. в экзогенных условиях, при  $\text{pH}=7-8$ ) золото в растворах должно находиться в виде наиболее глубоко гидролизованной формы тетрахлораурата. При  $\text{pH}=7,6-8$  осаждение золота происходит, вероятно, за счет ионов  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ . Гидроксоформа  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ , составляющая в этих условиях примерно 1/3 общей концентрации золота, является относительно устойчивой. Практически полное осаждение золота возможно только при достаточно высокой щелочности растворов и надежно установлено при 25 °C для  $\text{pH} \geq 12$ .

В растворах с рН более 7,6 с течением времени имеет место самопроизвольное изменение кислотности в сторону ее увеличения. Это обстоятельство свидетельствует о наличии в растворах процессов, протекающих с поглощением гидроксильных групп, что, вероятно, связано с гидролизом хлорокомплекса золота. В итоге идет необратимое разложение  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  и других гидроксокомплексов Au(III) и окисление гидроксильных групп до кислорода, происходящее достаточно медленно.

Рис. 35. Равновесное распределение комплексов в зависимости от рН раствора в %

$C_{\text{Au}} = 1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л;  $C_{\text{KCl}} = 0,1$  м; комплексы:  
 1 —  $\text{AuCl}_4^-$ ; 2 —  $\text{AuCl}_3\text{OH}^-$ ; 3 —  $\text{AuCl}_2(\text{OH})^-$ ; 4 —  
 $\text{AuCl}(\text{OH})_2^-$ ; 5 —  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$



Восстановление  $\text{AuCl}_4^-$ -иона на платиновом электроде происходит с образованием бурой пленки, нерастворимой при анодной поляризации электрода. Необратимость восстановления подтверждается растянутостью полярограммы, большой разностью потенциалов полувольт ( $E_{1/2}$ ) при катодной и анодной поляризации (более 100 мВ).

Небольшая скорость старения растворов дала возможность провести исследование этого процесса. Изучены растворы со следующими значениями рН: 7,93; 9,25; 10,00; 11,05; 12,15.

Не останавливаясь в деталях на особенностях кинетики процесса гидролиза хлорокомплексов золота, поскольку это является предметом специального анализа, охарактеризуем качественную картину процесса в целом.

Свежеприготовленные растворы в области рН=8—13 прозрачны и до рН=10 сразу после приготовления окрашены. Цвет растворов желтоватый. С увеличением рН растворов окраска становится слабее, и при рН=12 растворы бесцветны. Желтый цвет свидетельствует о присутствии в растворах иона  $\text{AuCl}_4^-$ . Однако этот цвет исчезает уже в первые секунды жизни растворов. И после этого на полярограммах ион  $\text{AuCl}_4^-$  не проявляется. Спустя несколько часов после приготовления растворы начинали темнеть тем больше, чем выше было исходное значение рН. Особенно это заметно для растворов с рН=10 и выше. Спустя сутки с момента приготовления, растворы приобретали вполне отчетливый фиолетовый или красновато-фиолетовый цвет. К этому времени было замечено помутнение растворов или даже образование мелкодисперсного бурого осадка. Фиолетовый цвет растворов — явный признак восстановления комплексов золота — обусловлен наличием в растворе в виде коллоидной фазы мелкодисперсного золота и, вероятно,  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . Образование  $\text{Au}(\text{OH})_3$  подтверждается частичным растворением осадка в  $\text{HCl}$ .

Таким образом, в хлоридных растворах в стандартных условиях золото (III) присутствует в виде разнообразных электрохимически активных комплексов, соотношение которых определяется аналитической концентрацией металла, концентрацией хлор-иона и кислотностью-щелочностью среды.

#### 4. Влияние температуры на поведение золота в хлоридных растворах

Вопрос о формах нахождения и миграции металлов, в частности золота, в растворах при высоких температурах в различных физико-химических условиях представляет собой большой интерес как с точки зрения химии неорганических соединений, так и с позиций гидротермального рудообразования.

Вольт-амперметрически изучено поведение золота в хлоридных растворах при повышенных температурах.

Использованы автоклавы с затвором с некомпенсированной площадью, изготовленные из титановой стали, с внутренним объемом порядка 159 мл. С учетом высокой реакционной способности исследуемых растворов автоклавы изнутри обработаны электрополированием с последующим пассивированием и оксидированием при 420 °С до получения золотистой окраски стенок. В подготовленный таким образом автоклав помещается вкладыш, представляющий собой электролизер. Степень заполнения электролизера раствором составляла 70%. Растворы предварительно деаэрировались током очищенного азота. Регистрирующий прибор — полярограф LP—7.

Для комнатных температур было установлено, что с усилением гидролиза  $\text{AuCl}_4^-$  и последующим разложением гидроксоформ  $\text{Au}(\text{III})$  происходит образование устойчивой металлической фазы золота. Однако поведение этой системы существенно меняется при нагревании растворов.

При повышении температуры максимум на волнах постепенно исчезает, поскольку устанавливается стационарный режим диффузии вещества к электроду. Логарифмический анализ высот волн тетрахлораурата показывает возрастание обратимости электродного процесса, происходит растворение осажденного золота. На это же указывает приближение значения  $E_{1/2}$  волны  $\text{AuCl}_4^-$  к значению стандартного электрохимического потенциала пары  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$ , а также изменение вида волны (она становится более крутой). Смещение потенциала полуволн при нагревании к более положительным значениям свидетельствует и об облегчении восстановления металла.

На увеличение растворимости золота с повышением температуры указывают и прямые наблюдения. В нескольких случаях после окончания экспериментов при температурах до 250 °С и вскрытия автоклавов поверхность катода оказывалась чистой, не содержащей пленки золота. С повышением температуры растворов на вольт-амперных кривых появляются и волны гидроксокомплексов  $\text{Au}(\text{III})$ .

Процессы гидролиза резко усиливаются с температурой и имеют место даже в весьма кислых растворах [16]. Причем гидролиз хлорокомплексов золота (III) осложняется наложением параллельно протекающих побочных процессов разложения комплексов золота (III), что приводит к снижению концентрации всех форм комплексов трехвалентного золота.

Появление первого гидроксокомплекса в растворе с  $\text{pH}_{\text{исх}} = 2,40$  и децимолярного по  $\text{KCl}$  наблюдается уже при 60 °С. При этой температуре его доля составляет около 10%. При 145 °С доля исходного тетрахлораурата в общем балансе золота (III) лишь около 1/3.

Для другого раствора, содержащего  $1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л  $\text{AuCl}_4^-$  децимолярного по  $\text{KCl}$  и с исходным  $\text{pH} = 4,5$ , при 100 °С отмечено появление даже тетрагидроксоаурат-иона. Таким образом, при температуре свыше 100 °С в хлоридных средах золото (III) находится преимущественно в виде различ-

ных гидроксокомплексов, доля которых при постоянном рСl тем выше, чем больше температура и исходное значение рН.

При температурах свыше 100 °С наряду с резким усилением гидролиза отмечены и процессы восстановления золота (III). Во вскрытых автоклавах обнаружен мелкодисперсный коричневый осадок золота. рН-измерениями установлено подкисление растворов, что указывает на возможное протекание гидролитических реакций, продукты которых — гидроксокомплексы золота (III) — подвергаются разложению в целом вне зависимости от механизма разрушения комплексов Au(III), и свидетельствует об общей неустойчивости и восстановлении тетрахлораурата до дихлораурата и затем до металлического золота. В экспериментах, где максимальная температура составляла 150 °С, в охлажденных растворах фиксируется остаточное золото. Концентрация его составляет около  $n \cdot 10^{-6}$  г-ион/л, что находится на пределе обнаружения методом дифференциальной вольт-амперметрии. В экспериментах, где достигались температуры 250—295 °С, в охлажденных растворах золото не обнаружено. Температура, при которой еще проявляется волна дихлораурата, 250 °С.

При повышенных температурах восстановление  $AuCl_4^-$  возможно либо по реакции «валентного» распада с образованием молекулярного хлора



либо за счет участия в процессе воды:



Расчет баланса компонентов по результатам изменения рН показал, что реакция восстановления золота происходит с подкислением, эквивалентным высвобождению трех протонов на один ион тетрахлораурата. Следовательно, за восстановление золота при высоких температурах могут быть ответственные и первая, и вторая ступенчато протекающие реакции. В условиях комнатных температур кинетика последней реакции крайне неблагоприятна и соотношение Au(III) и Au(I) регулируется константой валентного распада или константой диспропорционирования в случае наличия в системе металлического золота:



С повышением температур кинетические ограничения реакции восстановления Au(III) с участием воды снимаются, поэтому она может иметь место.

С целью проверки этого предположения было поставлено два эксперимента, в которых заведомо были созданы условия, максимально способствующие увеличению глубины указанной реакции. В первом раствор деаэрировали, удаляя растворенный молекулярный кислород, полагая, что при благоприятной кинетике минимальный электрохимический потенциал кислорода обеспечит эту реакцию. Во втором была повышена щелочность растворов до рН=4,5, что также способствует сдвигу равновесия в сторону образования одновалентного золота.

Если вода принимает участие в восстановлении Au(III), то на вольтамперной кривой должно проявиться резкое возрастание концентрации молекулярного кислорода, выделяющегося в ходе реакции. С повышением температуры до 120—150 °С появление волны дихлораурата, указывающей на наличие реакций восстановления, не сопровождалось возрастанием волны молекулярного кислорода, хотя она и должна увеличиваться за счет температурного фактора. Этот факт можно объяснить уходом кислорода в воздушную подушку над раствором, т. е. понижением растворимости O<sub>2</sub> при этой температуре. Однако при более высоких температурах происходило существенное возрастание величины диффузивного тока кислорода, указывающее на протекание химической реакции с выделением кислорода, а поскольку именно при температурах свыше 100 °С выпадает основная доля Au<sup>0</sup>, был сделан вывод, что выделение металлического золота при высоких температурах может происходить за счет реакции с участием воды. По-видимому, реакция восстановления происходит за счет легче разрушаемых метастабильных форм золота (III) — гидроксокомплексов. Во всяком случае, чем выше рН, т. е. чем больше доля гидроксокомплексов, тем быстрее идет реакция.

### **§ 3. НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О СОСТОЯНИИ ЗОЛОТА В СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ**

Было изучено поведение золота Au(III) и Au(I) в хлоридных растворах при изменении концентраций серусодержащих агентов, кислотности-щелочности и температуры растворов. Исследовались преимущественно малосернистые растворы, которые в первом приближении могут считаться прототипами гидротерм, сформировавших убогосульфидные месторождения золота и серебра Северо-Востока СССР.

#### **1. Особенности**

**окислительно-восстановительных взаимодействий  
и комплексообразования**

**в кислых Au(III) — Au(I) — Cl(—I) — S(—II) водных системах  
при комнатных температурах**

Исследования проведены методом потенциометрического титрования кислых (рН=2,7) растворов золотохлористоводородной кислоты 0,001 моль/л раствором сероводорода со спектрофотометрическим контролем поглощения в УФ-области. Измерялись электродный потенциал сульфид-селективного электрода и окислительно-восстановительный потенциал стеклянного редокс-электрода.

Проведенные эксперименты показали, что функция сульфид-селективного электрода в процессе титрования изменяется с образованием двух скачков потенциала: при соотношении концентраций сульфидной серы и золота 1 : 1 и 2,5 : 1. Наличие определенных процессов в системе фиксируется и спектрофотометрически. При повышении концентрации сульфидной серы наблюдается снижение интенсивности сигнала в полосе поглощения AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> до полного исчезновения при соотношении концентраций S(—II) и золота 1 : 1. Появляется полоса неизбирательного поглощения, линейно возрастающая до первого скачка сульфидного электрода. При дальнейшем титровании растворов поведение этой полосы становится довольно сложным и в целом

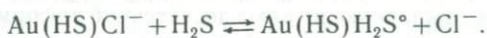
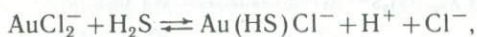
независимым от изменения соотношения компонентов. После второго скачка происходит линейное убывание интенсивности полосы избирательного поглощения.

Окислительно-восстановительный потенциал системы изменяется также скачкообразно, однако только при первой пороговой точке, соответствующей величине соотношения  $C_{S(-II)}/C_{Au} = 1 : 1$ .

Интерпретация полученных данных позволяет прийти к следующим выводам. Линейное снижение оптической плотности полосы поглощения иона  $AuCl_4^-$  и линейное возрастание неселективной полосы рассеяния растворов при повышении в них концентрации сульфидной серы свидетельствуют о восстановлении  $Au(III)$  и о появлении твердой фазы. Экспериментально установленное соотношение компонентов, принимающих участие в реакции,  $1 : 1$ ; и полное исчезновение в системе  $Au(I)$  к моменту скачка свидетельствует об отсутствии реакции диспропорционирования и, следовательно, образования металлического золота. Присутствие следов диспропорционирования комплексов  $Au(I)$ , по-видимому, обусловлено замедленной кинетикой этого процесса. В таком случае появление полосы рассеяния может быть обусловлено только образованием коллоидной серы по реакции



Завершение этой реакции сопровождается скачком окислительно-восстановительного потенциала в точке с соотношением компонентов  $1 : 1$ . Такая стехиометрия процесса свидетельствует о том, что весь сероводород при условии его низкой концентрации расходуется только на восстановление  $Au(III)$  и не участвует в комплексообразовании. Скачок потенциала (около 0,650 В) связан с окончанием процесса восстановления  $AuCl_4^-$  до  $AuCl_2^-$  и окисления  $S(-II)$  до  $S^0$ . Дальнейшее повышение концентрации сероводорода в растворах должно привести к реакции обмена лигандов и образованию более устойчивых в новых условиях серосодержащих комплексов  $Au(I)$  типа  $Au(HS)Cl^-$ ,  $AuHS(H_2S)$ , а также выпадению осадка (вероятно,  $Au_2S$ ):



Спектрофотометрически и потенциометрически в промежутке между скачками какие-либо продукты диссоциации сероводородной кислоты в системе не регистрируются. Следовательно, вся сера ( $-II$ ) расходуется на процессы обмена лигандов.

Восстановление  $Au(I)$  до металла на этом этапе, вероятно, не происходит. О. Б. Звягинцев и И. А. Паульсен [69] показали, что при пропускании  $H_2S$  через раствор золота образование металлического золота не имеет места и более того в таких условиях оно способно раствориться.

Второй скачок потенциала сульфид-селективного электрода свидетельствует об окончании процессов комплексообразования и появлении в системе свободной сульфидной серы.

В целом распределение форм комплексных соединений в исследуемой системе, включая и комплексы золота (III), представлено на рис. 36, а. Диаграмма построена для условий низких ( $< 10^{-5}$  моль/л) концентраций золота, при которых образование твердой фазы не происходит. При больших концентрациях золота кривая для комплекса  $Au(HS)H_2S$  более сложна.

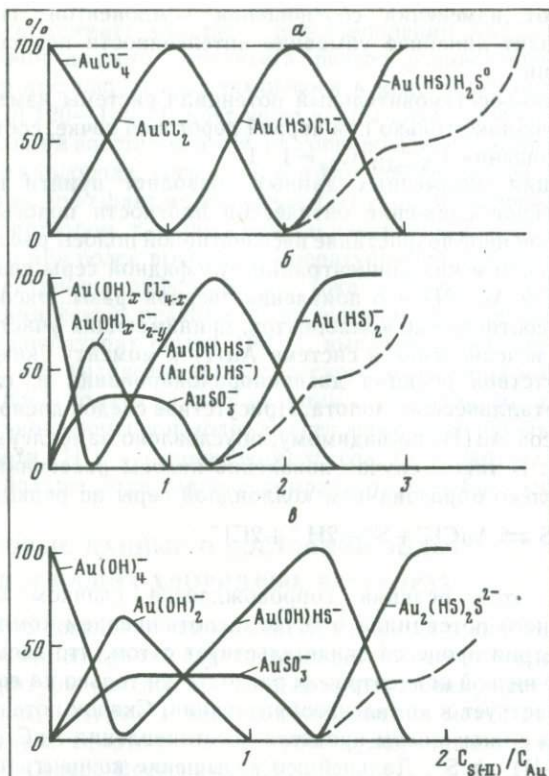


Рис. 36. Распределение форм комплексных соединений золота (III) и (I) при изменении соотношения  $C_{S(-II)}/Au$

*а* — кислых растворах ( $pH < 3$ ), *б* — в близейтральных ( $pH 7-8$ ); *в* — в сильно щелочных ( $pH > 11,5$ ). Пунктир — изменение содержаний  $Au_2(HS)_2S^{2-}$  для случая образования  $Au_2S$

Выполненные исследования, к сожалению, не дают достаточной информации для расчета констант комплексообразования в растворах, но являются надежной основой для качественной оценки роли различных комплексных соединений золота в полилигандных растворах.

## 2. Зависимость окислительно-восстановительных процессов от кислотности-щелочности

Влияние кислотности-щелочности на процессы комплексообразования золота в растворах обусловлено прежде всего изменением окислительно-восстановительного состояния серы. Так, увеличение  $pH$  способствует окислению сульфидной серы до сульфитной и сульфатной и подавляет процесс образования серы (0). Вместе с тем изменение  $pH$  влияет на степень диссоциации сероводородной кислоты и состав комплексных соединений золота (III) и (I).

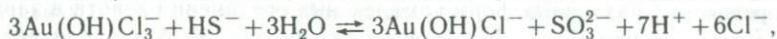
Следовательно, влияние  $pH$  на окислительно-восстановительные процессы выражается в конечном счете в изменении характера реакций восстановления  $Au(III)$  и комплексообразования золота (I) с серосодержащими анионами.

Исследование этих процессов также проводилось методом потенциометрического титрования со спектрофотометрическим контролем продуктов реакций.

Кривые титрования щелочных растворов по внешнему виду не отличаются от кривых, полученных для кислых растворов. На спектрограммах наблюдаются исчезновение полос поглощения Au(III) и появление фона неизбирательного поглощения. Кроме того зафиксировано появление полосы поглощения  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона в промежутке между первым и вторым скачками потенциала сульфид-селективного электрода, а также выявление полосы поглощения  $\text{HS}^-$ -иона, возрастающей после второго скачка потенциала этого электрода. Сам сульфид-селективный электрод в экспериментах «позолачивался», что свидетельствует об образовании твердой фазы  $\text{Au}^0$ . Контроль pH растворов выявил подкисление системы в окислительно-восстановительной стадии титрования.

Как и в случае кислых растворов, первый скачок сульфид-селективного электрода проявляется после окончания процесса восстановления золота (III) до золота (I). Это подтверждается данными спектрофотометрии, свидетельствующими об исчезновении к этому моменту полос поглощения Au(III). В зависимости от pH растворов варьирует и положение этого скачка на оси  $C_{S(-II)}/C_{Au}$ , что свидетельствует об изменении стехиометрии процессов окисления-восстановления. В интервале pH=3—7 данный скачок приходится на интервал отношений  $C_{S(-II)}/C_{Au} = 1-0,3$ , а в более щелочных растворах при соотношении  $C_{S(-II)}/C_{Au} = 0,3$ .

Подобные стехиометрические отношения компонентов в растворах с pH > 7 могут иметь место, если в системе протекают следующие реакции:



В более кислых растворах в интервале pH=3—7 одновременно с восстановлением Au(III) протекают реакции, в которых сера (—II) окисляется до  $\text{S}^0$ . Появившийся в системе  $\text{SO}_3^{2-}$ -ион принимает участие в реакциях комплексообразования, что согласуется с данными об устойчивости сульфидных комплексов золота (I) [140] и тем фактом, что в экспериментах полоса поглощения  $\text{SO}_3^{2-}$  фиксировалась лишь после окончания процесса восстановления золота (III) на стадии комплексообразования с соединениями серы (—II):



Появление на данном этапе полосы неизбирательного поглощения обусловлено для интервала pH=3—7 образованием коллоидной серы (0), и отчасти металлического золота (0) за счет процесса диспропорционирования сульфидного комплекса золота (I), протекающего по реакции [137]



Золото (0) может появляться также за счет диспропорционирования гидроксокомплексов золота (I):

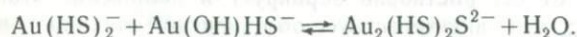


Увеличение интенсивности полосы неизбирательного поглощения при дальнейшем добавлении серы (—II) вызвано образованием коллоида  $Au_2S$ . Нефелометрический контроль за интенсивностью полосы неизбирательного поглощения коллоида  $Au_2S$  позволил на оси  $C_{S(-II)}/C_{Au}$  установить точки появления в системе свободного  $HS^-$ -иона, указывающего на окончание процесса обмена лигандов. Стехиометрия для близнеитральной и слабощелочной области данных процессов оказалась близкой к 2, для сильнощелочной несколько меньше.

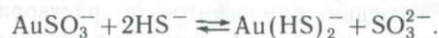
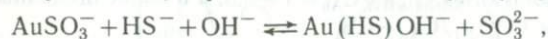
Системы, характеризующиеся подобной стехиометрией и отвечающие данным Т. М. Сьюарда [264] о составе гидросульфидных комплексов золота (I), могут быть представлены в виде следующих реакций замещения лигандов:



В сильнощелочной области (при  $pH > 11,5$ ), по-видимому, происходит образование полиядерного комплексного соединения:

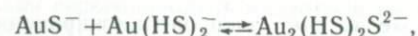


Одновременно сульфитные комплексы преобразуются в гидросульфидные:



Распределения различных форм комплексных соединений золота в зависимости от отношения  $C_{S(-II)}/C_{Au}$  приведены на рис. 36, б для близнеитральных-слабощелочных растворов и на рис. 36, в для сильнощелочных (когда твердые фазы в системе не образуются).

Интересны данные о быстром уменьшении растворимости комплексов  $Au(I)$  с повышением щелочности растворов ( $pH > 9$ ). Исследование проводилось при добавлении кислого раствора тиомочевинного комплекса  $Au(I)$  к щелочному раствору сероводорода путем измерения интенсивности полосы неизбирательного поглощения в УФ-области. В такой системе при избытке сульфидной серы протекают преимущественно обменнолигандные реакции. Роль процессов диспропорционирования незначительна. Зависимость растворимости золота от  $pH$  можно частично объяснить, если принять, что  $Au(I)$  в растворах представлено гидросульфидными комплексами. Известно, что в процессе диссоциации сероводородной кислоты максимум концентрации  $HS^-$  ионов приходится на область  $pH = 9,5 - 10,5$  [1]. Дальнейшее увеличение щелочности приводит к уменьшению их содержания и, следовательно, к понижению концентрации гидросульфидных комплексов золота. Однако понижение концентрации гидросульфидных комплексов дополнительно может быть вызвано и такими процессами:



Возникающий осадок  $Au_2S$  образует коллоид, который очень

устойчив и не коагулирует ни при удалении сульфидной серы из растворов, ни при повышении концентрации электролита до  $J=3$ .

В ряде экспериментов спектрофотометрически и потенциометрически была проведена оценка возможности образования тиосульфат-иона за счет окисления сульфидной серы золотом (III). Изучена серия растворов, содержащих одинаковые количества сульфидной серы и различающиеся лишь по рН: 6,3; 8,5; 10,2; 12,9. После введения в растворы небольшого количества Au(III) ( $10^{-5}$  моль/л) контролировался процесс их «старения». Растворы выдерживались в воздушной атмосфере, но в закрытых емкостях с целью предотвращения улетучивания  $H_2S$ .

В растворах установлено появление полос неизбирательного поглощения твердой фазы ( $Au_2S$ ,  $S^0$ ,  $Au^0$ ), сульфат-иона в щелочных растворах, а также исчезновение полос поглощения  $S^{2-}$  и  $OH^-$ -ионов. Появление тиосульфата отмечено на вторые сутки.

Важным следствием этого эксперимента является факт временной разобочности восстановления Au(III) до Au(I) и окисление сульфидной серы до тиосульфата. Это указывает на различие причин, порождающих появление Au(I) и тиосульфат-иона. Образование Au(I) связано с окислительно-восстановительным взаимодействием  $H_2S$  и соединений Au(III), а появление тиосульфата есть следствие окисления сульфидной серы кислородом. Комплексообразование Au(I) с тиосульфатом в данных условиях вряд ли возможно, поскольку константа образования сульфидного комплекса золота много выше константы образования тиосульфатного комплекса Au(I) [140]. К сожалению, пока невозможно точно установить, какие формы комплексных соединений золота в такой системе преобладают, поскольку отсутствуют данные по устойчивости гидросульфидных комплексов Au(I).

### 3. Влияние температуры на тиосульфатсодержащие растворы Au(I)

Тиосульфатные растворы получены выдерживанием растворов, содержащих гидросульфидные комплексы Au(I) и сероводород, в течение шести суток при доступе воздуха. После появления тиосульфата проводился нагрев растворов с одновременной спектрофотометрической регистрацией поглощения в УФ-области спектра.

В работе использовалась высокотемпературная приставка к спектрофотометру «УФ-Виз», разработанная Г. Р. Колониным с сотрудниками (1976 г.). Температурный режим поддерживался терморегулятором с точностью до  $\pm 1^\circ$ . Съемка спектров проводилась при 20, 60, 90 и 150  $^\circ C$ . Вывод на каждый новый температурный уровень производился по достижении равновесия в системе. Нагрев растворов осуществлялся вне спектрофотометра. Термокамера помещалась в кюветное отделение измерительного прибора только на время съемки. Это позволило до минимума сократить время воздействия ультрафиолетового излучения на исследуемую систему.

Изучена серия из трех растворов с концентрацией золота  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и сульфидной серы  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л и рН соответственно 6,84; 9,96 и 12,7.

К моменту высокотемпературного эксперимента в растворах осталось не более  $10^{-5}$  моль/л сульфидной серы и немногим более  $10^{-4}$  моль/л тиосульфат-иона.

Потенциометрические измерения, произведенные в растворах до и после нагревания, показали существенные изменения их состояния: возросли

Т а б л и ц а 20

## Результаты потенциометрических измерений

Номер раствора	До нагревания			После нагревания		
	pH	ES <sup>2-</sup>	E	pH	ES <sup>2-</sup>	E
1	6,84	-0,147	0,082	3,50	-0,011	0,143
2	9,96	-0,264	0,066	5,76	-0,034	0,278
3	12,70	-0,688	-0,695	10,19	-0,029	0,083

кислотность, потенциал сульфид-селективного электрода, окислительно-восстановительный потенциал системы (табл. 20).

При комнатных температурах положение полос поглощения в спектрах растворов совпадает с приведенным на рис. 37. При нагревании происходит сдвиг красной границы спектра в сторону видимой области, а затем в интервале температур 60—90° происходит ее обратное смещение. С помощью атласа многокомпонентных спектров установлено, что в первом и втором растворах полосы поглощения отвечают сульфид- (42 000 см<sup>-1</sup>) и сульфит- (48 000 см<sup>-1</sup>) ионам. Тиосульфат-ион, четко проявившийся в начальных растворах (максимум поглощения 46 100 см<sup>-1</sup>), в охлажденных отсутствовал. При 150 °С в растворах в состоянии равновесия присутствуют лишь SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионы, полоса поглощения сульфит-иона при охлаждении до комнатных температур исчезает у первых двух растворов, но сохраняется в щелочных.

В нейтральном и слабощелочном растворах (опыты 1 и 2) осаждения золота не происходит даже после полного удаления серы (—II) и (IV). В отличие от них в сильнощелочных растворах уже в нормальных условиях незначительная часть золота присутствует в виде коллоида Au<sub>2</sub>S. Однако уже при 60 °С происходит резкое уменьшение интенсивности излучения, вызванное коагуляцией золя сульфида золота, т. е. происходит разрушение коллоида.

В целом во всех трех растворах ход процессов независимо от pH аналогичен. Поведение полос поглощения в спектрах растворов указывает на то, что с повышением температуры за счет разложения тиосульфата в системе происходит накопление H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> и SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ионов. Дальнейший рост температуры ведет к исчезновению в системе сульфидной серы в результате окисления ее до S(IV). На следующем этапе, когда доля S(—II) становится незначительной, начинает доминировать процесс окисления сульфитной серы, который и определяет равновесие при 150 °С. Для первых двух растворов процесс закончился окислением серы до сульфатной; в последнем сильнощелочном установилось окислительно-восстановительное равновесие.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что образование сульфидной серы за счет разложения тиосульфата происходит в нейтральных растворах до температуры 90 °С, а в щелочных и сильнощелочных — до 60 °С. Однако затем концентрация ее убывает, и при 150 °С сульфидная сера полностью окисляется до сульфитной. Такое поведение серы, вероятно, во многом связано с тем, что в формировании окислительно-восстановительного равновесия в системе принимает участие кислород газовой фазы.

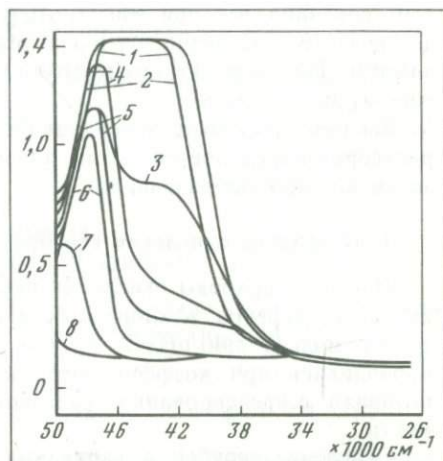
Важнейшими следствиями данного исследования являются экспериментальные подтверждения, во-первых, несостоятельности гипотез о возмож-

**Рис. 37.** Изменение спектра поглощения системы  $\text{Au(I)}-\text{S(-II)}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$  при нагревании (1–6) и охлаждении (7, 8)

1 — 20 °С; 2 — 60 °С; 3 — 90 °С; 4–6 — 150 °С, рН раствора — 9,56

ности переноса золота (и любых других металлов) в форме тиосульфатных комплексов, во-вторых, справедливости предположений Р. П. Рафальского, сделанных на основании термодинамических расчетов, о возможном увеличении устойчивости соединений серы (IV) при повышенных температурах [147, 148].

Определенный интерес вызывает влияние концентрации сульфидной серы в исходном растворе на окислительно-восстановительное равновесие при высоких температурах. Для решения этого вопроса изучена система, по составу и рН аналогичная второму раствору ранее исследуемой серии, но с концентрацией серы на порядок большей ( $10^{-2}$  моль/л). Сравнение рН,  $E_{\text{S}^{2-}}$ , Eh растворов изначального и охлажденного показывает лишь некоторое изменение окислительно-восстановительного потенциала (с 0,231 до 0,160), что, вероятно, можно объяснить окислением S(II) до  $\text{SO}_3^{2-}$  кислородом воздуха. В процессе нагревания наблюдалось исчезновение фона неселективного поглощения, создаваемого коллоидом  $\text{Au}_2\text{S}$ . Однако при охлаждении он вновь появлялся. Все эти факты указывают на значительную устойчивость растворов с концентрацией сульфидной серы более  $10^{-3}$  моль/л к окислительно-восстановительным процессам в слабощелочных средах.



#### § 4. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СЕРЕБРА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Опубликованные результаты экспериментальных исследований по серебру базируются в основном на данных, полученных методом растворимости хлорида или окиси серебра, причем процессы комплексообразования  $\text{Ag(I)}$  с  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$ -ионами рассматривались отдельно, не предполагая возможности образования смешанных комплексов. Для области температур выше 100 °С по серебру известны исследования М. Л. Гавриш и И. С. Галинкер [35], В. В. Иваненко и Л. А. Памфиловой [73], Т. М. Сьюарда [264]. Во всех названных работах интерпретация результатов проведена из представления об образовании только хлорокомплексов  $\text{Ag(I)}$ . Между тем высокие значения растворимости хлорида серебра при 200 °С ( $n \cdot 10^{-3}$  —  $p \cdot 10^{-2}$  г-экв/кг) не могут быть объяснены образованием исключительно хлораргентатов.

Не исключено образование и других комплексов серебра, что может быть связано с возможностью проявления различных окислительно-восстановительных взаимодействий в серебряносеродержащей системе. Г. Р. Колониным

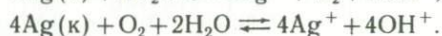
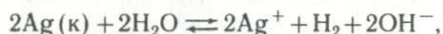
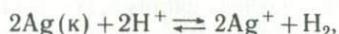
[79] показано, что при 200 °С Ag(к) в хлоридных растворах окисляется до Ag(I). Не исключено, что в определенных условиях максимальная растворимость серебра будет определяться окислительно-восстановительными равновесиями в системе.

Все сказанное свидетельствует о том, что поведение серебра в хлоридных растворах определяется двумя процессами: окисления Ag(к) до Ag(I) и затем комплексообразования.

### 1. О природе окисления серебра в хлоридных растворах

Изучение природы окисления проведено методом растворимости металлического серебра в хлоридных растворах с концентрацией KCl от 0,1 до 2,2 моль/л при рН=2; 4; 7 и температуре  $210 \pm 5$  °С. Исследования проводились при коэффициенте заполнения автоклавов 0,9. Это обеспечивало конденсированное состояние системы при температуре эксперимента.

Окисление серебра в хлоридных растворах принципиально возможно двумя путями: по реакциям, идущим с восстановлением  $H^+$ -ионов и  $H_2O$  соответственно до  $H_2$  и  $OH^-$ -ионов, или же восстановления молекулярного кислорода и образования также  $OH^-$ -ионов.



С целью выяснения роли кислорода была проведена серия экспериментов по растворимости серебра в растворах, из которых частично или полностью удалялся растворенный кислород. Исходные растворы первой серии термостатировались при температуре 25 °С, а затем помещались в автоклавы и герметизировались.

Вторая серия растворов термостатировалась при 70 °С, т. е. частично удалялся кислород. И в третьей проводилось длительное деаэрирование растворов.

Если окисление серебра идет по третьей из приведенных реакций, то численные данные по растворимости серебра должны уменьшаться от первой серии к последней. Однако в действительности величины растворимости серебра возрастают при понижении концентрации кислорода. Следовательно, окисление Ag(к) идет и в отсутствие кислорода (с восстановлением  $H^+$  или  $H_2O$ ).

Из первых двух уравнений видно, что переход в раствор какого-то количества Ag(I) сопровождается связыванием эквивалентного количества протонов. В таком случае если бы в системе возникали только однотипные комплексы (например, хлоридные), то концентрацию окисленного серебра в растворах можно было бы определить потенциометрически. Однако в растворах происходит частичное восстановление Ag(I) до металла (что видно по составу осадка), которое вызывает подкисление раствора. Но даже и с учетом этого рН охлажденных растворов оказывается много ниже допускаемых по расчету. Объяснение этому явлению может быть только одно: в растворах происходит образование гидроксокомплексов серебра. Об этом же свидетельствуют данные спектрофотометрии растворов и ИК-спектро스코пии осадка.

Принимая во внимание все сказанное, растворимость серебра в хлоридных растворах можно выразить следующей моделью:

$$C_{Ag} = [Ag^+] + \sum_n [AgCl_{n-1}^-] + \sum_m [Ag(OH)_m^-] + \sum_{p,q} [AgCl_p(OH)_q^{1-p-q}].$$

Эта схема может быть усложнена образованием многоядерных комплексов типа  $Ag_2Cl^-$  или  $Ag_2OH^-$ .

## 2. О соотношении однородных хлоридных и гидроксильных комплексов серебра в растворах

В водных растворах, содержащих хлорид-ион, возможно образование как хлоридных, так и гидроксидных комплексов серебра (рис. 38, 39).



Равновесия первого типа регулируются концентрацией свободного хлорид-иона, равновесия второго типа определяются рН среды. Хлорокомплексы серебра существенно устойчивее гидроксокомплексов. Это хорошо видно при сравнении общих констант образования соответствующих комплексов-аналогов. Следовательно, в широком интервале рН при  $T=25^\circ C$  будут преобладать хлоридные комплексы серебра.

Область существования хлорокомплексов в хлоридных растворах ограничивается превращением их в гидроксидные комплексы. Определяющим

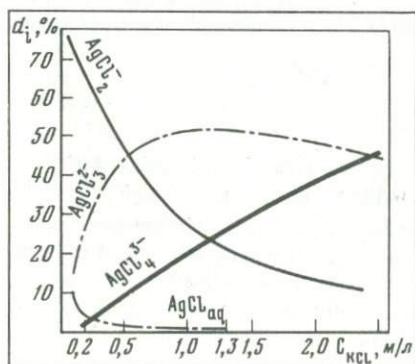


Рис. 38. Долевое распределение хлорокомплексов серебра (I) в зависимости от  $C_{KCl}$  в кислых растворах при  $T_{комн}$

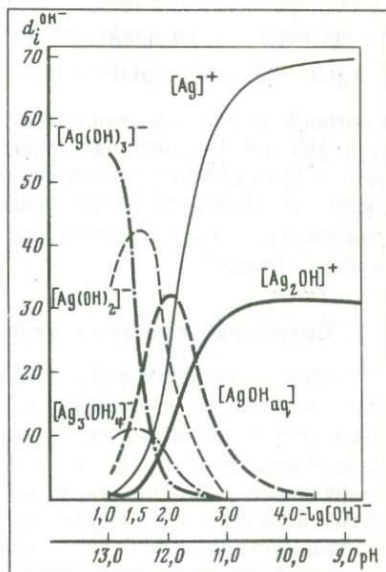


Рис. 39. Долевое распределение гидроксидных комплексов серебра (I) как функция рН раствора при  $T_{комн}$ ;  $C_{KCl} = 0$

фактором этих процессов является кислотность-щелочность среды. Повышение рН растворов ведет к более интенсивному образованию гидроксиокомплексов, и при некоторых рН они могут полностью вытеснить хлорокомплексы.

Для случая, когда растворы представляют собой гетерогенную систему, содержащую две твердые фазы  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgCl}$ , при комнатных температурах и давлениях равновесие определяется только соотношением активностей хлорид- и гидроксил-ионов в растворах. Это видно из реакции, ограничивающей устойчивость твердых фаз:



Равновесное состояние приведенной реакции обеспечивает присутствие обеих твердых фаз, каждая из которых, будучи связанной с продуктами растворения соответствующими константами, обуславливает присутствие в растворе соответственно хлоро- и гидроксо-комплексов. Оба типа комплексов присутствуют в растворах до тех пор, пока условия обеспечивают существование смеси двух твердых фаз.

Если соотношение хлор- и гидроксил-ионов таково, что одна из твердых фаз полностью растворяется, то в растворе также могут существовать оба типа комплексов, однако доля комплексов—продуктов растворения отсутствующей фазы — будет тем больше, чем меньше отклоняются равновесные значения рН и рCl от условий выполнения равновесия.

Если же в системе отсутствуют обе твердые фазы, то распределение хлоро- и гидроксокомплексов в растворе может быть установлено по соотношению между константами соответствующих гомогенных реакций. Границы гомогенности раствора определяются неравенствами

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] < \text{ПР}_{\text{AgCl}}; \quad [\text{Ag}^+] [\text{OH}^-] < \text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{O}}.$$

Эти же неравенства являются условием реализации реакции



из которой видно, что комплексы обоих типов будут равновесны при любых рН и рCl, не нарушающих неравенств, определяющих границы гомогенности. Образование хлоридного и гидроксидного нейтральных комплексов серебра обуславливает существование и других равновесных с ними хлоро- и гидроксокомплексов, причем доля последних должна возрастать с увеличением рН среды.

### 3. Смешанные комплексы серебра

В хлоридных растворах, помимо однородных комплексов типа  $\text{AgX}_n^{1-n}$ , могут возникать и смешанные билигандные комплексы  $\text{AgX}_n\text{Y}_m^{1-n-m}$ . Определить условия, в которых максимально образуются смешанные комплексы, в координатах рН—рCl несложно. Для этого можно воспользоваться эмпирической зависимостью между концентрационными константами однородных комплексов и равновесными концентрациями соответствующих им лигандов, установленной В. И. Белеванцевым и др. [16]:

$$\frac{\beta'_i [A]^i}{\beta'_i [B]^i} = 1,$$

где  $\beta'_i$  — концентрационная константа устойчивости комплекса  $\text{MA}_n$ ;

$\beta_1''$  — концентрационная константа устойчивости комплекса  $MВ_n$ ;  $[A]$  и  $[B]$  — равновесные концентрации лигандов, образующих комплексы типа  $MA_nB_{N-n}$ ;  $N$  — координационное число металла-комплексообразователя.

Решая уравнение, найдем, что при координационных числах серебра 2 и 3 с образованием смешанных комплексов при комнатных температурах можно не считаться, поскольку

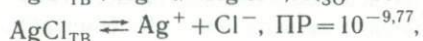
$$N=2, \lg [Cl] = -14,8 - pH;$$

$$N=3, \lg [Cl] = -14,2 - pH.$$

При низких температурах смешанные хлорогидроксикомплексы серебра могут появляться лишь при очень высокой щелочности растворов (при pH более 14).

#### 4. Полиядерные комплексы серебра

В хлоридных растворах, помимо хлоро- и гидроксиокомплексов с одним центральным катионом, могут иметь место полиядерные анионы и катионы (например,  $Ag_3(OH)_4^-$  или  $Ag_2Cl^+$ ). Образованию многоядерных комплексов содействуют или низкие содержания хлоридов (при отсутствии других лигандов-комплексообразователей), или высокие содержания серебра. Поскольку в гидротермальных растворах концентрации хлора всегда много выше концентраций серебра, образование хлоридных полиядерных комплексов серебра маловероятно, тем более в условиях низких поверхностных температур. Несложный расчет с учетом константы образования биядерного хлорокомплекса и произведения растворимости  $AgCl$ , исходя из уравнений



показывает, что концентрация  $AgCl^-$  может быть существенной только при исчезающе малой концентрации хлорида или же при максимальной концентрации связанного серебра, хотя и в этом случае доля  $Ag_2Cl^+$  будет составлять только  $1/10^{4,56}$  часть от содержания  $Ag$ . Естественно, доля комплексов с большим числом ядер будет еще меньше.

По такой схеме рассчитана и концентрация полиядерных гидроксидных ионов. При этом в качестве исходной устойчивой фазы принята  $Ag_2O_{ТВ}$ , а не  $AgOH$ , которая, как известно, метастабильна и распадается на  $Ag_2O$  и  $H_2O$ . Расчеты, выполненные для гидроксиокомплексов, показывают, что концентрация  $Ag_2OH^+$  составляет почти половину концентрации ионов серебра и равна  $0,457: 2Ag^+ + OH^-; \dots Ag_2OH^+$ .

$$\beta = \frac{[Ag_2OH^+]}{[Ag^+]^2 [OH]^-} = 10^{7,39}, \text{ следовательно,}$$

$$[Ag_2OH^+] = 10^{7,39} [Ag^+]^2 [OH^-].$$

Из произведения растворимости  $Ag_2O$  находим

$$PP_{Ag_2O} = [Ag^+] [OH^-] = 10^{-7,73},$$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-7,73}}{[OH^-]}.$$

Подставляя полученное значение, определим

$$[\text{Ag}_2\text{OH}^+] = 10^{7,39} [\text{OH}] \cdot \left( \frac{10^{-7,73}}{[\text{OH}^-]} \right)^2 = \frac{10^{-8,07}}{[\text{OH}^-]}.$$

Из отношения

$$\frac{[\text{Ag}_2\text{OH}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-8,07}}{[\text{OH}^-]} \cdot \frac{10^{-7,73}}{[\text{OH}^-]} = 10^{-34} = 0,457$$

видно, что при отсутствии свободного хлорид-иона, комнатных температурах и равновесных значениях pH, отвечающих нейтральным-слабощелочным растворам, концентрация  $\text{Ag}_2\text{OH}^+$  значительна и составляет почти половину концентрации ионов серебра. Следовательно, склонность к образованию полиядерных частиц у гидроксидных комплексов серебра значительно выше, чем у хлорокомплексов серебра. При комнатных температурах биядерный гидроксидный комплекс серебра может достигнуть существенных концентраций в очень широком интервале pH растворов — от нейтральных до щелочных, где могут иметь место максимальные концентрации аква-иона серебра. В сильно щелочных растворах при pH=12—13 его сменяет более сложный комплексный анион, содержащий в ядре три иона серебра. Следовательно, возможность образования гидроксидных полиядерных форм серебра в хлоридных растворах может быть причиной увеличения общей концентрации серебра в гидротермах.

#### 5. Условия образования гидроксокомплексов серебра в хлоридных растворах при повышенных температурах

Образование гидроксокомплексов серебра (I) в растворах с концентрацией KCl от 0,1 до 2,0 моль/кг было изучено методом потери веса гранулы Ag(k) при температуре  $210 \pm 5$  °C и различных величинах pH. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 3$  °C; осевой и радиальный градиенты в рабочей печи составляли  $\pm 2$  °C. Изменение pH растворов в процессе экспериментов определялось по сравнению с контрольным раствором, проведенным через все технологические операции подготовки эксперимента. Время выдержки автоклавов при заданной температуре составляло не менее 72 ч. По данным Г. Р. Колонина (1976 г.), этого времени достаточно для достижения термодинамического равновесия в серебросодержащей хлоридной системе. Исследование растворов и осадков проводилось после вскрытия автоклавов. При этом состав растворов контролировался спектрофотометрически и pH-потенциометрически; состав осадка — рентгенометрически и методом ИК-спектроскопии. Потеря веса серебра определялась гравиметрически и титрометрически.

Эксперименты были поставлены, исходя из предположения, что если гидроксокомплексы серебра (I) действительно существуют в хлоридных растворах, то в осадке, образующемся при закалке автоклавов, обязательно должен быть обнаружен  $\text{AgOH}_{\text{TB}}$ . Появление этого осадка свидетельствует о равновесии типа



Возникшая метастабильная фаза подвергается деградации:



При этом в равновесии с осадком могут быть не только гидроксокомплексы, но и хлорогидроксокомплексы серебра.

Важнейшим фактором, влияющим на состав образующегося осадка, является скорость охлаждения раствора. При очень медленном охлаждении можно допустить, что при любой температуре состав раствора будет равновесным. В этих условиях концентрация раствора по серебру будет систематически ниже растворимости  $\text{AgCl}_{\text{ТВ}}$  при этой же температуре. При  $200^\circ\text{C}$  в  $0,1 \text{ M}$  растворе  $\text{NaCl}$  растворимость металлического серебра составляет  $1,35 \cdot 10^{-3}$  г-экв/кг, растворимость же  $\text{AgCl}_{\text{ТВ}}$  в этих же условиях, по данным Т. М. Сьюарда [264], составляет  $1,96 \cdot 10^{-3}$  г-экв/кг. Следовательно, исходные растворы при температуре эксперимента разбавлены по  $\text{AgCl}_{\text{ТВ}}$  и тем более по  $\text{Ag}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$ , что можно выразить неравенствами



где  $K_1$  и  $K_2$  — константы равновесий реакций осадкообразования



Если эти неравенства выполняются, то концентрация недиссоциированных хлорида серебра и гидроокиси ниже концентраций, определяющих начало осадкообразования. При достижении определенной температуры начинается образование твердой фазы, но только  $\text{AgCl}_{\text{ТВ}}$ , поскольку  $\text{AgOH}_{\text{ақ}}^{\circ}$  к этому времени преобразуется в  $\text{AgCl}_{\text{ақ}}^{\circ}$ .

Резкое охлаждение растворов (закалка автоклавов) создает кинетические предпосылки для образования пересыщенных растворов как по  $\text{AgCl}^{\circ}$ , так и по  $\text{AgOH}^{\circ}$ . Если быстро отделить образовавшийся осадок от раствора  $\text{KCl}$ , исключая тем самым превращение  $\text{Ag}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$  в  $\text{AgCl}_{\text{ТВ}}$ , то в нем можно обнаружить две твердые фазы.

На различия в составе осадка, полученного медленным и быстрым охлаждением растворов, указывают данные инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа.

По результатам ИК-спектроскопии осадок, полученный медленным охлаждением раствора, в интервале волновых чисел от  $4000$  до  $1300 \text{ см}^{-1}$  прозрачен и не содержит каких-либо посторонних полос, указывающих на присутствие нескольких фаз. Регулярные съемки осадка, проводившиеся на протяжении двух суток, показали систематическое повышение пропускания в области  $400\text{—}800 \text{ см}^{-1}$  и сдвиг слабой полосы от  $3560$  до  $3600 \text{ см}^{-1}$ , который, по данным К. Накамото [121], отвечает валентным колебаниям  $\text{OH}$ -иона воды. Рентгеновская прозрачность препарата позволяет считать осадок хлоридом серебра.

Осадок из автоклава, подвергающегося резкому охлаждению, дает иной спектр. На нем отчетливо видны три полосы поглощения в области от  $1360$  до  $1460 \text{ см}^{-1}$ . На спектре синтезированного препарата  $\text{Ag}_2\text{O}_{\text{ТВ}}$  область проявления этих полос отвечает интервалам групповых частот валентных колебаний связи  $\text{Ag—O}$ . Все это позволяет идентифицировать осадок как смесь, содержащую  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgCl}_{\text{ТВ}}$ .

Аналогичные результаты получены по данным рентгенофазового анализа осадка. Осажденная твердая фаза, полученная закалкой автоклава, снималась на УРС-55А. Идентификация веществ в смеси проводилась сопоставлением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответствующих линий дебаеграммы смеси и стандартных рентгенограмм  $\text{AgCl}$  и

$\text{Ag}_2\text{O}$ . Результаты сравнения показывают, что в осадках, полученных закалкой, присутствует как  $\text{AgCl}$ , так и  $\text{Ag}_2\text{O}$ . На дебаеграммах по осадкам, полученным медленным охлаждением, присутствуют линии  $\text{AgCl}$  и неотнесенные линии, возможно, какой-то двойной соли, типа  $\text{KAgCl}_2$ .

### 6. Влияние концентрации хлорида на комплексообразование серебра

Поведение серебра в зависимости от концентрации хлор-ионов в растворах было изучено спектрофотометрическим методом. Исследовались три серии растворов. В первой серии изучалось растворение хлорида серебра в растворах хлористого калия при комнатных температурах без последующего нагревания. Во второй — растворение металлического серебра проводилось при нагревании и последующем медленном охлаждении автоклавов с растворами; третья серия подобна второй, но растворы подвергались быстрому охлаждению.

Проведенное сопоставление результатов спектрофотометрического исследования всех серий растворов привело к ряду интересных выводов. Максимальные концентрации серебра в растворах достигаются при концентрациях хлорида более 0,5 моль/л, независимо от того, подвергался раствор нагреванию или нет. Об этом свидетельствует аналогичный ход кривых растворимости хлорида серебра и металлического серебра на графике в координатах  $D_{\text{max}} - [\text{Cl}^-]$  (рис. 40). Однако, несмотря на близость оптических плотностей растворов различных серий, исследованные растворы все-таки неравновесны: в спектрах растворов, подвергавшихся нагреванию, зафиксирован ряд полос поглощения, отсутствующий в спектрах растворов, полученных при нормальных условиях. Появление этих полос, вероятно, связано с образованием при высоких температурах в хлоридных растворах неидентифицированных комплексов серебра (рис. 41).

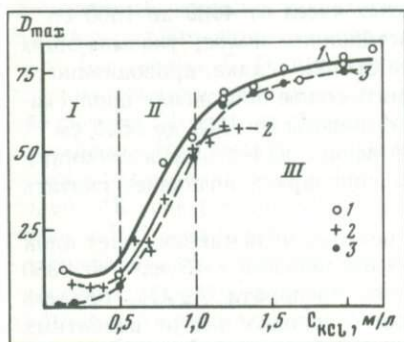


Рис. 40. Зависимость максимальной оптической плотности хлоридных растворов серебра, полученных после медленного охлаждения (1), закалки автоклавов (2) и в нормальных условиях (3)

Области раствора различной концентрации  $\text{KCl}$ : I — низкая, II — средняя, III — высокая

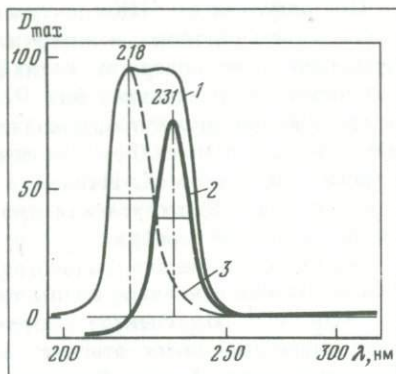


Рис. 41. Полоса поглощения комплекса  $\text{AgCl}^{3+}$  (2), выделенная спектрофотометрически из спектра раствора серебра в 2л  $\text{KCl}$  (1) и вид полосы поглощения комплекса  $\text{AgCl}^{2-}$  в тех же условиях (3)

Основными формами комплексных соединений серебра в таких растворах является двух- и треххлористое, что также было отмечено Г. Р. Колониным с сотрудниками [134]. Для комплекса  $\text{AgCl}_3^{-2}$  определена область концентраций хлорида, в пределах которой вклад этого комплекса в общую растворимость серебра является значительным: от 1,2 моль/л и выше.

По растворам с концентрацией хлорида меньше 0,5 моль/л, подвергшимся нагреванию в автоклавах, в крайней ультрафиолетовой части спектра зарегистрированы полосы поглощения, присутствие которых, вероятно, вызвано образованием ряда комплексных соединений, находящихся в состоянии «замороженного» равновесия. В растворах нормального режима хранения таких полос нет. Кроме того, в быстроохлажденных при закалке автоклавов растворах спектрофотометрированием обнаружены полосы рассеяния излучения твердой фазой. Установлена корреляция параметров этих полос с концентрацией хлорида и рН среды, что позволяет высказать предположение о появлении в условиях закалки и недонасыщенности растворов хлоридом гидроксо соединений серебра, образующих при пересыщении метастабильную твердую фазу  $\text{AgOH}_{\text{ТВ}}$ .

#### § 5. ВЫВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Подводя итог проведенному экспериментальному изучению особенностей комплексообразования золота и серебра в водных хлоридных и серусодержащих растворах в различной физико-химической обстановке, можно сделать следующие выводы:

**Золото (комнатные температуры).** В хлоридных растворах Au в основном образует разнообразные хлорокомплексы Au(III) с общей формулой  $\text{AuCl}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ . Соотношение комплексов определяется аналитической концентрацией металла, содержанием Cl-иона и рН среды. Установлены комплексы Au(I) и Au(III). Доля комплексов Au(I) связана пропорциональной зависимостью с концентрацией Cl-иона и обратной с концентрацией металла. Увеличение щелочности растворов ведет к ступенчатому гидролизу, начало которого при  $[\text{Cl}^-] = 0,1$  м/л приходится на рН=4. При рН=7,6 происходит разложение гидроксокомплексов и восстановление основной части золота до металла. Восстановление происходит необратимо через комплексы Au(I).

В серусодержащих хлоридных растворах в условиях низких концентраций серы (—II) восстановление Au(III) до Au(I) происходит за счет окислительно-восстановительного взаимодействия комплексов Au(III) с сульфидной серой, которая при рН=3, окисляясь, дает коллоидную серу. Комплексообразование Au(III) с S(—II) не происходит. В щелочных растворах при рН>8 восстановление Au(III) до Au(I) идет с образованием  $\text{SO}_3^{-2}$  ионов. При этом часть образующегося комплекса  $\text{AuCl}_2$  участвует в реакции замещения лиганда на  $\text{SO}_3^{-2}$ . В промежуточных по рН растворах механизм окисления-восстановления смешанный (рис. 42).

Дальнейшее увеличение содержания серы (—II) в растворе приводит к полному замещению  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{SO}_3^{-2}$  лигандов в комплексных соединениях золота (I) на гидросульфидные. Основные процессы окисления-восстановления и комплексообразования для золота в системе Au(III) —

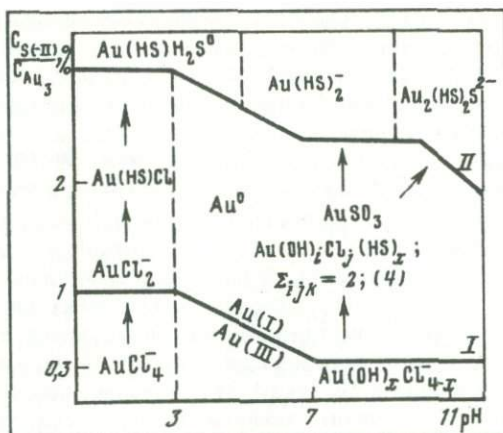


Рис. 42. Диаграмма распределения основных форм комплексных соединений золота; символ  $Au^0$  определяет область под кривой II и  $pH > 3$  возможного появления металлического золота

$Au(I) - Cl^- - OH^- - S(-II) - H_2O$  сведены в диаграмму (см. рис. 44), иллюстрирующую зависимость отношения концентраций исходных компонентов от кислотности-щелочности растворов. При составлении этой диаграммы учтены закономерности поведения золота в  $Cl^- - OH^- - H_2O$ -системе. Важным следствием из данной диаграммы является тот факт, что наличие сульфидной серы даже в очень малых концентрациях в подобных системах сильно сказывается на поведении золота (I). Для описания систем, содержащих двух-трехкратное по сравнению с концентрацией  $Au(I)$  количество  $S(-II)$ , известные представления о свойствах хлоро- и гидроксо-комплексных соединений золота (I) становятся полностью неприменимыми.

Для суждения о механизме рудообразования может быть использована часть диаграммы, лежащая выше кривой I, поскольку процессы окисления-восстановления с участием золота (III) (ниже кривой I) в реальных гидротермальных системах вряд ли возможны.

Взаимодействие серосодержащих соединений с кислородом приводит к образованию в кислых нейтральных растворах тиосульфат-иона; в щелочных  $S(IV)$  окисляется до сульфата и  $S(-II)$  до полисульфидов.

Металлическое золото в системе возникает за счет диспропорционирования комплексов  $Au(I)$ : сульфидных в кислой и нейтральной среде и гидроксидных в щелочной. Диспропорционирование гидросульфидных комплексов  $Au(I)$ , по-видимому, вследствие замедленной кинетики не проявляется. Максимальные концентрации  $Au(I)$  в растворах, вероятно, совпадают с периодом наибольшей активности  $HS^-$ -иона и обусловлены ступенчатым комплексообразованием. В щелочных растворах золото образует устойчивый коллоид  $Au_2S$ , растворимость которого увеличивается пропорционально концентрации сульфидной серы.

**Золото (повышенные температуры).** Повышение температуры облегчает процесс восстановления  $Au$ , но при этом ускоряется и обратный процесс растворения. Более интенсивно протекает гидролиз хлорокомплексов, который может проявиться даже в весьма кислых растворах. Чем выше  $pH$

и температура, тем интенсивнее и глубже протекает гидролиз. При температуре более 100 °С наряду с усилением гидролиза происходит и активизация процесса восстановления Au(III) до металла через комплексы Au(I). При  $T=150^\circ \text{C}$  в растворе не превышает  $n \cdot 10^{-6}$  г-ион/л. Восстановление золота, возможно, протекает при участии воды. При этом происходит подкисление растворов и повышается Eh системы за счет выделения  $\text{O}_2$ .

В хлоридных растворах, исходно содержащих Au(I), S(-II) и  $\text{SO}_4^{-2}$  ионы, повышение температуры до 90 °С приводит к полному разрушению тиосульфата. При этом образуются сульфид-, сульфит- и сульфат-ионы. В растворах при 150 °С устанавливается равновесие  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ . Коллоид  $\text{Au}_2\text{S}$  разрушается при нагревании свыше 60 °С.

При концентрации сульфидной серы в исходных растворах более  $10^{-2}$  моль/л повышение температуры до 150 °С мало влияет на состав и соотношение компонентов, характерных для начальных растворов.

Комплексы Au(I) устойчивы в близонейтральных растворах при температурах до 150 °С даже при условии полного окисления всей серы до сульфатной.

**Серебро (комнатные температуры).** Формы проявления серебра в хлоридных растворах более многообразны вследствие того, что Ag(I) обладает переменным координационным числом. При очень малой концентрации Cl-иона возможно образование полиядерных хлоридных комплексов Ag(I), и тем больше, чем больше отношение  $[\text{Ag}] / [\text{Cl}]$ . Увеличение pH способствует образованию полиядерных гидроксидных комплексов Ag(I). Возможность образования этих форм обуславливает увеличение растворимости и, следовательно, общей концентрации металла в растворах. Хлорокомплексы Ag(I) устойчивы в широком интервале pH растворов от кислых до очень щелочных. Условия устойчивости определяются однородностью системы (гомо- или гетерогенностью), концентрацией Cl-иона и pH среды.

**Серебро (повышенные температуры).** Так же как и для Au, для Ag характерен процесс гидролиза его хлорокомплексов, усиливающийся с ростом температуры. При  $T=200^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH}=5-8$  и  $\text{pCl}=3-7$  серебросодержащая система представляет собой смесь полианионов. Преимущественными формами существования серебра при повышенных температурах являются хлоридные, хлорогидроксиокомплексы. Окисление серебра осуществляется, видимо, за счет восстановления  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}^+$ -ионов до водорода.

Таким образом, экспериментальное изучение особенностей поведения золота и серебра в хлоридных и серусодержащих растворах позволили установить взаимосвязь и взаимозависимость важнейших физико-химических параметров процессов комплексообразования: температур, состава растворов, концентраций металла и лиганда, кислотности-щелочности и окислительно-восстановительного потенциала среды. Результаты проведенных экспериментальных исследований дают возможность, с одной стороны, в значительной мере пополнить сложившиеся к настоящему времени представления о химии золота и серебра, с другой — могут явиться исходными при геохимических интерпретациях.

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Геологическое строение, минералого-геохимические свойства и результаты термобарогеохимического исследования золото- и сереборудных месторождений указывают на глубокую специфичность их физико-химических условий формирования. Как было показано, изученные месторождения отличаются друг от друга прежде всего структурными условиями локализации, характером связи с магматизмом, особенностями метаморфизма вмещающих пород, минеральным составом рудных тел. Однако главным условием, определяющим генетический облик месторождений, является характер проявления магматизма и форма связи с ним оруденения.

### § 1. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ОРУДЕНЕНИЯ: ВУЛКАНОГЕННЫЕ, ВУЛКАНОГЕННО-ПЛУТОНОГЕННЫЕ И ПЛУТОНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его внешнего обрамления наиболее крупные рудоносные зоны с золотым и серебряным оруденением обнаруживают тесную связь с вулканическими (игнимбритовыми, игнимбрит-андезитовыми) и более сложными вулканоплутоническими (включающими гранитоиды) магматическими формациями. Эти формации слагают разнообразные вулканоструктуры.

Исследованиями В. Ф. Белого [17] показано, что для внешней зоны Охотско-Чукотского вулканогенного пояса наиболее характерны изометрические отрицательные вулканоструктуры (оседания, кальдерные комплексы, сопровождающиеся внекальдерными депрессиями; интрузивно-эффузивные структуры). В пределах некоторых из них развитием пользуются вулканокупольные поднятия.

Формирование этих структур, исходя из общих представлений о строении земной коры под вулканическими поясами [196], обусловлено существованием непосредственно под ними неглубоко залегающих периферических очагов, магмовыводящие каналы которых (вулканические жерла) располагаются в пределах самих структур. Вулканоструктуры оседания образуются вследствие излияния лав и выброса пирокластического материала из периферических магматических очагов и прогибания кровли. Кальдерные структуры и сопровождающие их внекальдерные депрессии, по общему мнению, связаны с катастрофическими извержениями периферических магматических очагов, вызывающими обрушение кровли.

Формирование кислых магм, столь характерных для Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, вероятно, связано с дифференциацией базальтоидных лав периферических очагов или же с их раскислением в ходе переплавления вмещающих пород [17]. Высокая насыщенность магмы летучими компонентами обеспечивает ее агрессивность и объясняет способность к извержениям, сопровождающимся выбросами больших объемов пирокластического материала. Кислые магмы, потерявшие большую часть летучих компонентов и, следовательно, свою подвижность, в процессе оседания кровли или нового поступления магматических масс из глубины земной коры выжимаются

в краевые части депрессий, образуя при остывании цепочки неглубоко залегающих интрузивных (полнокристаллических и субвулканических) тел гранитоидного состава. Если внедрение кислых интрузивных тел происходит в пределах вулканических просядок, то это приводит к формированию вулканопольных структур.

Развитие вулканоструктур, с которыми связано золотое и серебряное оруденение, можно разделить на два этапа: вулканический и плутонический. Вулканический этап отвечает периоду формирования структур оседания и кальдерных комплексов; плутонический — периоду выжимания кислых магматических масс в краевые части депрессий. Следует отметить, что процесс формирования кальдер, вероятно, только на начальном этапе можно рассматривать как плутонический (этап взрыва, выброса пирокластических масс, излияния лав). Формирование же гранитоидных интрузивов представляет уже иной этап. На всех этапах развития вулканоструктур магматическая деятельность сопровождалась гидротермальной деятельностью и в итоге образованием оруденения.

Существует достаточно определенная связь между рудоносными зонами, магматическими формациями и вулканоструктурами Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Вероятно, эту связь можно рассматривать не только как пространственную, но и как генетическую. Доказательством этому могут служить следующие соображения: глубина зарождения гидротермальной системы в зонах развития вулканоструктур, вероятно, не может быть больше глубины образования периферического магматического очага; появление гидротерм связано с отделением растворов от водонасыщенных магм; источником золота и серебра являются периферические магматические очаги и переработанные ими породы кровли; проявление гидротермальной деятельности не только завершает, но и сопровождает магматические процессы; термодинамические параметры минералообразования коррелируются с этапами магматической активизации структур; резкое изменение минерального состава рудных тел отвечает периодам инверсий магматического режима.

Общей причиной, обусловившей единство вулканоструктур, вулканоплутонических ассоциаций, гидротермальных метасоматитов и оруденения, явилось развитие периферического магматического очага, являющегося первоосновой всех последующих геологических и гидротермальных процессов. Взаимосвязь и взаимозависимость этих процессов позволяет говорить о возможности выделения магматогенно-гидротермальных систем в пределах Охотско-Чукотского пояса. Однако сложные взаимоотношения вулканоструктур сильно затрудняют установление границ подобных систем. Тем не менее иногда (в поле развития обособленных вулканоструктур типа кольцевых интрузивно-эффузивных комплексов) магматогенно-гидротермальные системы носят автономный характер. Выделенные магматогенно-гидротермальные системы отличаются от магматогенно-рудных систем Г. М. Власова [33] тем, что главные их элементы — вулканоструктуры — могут быть и не рудоносны (рис. 43).

Выделение магматогенно-гидротермальных систем в определенной мере можно считать развитием идей Г. М. Власова и Р. Х. Силитоу [33]. Однако имеются и существенные отличия. В магматогенно-гидротермальных системах формирование интрузивных тел может осуществляться в близповерхностной обстановке на глубинах до 500—600 м от палеоповерхности;

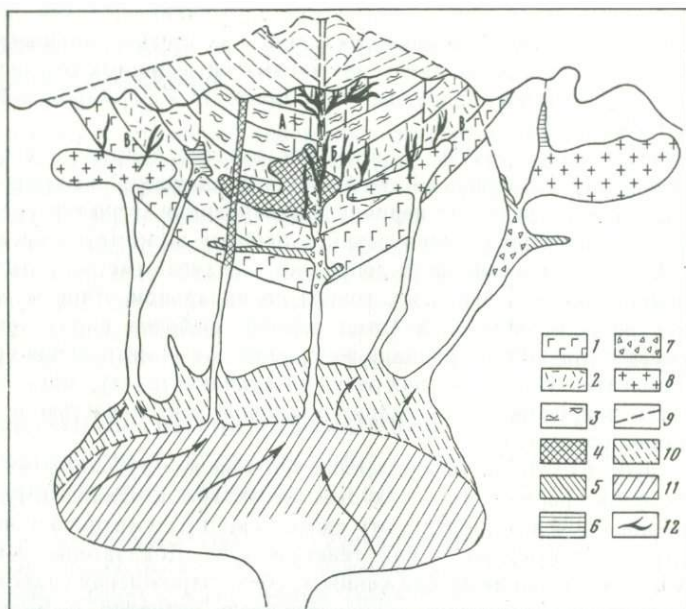


Рис. 43. Схема магматогенно-гидротермальной системы (построена с использованием материалов В. Ф. Белого [17])

Стратифицированные покровные образования: 1 — базальты, андезито-базальты; 2 — липариты, дациты, их туфы; 3 — андезиты, андезито-дациты, их туфы. Субвулканические интрузии: 4 — базальты, андезито-базальты; 5 — дациты; 6 — липариты, липарито-дациты; 7 — брекчии в жерловинах; 8 — граниты, гранит-порфиры; 9 — разломы. Продукты дифференциации в периферическом очаге андезито-базальтовой магмы: 10 — кислого состава; 11 — основного состава; 12 — гидротермальные жилы: А — вулканогенные; Б — вулканогенно-плутоногенные; В — плутоногенные

образование золота, серебра и полиметаллического оруденения происходит не в недрах стратовулкана, а значительно ниже его подошвы. В противном случае золото-серебряные месторождения в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса были бы уничтожены эрозионными процессами, так как почти полностью и на всей территории пояса стратовулканы разрушены.

Формирование оруденения в пределах магматогенно-гидротермальных систем имеет, во-первых, этапный, во-вторых, зональный характер. На ранних стадиях развития вулканоструктур в период проявления вулканизма и по завершению его в приповерхностной обстановке образуются сурьмяно-ртутные с золотом и золото-серебряные месторождения; на поздних стадиях после внедрения гранитоидных интрузивов в среднеглубинных условиях — сложнотектонические золото-серебряные с молибденом, вольфрамом, оловом, золото-редкометалльные и золотые малосульфидные.

Представляется возможным выделить в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса три генетических типа золотого и серебряного оруденения: вулканогенное, вулканогенно-плутоногенное и плутоногенное. При этом следует иметь в виду, что плутоногенные месторождения зон обрамления представляют собой фацию оруденения, парагенетически связанную с развитием вулканогенного пояса, поскольку гранитоидные интрузивы, с которыми

ассоциирует оруденение, аналогичны гранитоидам вулканоплутонических комплексов, слагающих рудоносные вулканоструктуры. Плутоногенные месторождения мезозой локализованы в иного типа структурах, не имеют явных признаков генетической связи с интрузивными телами, отличаются иным составом и более стабильным физико-химическим режимом минералообразования, чем месторождения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса.

Для вулканогенного оруденения характерна парагенетическая связь с эффузивным и субвулканическим интрузивным магматизмом. К месторождениям этого типа отнесены сурьмяно-ртутные золотосодержащие, золото-сульфоантимонитовые и золото-сфалерит-галенитовые. Формирование оруденения происходило сразу же после завершения вулканических процессов, без какого-либо существенного перерыва. В пределах некоторых рудных полей гидротермальные процессы протекали практически одновременно с вулканической деятельностью, проявляясь на различных участках. Значительный температурный диапазон формирования этих месторождений, их близповерхностное размещение, многостадийность, проявление высокотемпературного минералообразования, площадной тип гидротермального метаморфизма указывают на весьма активную постмагматическую деятельность и химическую агрессивность вулканогенных гидротермальных растворов. Отличительным признаком вулканогенных месторождений является интенсивное развитие метаколлоидных мелкокристаллических и колломорфных, а также каркасно-пластинчатых агрегатов кварца, адуляра, карбонатов, совместно с минералами серебра и электрумом.

В связи с вопросом об источнике рудных компонентов небезынтересны данные о происхождении одного из вулканогенных золото-серебро-полиметаллических месторождений Северной Америки — Комсток-Лоуд. По данным изучения изотопных отношений водорода и кислорода воды первичных включений в продуктивном кварце Дж. Р. О'Нилом и М. Л. Зильберманом [130] сделан вывод о большой доле магматической воды во флюиде, принимавшем участие в формировании оруденения этого месторождения.

Вулканогенно-плутоногенное оруденение представлено месторождениями золото-серебряной (золото-аргентитовый, серебро-аргентитовый, золото-пиритовый типы), золото-медно-молибденовой и золото-мышьяк-сурьмяной формаций. Эти месторождения, обладая в той или иной мере всеми характерными чертами типично вулканогенного оруденения, вместе с тем несут несвойственные ему признаки плутоногенности. Они выражаются прежде всего в парагенетической связи месторождений не только с эффузивными и субвулканическими комплексами, но и гипабиссальным интрузивным (гранитоидные тела). Такая связь обусловила исключительно широкий температурный диапазон формирования этих месторождений, развитие наряду с гидротермальным контактового метаморфизма пород, высокую активность рудообразующей системы на протяжении всех этапов формирования месторождений, проявление несвойственной близповерхностным месторождениям высокотемпературной рудной и силикатной минерализации, своеобразие состава и солевой концентрации гидротерм и пр. Проявление в пределах рудных полей вулканогенно-плутоногенных месторождений разноглубинных магматических очагов (подкорового-вулканогенного и корового-плутоногенного), а также сложный разнородный состав месторождений позволяют предположить, что формирование их происходило за счет

по крайней мере двух источников оруденения, отвечающих выявленным типам магматических очагов.

Плутогенное оруденение (месторождения золото-редкометальной и золотой малосульфидной формаций) в отличие от первых двух типов характеризуется парагенетической связью только с гипабиссальными интрузивными телами, относящимися к габбро-диорит-гранодиорит-гранитному комплексу, характерному для Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. При этом для золото-редкометального оруденения такая связь очевидна и носит, по-видимому, генетический характер. Месторождения обычно располагаются в приконтактной зоне интрузивных тел, в пределах интенсивно метаморфизованных осадочных толщ. Рудные тела с золото-редкометальной минерализацией характеризуются полнокристаллическостью. Им свойственны очень высокие температуры минералообразования.

Другая группа месторождений с существенно золотым оруденением располагается обычно на удалении от крупных гранитоидных массивов, хотя и в одних структурах с ними. Вмещающие породы слабо изменены. Связь оруденения с интрузивной деятельностью неопределенна. Однако пространственная совмещенность высокосеребристого золотого оруденения с габбро-диорит-гранодиорит-гранитным комплексом (охотским), который в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса также маркирует золото-сереброносные вулканоструктуры, может указывать на существование определенных связей, если не с самими интрузивными телами, то с периферическими очагами, их породившими. Для Охотско-Чукотского вулканогенного пояса связь высокой сереброносности его внешней зоны с развитием периферических базальтоидных очагов через интрузивно-эффузивные комплексы и вулканоструктуры не вызывает сомнений. А в состав интрузивно-эффузивных комплексов также входит габбро-диорит-гранодиорит-гранитный интрузивный парагенезис. Рудные тела месторождений этой зоны — полнокристаллические существенно кварцевые жилы и минерализованные зоны.

Необходимо указать на отличия рассматриваемых плутогенных месторождений от широко известных плутогенных малосульфидных месторождений Колымских и Чукотских мезозоид. Эти отличия сводятся к брекчированности руд; развитию в жильных телах наряду с натровыми и калиевыми минералами; повышенной сульфидоносности минеральных ассоциаций продуктивных стадий минералообразования; высокой серебристости золота; развитию серебряных минералов.

## **§ 2. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ И МАГМАТИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ**

Выявленная зависимость температурных условий формирования золото-серебрудных месторождений от особенностей проявления вулканического, субвулканического и гипабиссального интрузивного магматизма особенно четко проявляется при анализе закономерностей размещения месторождений, характера развития рудообразующих процессов и условий образования отдельных рудных столбов.

## 1. Вертикальная зональность оруденения

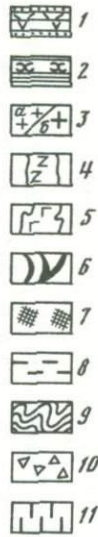







Структурно-геологические условия локализации различных типов золотого и серебряного оруденения Северо-Востока СССР позволяют наметить следующую региональную схему вертикальной зональности его размещения (рис. 44).

Верхнюю малоглубинную зону представляют близповерхностные вулканогенные месторождения, сформированные на глубинах 350—1000 м. Следующую по глубине зону (800—2000 м) представляют вулканогенно-плутоногенные месторождения. И, наконец, плутоногенные золото-редкометальные и существенно золотые месторождения, располагающиеся в структурах основания вулканогенного пояса, относятся к нижней, наиболее глубинной части рассматриваемой региональной схемы зональности оруденения (1500—3000 м). Смена зон по вертикали происходит последовательно с перекрытием менее глубинной зоны более глубинной. Следовательно, абсолютные глубины формирования месторождений различных генетических типов, характеризующих разные зоны оруденения в региональной схеме вертикальной зональности, могут быть и близки.

Каждый из рассматриваемых генетических типов оруденения характеризуется своей, также региональной, зональностью рудоотложения. В наиболее полном виде такая зональность установлена и изучена для вулканогенного и вулканогенно-плутоногенного оруденения Северо-Востока СССР.

Важнейшей особенностью вулканогенного оруденения, отличающей его от плутоногенного, является сопряженность и даже перемежаемость во времени магматического и гидротермального процессов. Более того, последний в определенной мере наследует эксплозивные черты вулканизма, и поэтому отложение руд на месторождениях вулканогенного пояса осуществляется в тесной связи с развитием на определенном уровне гидротермально-эксплозивного брекчирования, совпадающего с зоной температурных пульсаций (инверсионного температурного режима).

Ниже этой зоны располагаются жилы с поясовыми и симметрично-друзовыми текстурами, характеризующие более глубинную зону со стационарным температурным режимом, выше ее отмечаются характерные для близповерхностных месторождений жилы с полосчатыми метаколлоидными текстурами, локализованные в близповерхностной зоне рудообразования со стационарным температурным режимом (изотермической). Наджилный интервал аргиллизации верхних горизонтов месторождений совмещен с близповерхностной зоной стационарного температурного режима. При этом, как показывают многочисленные данные по месторождениям вулканогенного пояса, интервал брекчиевых руд особенно широко и интенсивно развит на золото-медно-молибденовых и высокотемпературных золото-серебряных и серебряных месторождениях. На средне- и низкотемпературных золото-сфалерит-галенитовых, золото-серебряных и сурьмяно-ртутных золотосодержащих месторождениях роль этого интервала существенно снижена. Вместе с тем на средне-низкотемпературных золото-серебряных месторождениях более значительную роль играют «над- и подбрекчиевые» жильные интервалы. Жильный «надбрекчиевый» интервал, верхняя прожилково-метасоматическая часть которого нередко захватывает «надрудную» аргиллитовую «шляпу», характерен преимущественно для сурьмяно-ртутного с золотом оруденения.

Зоны рудообразования			Соотношение магматизма и оруденения	Текстурный облик рудных тел	Температурный интервал минералообразования, °С	Давление при минералообразовании, атм	
По глубине проявления	По температурному режиму	По температурному градиенту					
Ближе к поверхности (от поверхности до 1000 м)	Стационарного режима	Градиентная 15-20°			200-50	до 30	1
		Безградиентная (изотермическая)				365-120	до 190
Средне-глубинная (от 800 до 2000 м)	Инверсионного режима (температурных пульсаций)	Резкопеременного градиента			410-50	1400-20	5, 6, 7, 8, 9
Глубинная (от 1500 до 3000 м)	Стационарного режима	Градиентная 8-10°			до 600	1110-440	10, 11

Поскольку рудоотложение в той или иной мере осуществляется в каждом из перечисленных интервалов, следует рассмотреть физико-химические условия минералообразования в каждом из них сверху вниз [160].

**Близповерхностная зона со стационарным температурным режимом рудообразования.** В ее пределах можно выделить две подзоны: градиентную и безградиентную. Градиентная подзона отвечает приповерхностному интервалу гидротермального метаморфизма. Для большинства вулканогенных месторождений это надрудный интервал с широко развитым метасоматическим каолинитом и алунитом и спорадической вкрапленностью киновари, антимонита, пирита, реже молибденита и халькопирита. Ее мощность даже в пределах месторождений этой формации варьирует в широком интервале от первых метров до 150—200 м. В большинстве случаев эта зона имела выход на дневную поверхность. Температуры минералообразования в рудоносных кварцевых прожилках в зоне варьируют от 50 до 150—200 °С.

В зоне отмечаются скопления сурьмяных (антимонитовых) и ртутных (киноварных) руд, содержащих небольшое количество золота.

Формирование аргиллизитов приповерхностной градиентной подзоны происходило в сравнительно низкотемпературных условиях. Вариации температур растворов от 50 до 200 °С отражают неоднократную и частую смену температурного режима. А это в свою очередь является следствием широкого проявления эксплозивных процессов в гидротермальной системе, парагенетически связанных с вулканической деятельностью. На связь интервала аргиллизации с эндогенными источниками указывает также спорадическое развитие в метасоматитах вкраплений минералов легколетучих элементов — сурьмы и ртути. Широкий площадной характер развития гидротермально измененных пород можно объяснить тем, что в приповерхностных условиях вертикальный водный поток переходит в состояние субгоризонтальных рассеивающихся пластовых вод.

Определенное влияние на температурный режим этой подзоны гидротермальной системы, помимо гидротермальных эксплозивных явлений, оказала также син- и пострудная активизация глубинных базальтоидных, а также неглубокозалегающих гранитоидных очагов, приведшая к разогреву поздних гидротерм и повышению интенсивности их воздействия на вулканы. Высокая теплопроводность рудовмещающих структур определила и значительный температурный градиент в пределах этого интервала гидротермальной системы. Устойчивый температурный градиент (до 15—20 °С) прослеживается вплоть до начала уровня формирования жильных тел. Это особенно характерно для месторождений, имеющих мощные аргиллитовые «шляпы» (золото-сульфоантимонитовый тип). Следует отметить, что для приповерхностных интервалов современных геотермальных систем Камчатки температурный градиент составляет от 2 до 8 °С на 100 м [174].

**Безградиентная подзона изотермического рудообразования.** Этот уровень рудообразования совмещен с интервалом развития метаколлоидных полосча-

**Рис. 44.** Схема вертикальной зональности рудообразования в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его внешнего обрамления

1 — вулканогенные стратифицированные образования пояса; 2 — осадочные образования зон обрамления пояса; 3 — гипабиссальные интрузивные тела гранитоидов; 4 — мелкокристаллические, 6 — крупнокристаллические; 4 — субвулканические интрузивные тела; 5 — дайки среднего и основного состава; 6 — рудные тела; 7 — приповерхностные аргиллизиты; текстуры рудных тел; 8 — массивные, вкрапленные, 9 — ритмично-полосчатые, каркасно-пластинчатые, 10 — брекчиевые, 11 — симметрично-полосчатые, поясовые, гребенчатые

тых жил, находится ниже приповерхностной зоны аргиллизации и является рудоносным для золото-серебряных, сурьмяно-ртутных, в меньшей мере для золото-сфалерит-галенитовых месторождений. Мощность зоны достигает 400—500 м. Для вмещающих пород характерна пропилитизация с интенсивной адуляризацией и гидрослюдизацией. Температура образования метасоматитов определяется в 150—200 °С; внешние зоны околорудных метасоматитов с существенной ролью аргиллизации более низкотемпературны. Жилообразование на месторождениях происходило при низких и средних температурах: на сурьмяных и сурьмяно-ртутных — до 150—200 °С; на золото-серебряных — до 300 °С; на золото-сфалерит-галенитовых — до 365 °С. Зона отличается невысоким температурным градиентом (на золото-сульфоантимонитовых месторождениях температурный градиент в пределах 200—250 м практически не фиксируется).

Особенностью подзоны изотермического рудообразования является пространственная связь рудных тел и субвулканических интрузий. По геологическим данным, глубины и возраст формирования руд и субвулканических интрузивных комплексов примерно одинаковы и составляют 300—500 м и 57—60 млн. лет. Это обстоятельство делает правомерным предположение, что рудообразование происходило в предварительно прогретой вмещающей среде, что исключало большой теплообмен и обеспечивало на локальных участках стабильную температурную обстановку рудоотложения.

Рудообразование в пределах этой подзоны, вероятно, обеспечивает изменение других физико-химических параметров — рН и Eh растворов.

За пределами таких термостатированных участков наблюдается обычный для данной территории температурный градиент, однако при этом не образуются богатые скопления полезных компонентов. Уже отмечавшееся развитие на этом уровне поздних базальтовых даек и интрузивных тел отражается в повышении температур минералообразования продуктов заключительных стадий гидротермального процесса.

**Среднеглубинная зона с инверсионным температурным режимом (температурных пульсаций).** Эта зона пространственно совмещена с интервалом проявления гидротермально-эксплозивного брекчирования. Она является областью преимущественно высокотемпературного рудообразования и типоморфна для вулканогенно-плутоногенных месторождений: золото-серебряных (серебро-аргентитовых, золото-пиритовых), золото-медно-молибденовых и золото-мышьяк-сурьмяных. Минеральные ассоциации этих месторождений носят смешанный, телескопированный характер; брекчиевые текстуры руд резко преобладают; стадийность рудоотложения выявляется с большим трудом.

Рудные тела месторождений этой зоны сформированы в крайне непостоянном физико-химическом режиме. Температуры минералообразования отличаются значительной изменчивостью (по кварцу одной ассоциации до 100—150 °С) даже в пределах одного и того же горизонта. При этом температурный интервал образования минеральных ассоциаций сильно растянут и обычно несопоставим для различных участков рудного тела, хотя характеризует условия минералообразования на одном горизонте. Однако отложение рудных парагенезисов и прежде всего продуктивных независимо от общего температурного состояния системы происходит в узком (20—40°) температурном интервале. Широкое и неоднократное проявление

Т а б л и ц а 21

Результаты спектральных анализов вмещающих пород  
и сухих остатков водных вытяжек из минералов рудных тел, %  $10^{-3}$   
(золото-сульфоантимонитовое месторождение)

Породы	Ba	Be	Cu	Cr	Mg	Mn	Ni	Sn	V	Zr
Андезиты	3	0,1	0,6	20	500	30	6	3	—	20
Базальты	1	—	0,6	20	800	40	—	—	2	30
Липариты	3	—	0,6	30	50	20	20	3	—	10
Плагиогранит-порфиры	3	—	2	20	100	20	—	3	1	10
Кварц 1	—	—	5	3	10	20	10	3	1	—
Кварц 2	—	—	1	1	10	20	5	5	1	—
Кальцит 1	10	0,1	1	—	—	200	1	1	2	3
Кальцит 2	10	0,2	1	—	10	600	—	—	—	3

Примечание. Анализы выполнены в СВКНИИ ДВНЦ, аналитик Л. А. Попова.

гидротермально-эксплозивного брекчирования, вызванное периодической закупоркой рудоподводящих каналов, вызывает телескопированность оруденения и еще более осложняет температурную картину формирования рудных тел.

Непостоянство температур в пределах зоны температурных пульсаций во многом связано с особенностями проявления субвулканического и гипабиссального интрузивного магматизма. Для месторождений этой зоны связь с магматизмом носит сложный характер. С одной стороны, по ряду признаков намечается зависимость оруденения от геохимических особенностей глубинных магматических очагов. Она определяется прежде всего пространственной совмещенностью оруденения с вулканитами и выражается в общности и сопоставимости по концентрациям многих рудогенных элементов в минералах рудных тел и во вмещающих вулканических породах (табл. 21).

С другой стороны, во многих случаях отчетливо видна парагенетическая зависимость оруденения от гипабиссального гранитоидного магматизма, завершающего вулканический цикл в регионе. Она выражается не только в проявлении специфической минерализации, свойственной плутоногенным месторождениям (редкометалльной, сурьяно-мышьяковой, силикатной), но и в изменении температурного режима на поздних стадиях формирования месторождений в результате внедрения интрузий. Вероятно, становление гранитоидных интрузий происходит на глубинах, отвечающих выявленной зоне инверсионного температурного режима (температурных пульсаций). Своеобразие температурных условий рудообразования на этом уровне, по-видимому, в значительной степени связано и с возникновением режима дресселирования, возникающего на участках резкого перепада давлений. Влияние этого эффекта на беспорядочное распределение температуры минералообразования отмечается не только для месторождений Северо-Востока, [166], но и для аналогичных месторождений Северной Америки [257, 185].

Как будет показано далее, для месторождений зоны температурных пульсаций характерно крайнее непостоянство и других физико-химических параметров минералообразования.

**Глубинная зона стационарного температурного режима.** Эта зона располагается ниже зоны гидротермально-эксплозивного брекчирования

(температурных пульсаций) и отвечает уровню развития жильных тел с поясовыми и массивными текстурами. В ней локализованы плутоногенные месторождения с золото-редкометальным и существенно золотым оруденением, приуроченные к структурам основания вулканогенного пояса.

Процессы минералообразования на большинстве месторождений этой зоны четко стадийны, с постоянным снижением температур в пределах отдельных стадий и в целом к этапу завершения гидротермального процесса. Температурные скачки и инверсии носят преимущественно межстадийный характер. Температуры формирования золото-редкометальных месторождений достигают 600 °С. Давления при минералообразовании изменяются в пределах от 440 до 1100 атм. Полнокристаллический, симметрично-поясовый характер руд, устойчивость температур образования одних и тех же минеральных ассоциаций в различных участках одного возраста, отсутствие следов вскипания растворов по включениям в минералах, однотипность фазового состава растворов включений по крайней мере в минералах одной ассоциации свидетельствуют о достаточно стабильных условиях минералообразования.

Таким образом, на золото- и сереброрудных месторождениях Северо-Востока СССР рудоотложение осуществляется главным образом в зонах трех типов: в низко-среднетемпературной изотермической; в разно-, преимущественно высокотемпературной с резко переменным температурным градиентом температурных пульсаций; в средне- и высокотемпературной с устойчивым температурным режимом. Отличительным признаком оруденения, сформированного в изотермической зоне, является широкое развитие метаколлоидных, колломорфных, ритмично-полосчатых и каркасно-пластинчатых агрегатов, образованных практически в безградиентных условиях; в зоне температурных пульсаций — широкое проявление руд с деформационными текстурами (гидротермально-эксплозивные брекчии, зоны сетчатого прожилкования), образованных в условиях резко переменной температурной обстановки; в нижней зоне устойчивого температурного режима — развитие полнокристаллических жильных тел симметрично-поясового строения.

Описанные разнотипные зоны обнаруживают определенные связи, позволяющие представить их в качестве членов общей схемы вертикальной зональности гидротермальной рудообразующей системы в областях развития вулканогенного, вулканогенно-плутоногенного и плутоногенного оруденения. Разработанная схема зональности носит обобщенный характер. Степень проявления отдельных ее членов неодинакова для различных рудных полей. На большинстве месторождений (прежде всего на вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных) обычно хорошо выражены зоны одного, реже двух типов. Хотя не исключено, что в пределах отдельных магматогенно-гидротермальных систем могут присутствовать все три типа выявленных зон.

## **2. О прогрессирующем развитии гидротермальных рудообразующих процессов**

По современным представлениям, гидротермальное минералообразование осуществляется из постепенно охлаждающихся растворов. Для широкого круга плутоногенных месторождений эта схема вполне удовлетворительна. Не опровергают ее как будто бы и данные о формировании так называемых ксенотермальных месторождений, хотя природа этих объектов и не получила достаточно удовлетворительного объяснения.

Вместе с тем, как показали исследования, многие месторождения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса характеризуются неоднотипным режимом развития: регрессирующим (нормальным) и прогрессирующим. Месторождения регрессирующего режима развития формируются с понижением температуры от ранних стадий к поздним; прогрессирующего — отличаются устойчивостью или даже повышением температур минералообразования к заключительным стадиям гидротермального процесса. Причины активизации гидротермальной системы на поздних этапах развития месторождений достаточно разнообразны. Однако определяющими, вероятно, являются сопряженность во времени вулканических (и вообще магматических) и гидротермальных процессов, а также завершение во многих случаях вулканического цикла фазой plutonic магматизма, гидротермальные продукты которого существенно усложняют ранее образовавшиеся минеральные ассоциации вулканогенного генезиса, создавая определенную телескопированность оруденения.

Проявление повторного высокотемпературного минералообразования на гидротермальных месторождениях ранее уже отмечалось как реювенация гидротермального процесса [89, 171]. В. И. Смирнов под реювенацией понимает «возрождение его (рудообразования. — В. Г.) с высокотемпературного уровня после падения температуры к концу предыдущей стадии» [171, с. 130]. В. Н. Котляр, давая генетическое толкование этому явлению, связывает его с повторяемостью вулканических процессов, приводящих к формированию сложных вулканогенно-интрузивных комплексов. При этом, по его мнению, «поствулканическая минерализация проявляется как в связи с ранними фазами внедрения магмы, так и в связи с поздними внедрениями даек разного состава, нередко завершающих образование вулканогенных комплексов» [89, с. 519].

Как видно из приведенного, понятие «реювенация» допускает достаточно широкое понимание явления повторяемости высокотемпературного минералообразования. Однако для Охотского-Чукотского вулканогенного пояса повторное гидротермальное высокотемпературное минералообразование на месторождениях связано не просто с новым, проявившимся после длительного перерыва магматическим этапом. Оно является результатом своеобразного непрерывного развития сопряженных вулканоплутонических и гидротермальных процессов. Это явление можно отнести к особому типу многоэтапного естественного развития единой гидротермальной системы, генетически связанной с циклическим формированием вулканических очагов, образующих вулканогенно-интрузивные магматические комплексы.

В прогрессирующем режиме сформированы многие вулканогенные и вулканогенно-плутоногенные месторождения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса [79].

Типичными представителями месторождений, сформированных в режиме общего понижения температур от ранних стадий к поздним, являются месторождения золото-сфалерит-галенитового и частично золотосульфидно-монитового типов. Так, минералообразование на месторождении золото-сфалерит-галенитового типа протекало в несколько стадий с межстадийными и внутростадийными инверсиями температур до 100—150 °С. Ранняя стадия метаколлоидного и колломорфного кварца характеризуется температурным интервалом 365—290; золото-сфалерит-галенит-кварцевая — 360—160; золото-марказит-кальцитовая — 320—210; сульфидно-карбонатная — 160—

120; барит-опал-хальцедоновая — 120—50 °С. Как видно из приведенных данных, стадийный процесс минералообразования на месторождении идет с постепенным охлаждением гидротермальных растворов, хотя в промежутках между отдельными стадиями имеют место значительные скачки.

Другая группа золото-серебряных месторождений (золото-сульфоантимонитовые, золото-аргентитовые, серебро-аргентитовые, золото-пиритовые) характеризуется не затуханием активности гидротермальной системы в период формирования месторождений, а ее длительной устойчивостью и даже усилением и дальнейшим разогревом гидротерм на завершающих стадиях минералообразования. На это указывают многие признаки: состав минеральных ассоциаций и последовательность их образования, данные термобарогеохимии, характер гидротермальной переработки вмещающих пород. Важной особенностью этих месторождений является широкое развитие послерудных и внутрирудных даек андезитового и андезито-базальтового составов, а также проявления гипабиссального интрузивного магматизма. При этом абсолютный возраст интрузий, даек и рудных тел близок и варьирует в пределах 60—75 млн. лет [159, 55].

Однако далеко не на всех месторождениях с аномальным типом развития отмеченные признаки проявлены в равной степени. Так, на золото-сульфоантимонитовом месторождении повышение температур в послепродуктивный этап (адуляр-кальцитовая и кварц-кальцитовая стадии) выявляется только с помощью детальных термометрических исследований.

Наряду с этим известен ряд объектов, где рассматриваемая схема теплового режима подкрепляется и явно высокотемпературным характером поздних минеральных ассоциаций (стадий). В качестве примера можно привести одно из уже описанных месторождений серебро-аргентитового типа, процесс формирования которого разделен на стадии (см. рис. 14): кварц-хлоритовую — 350—240; сульфидно-полиметаллическую — 395—240; серебро-аргентитовую — 385—260; родонит-родохрозитовую — 370—260; гельвин-гранатовую — 350 °С и выше; призматического кварца — 410—200 °С. Минеральные ассоциации двух последних стадий, являясь наиболее высокотемпературными, развивались на разных участках и, по-видимому, нередко одновременно. Интересно отметить, что в ядерной и периферической зонах роста крупных кристаллов призматического кварца на заключительной стадии минералообразования температуры гомогенизации газовой-жидкой включений часто выше, чем в промежуточных зонах (рис. 45). Эти факты также подтверждают характеризующие особенности температурного режима минералообразования, проявляющиеся на уровне минеральных индивидов.

Развитие позднего высокотемпературного кварцевого материала свойственно ряду месторождений золото-аргентитового типа. Высокотемпературные послепродуктивные ассоциации, включающие в свой состав гранат, пренит, эпидот, волластонит, отмечены также на месторождениях золото-пиритового типа. Для этих месторождений характерно и то, что во вмещающих породах происходило наложение среднетемпературной альбит-эпидотовой пропилитизации на более низкотемпературную карбонат-хлоритовую с почти полным замещением хлорита.

Температурные условия формирования золото-серебряных месторождений с аномальным режимом развития отражены в табл. 22.

Ранее уже отмечалось, что вулканогенному и вулканогенно-плутоногенному оруденению свойственны три типа зон рудообразования. Выявленные

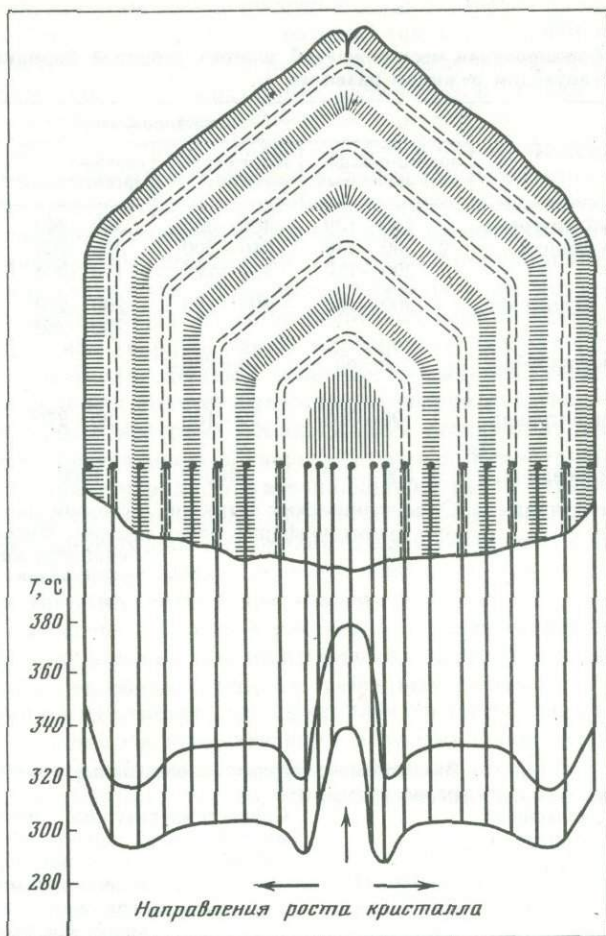


Рис. 45. Распределение температур гомогенизации включений в зональном кристалле кварца месторождений серебро-аргентитового типа

месторождения с прогрессирующим режимом развития пространственно приурочены к изотермической зоне (золото-сульфоантимонитовый и золото-аргентитовый типы золото-серебряного оруденения) и зоне температурных пульсаций (серебро-аргентитовый и золото-пиритовый типы золото-серебряного оруденения) (см. рис. 46).

Как показывают наблюдения, развитие гипабиссального интрузивного магматизма в пределах рудных полей вулканогенных месторождений является, по-видимому, основной причиной активизации гидротермальной системы и образования золото-серебряных месторождений в прогрессирующем режиме развития. При этом степень влияния интрузивного магматизма на вулканогенное оруденение весьма различна и нередко трудно фиксируема.

Так, на месторождениях золото-сульфоантимонитового и золото-аргентитового типов поздние фазы магматической деятельности выразились лишь

Т а б л и ц а 22

## Условия формирования месторождений золото-серебряной формации с прогрессирующим режимом развития

Характеристика	Тип месторождений				
	золото-сульфо-антимонитовый	золото-аргентитовый	серебро-аргентитовый	золото-пиритовый	
Температурный интервал минералообразования (по стадиям)	1	240—130	400—335	350—240	420—135
	2	300—140	340—300	395—260	220—130
	3	290—120	410—220	410—200	445—100
Температура отложения золота, °С		200—180	300—320	260—270 300—260	220—200
Давление минералообразования, атм		5—85	25—280	—	—
Солевые концентрации, г/л		95—195	70—100	20—270	До 250
Глубина формирования, м		300—3.0	1400	1000	—
Характер магматизма	Субвулканические интрузии, экструзии липаритов, дацитов, гранит-порфиров, дайк; андезито-базальтов				
	Гипабиссальные интрузии гранитоидов на глубоких горизонтах месторождений				
	Гипабиссальные интрузии гранитоидов на горизонтах развития рудных тел				
	Высокотемпературные газОВО-водные включения в минералах рудных тел				
Признаки повышения температуры минералообразования	Среднетемпературные пропилиты, турмалинизация, скарноподобные минеральные ассоциации рудных тел				
	Контактово-метаморфические фации метасоматитов кварц-эпидот-пироксен-гранат-турмалинового состава				
Примечание. Стадии минералообразования: 1 — допродуктивная; 2 — продуктивная; 3 — послепродуктивная.					

во внедрениях послерудных даек базальтов и андезито-базальтов. Для них повышение температур гидротерм в заключительные стадии формирования рудных тел выявляется в основном только по включениям в минералах поздних ассоциаций, завершающих минералообразование на месторождениях. На серебро-аргентитовом месторождении внедрение гипабиссальной интрузии произошло уже в пределах рудного поля и зафиксировано скважинами на самых нижних горизонтах месторождения. Влияние интрузивного тела в этих условиях на ранее сформированные метасоматиты и рудные тела уже более определено. Усиливающаяся гидротермальная активность для этого месторождения устанавливается не только по повышению температур гомогенизации включений в минералах поздних ассоциаций, но и по проявлению в составе руд специфического скарноподобного минерального парагенезиса, а также переотложенного самородного серебра. И наконец, для

месторождений, где становление интрузии осуществляется на уровне развития основных рудных тел (золото-пиритовый тип золото-серебряной формации), проявляется максимальный набор признаков прогрессирующего режима развития: высокотемпературные включения в минералах поздних ассоциаций; своеобразные минеральные ассоциации, отличающиеся составом и строением (различные силикаты), высокотемпературные гидротермальные и контакто-метаморфические фации метасоматитов.

Разогрев гидротермальных растворов в каждую из последующих стадий минералообразования сопровождается явлением переотложения ранее образовавшихся минеральных ассоциаций. Так, на золото-сульфоантимонитовых месторождениях отчетливые следы переотложения несет поздняя кальцит-адуляровая ассоциация. На золото-аргентитовых месторождениях переотложению подвергались кварц, а также марганецсодержащая родонит-родохритовая ассоциация. Рудные тела месторождений серебро-аргентитового типа в больших количествах содержат переотложенное самородное серебро. Для золото-пиритовых месторождений типичной параассоциацией является крупнокристаллическая кварц-адуляровая. Несмотря на явно регенерированный характер ряда достаточно широко распространенных минеральных парагенезисов, основные продуктивные минеральные ассоциации ранних этапов рудообразования сохраняют свой состав без существенного видоизменения. В значительной мере это связано с тем, что, во-первых, активизация, вероятно, носила кратковременный характер, а, во-вторых, поступление высокотемпературных растворов поздних стадий происходило не по старым, уже заполненным минеральным веществом рудоподводящим каналам, а по вновь образовавшимся трещинным системам.

Необходимо также отметить, что в ряде случаев переотложение минерального вещества привело к существенному разубоживанию руд продуктами гидротерм, не содержащими полезного компонента (кварцем — на золото-аргентитовых; кальцитом — на золото-сульфоантимонитовых месторождениях).

Распространенность месторождений прогрессирующего режима развития далеко не ограничивается только Охотско-Чукотским вулканогенным поясом и только золото-серебряной формацией. Образование подобных месторождений представляется закономерным и широко распространенным процессом в пределах вулканических поясов. В частности, аналоги таких месторождений известны среди вулканитов Сихотэ-Алиня и районов Северной Америки.

Формирование золото-серебро-теллурического вулканогенно-плутоногенного месторождения Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса происходило в два этапа: первый — образование золото-сереброносных, второй — скарноподобных минеральных ассоциаций. Ассоциация раннего этапа формировалась в очень широком температурном интервале (460–290 °С) [195]. Понижение температур гидротерм этого периода отвечает моменту образования кварц-карбонатной ассоциации (до 240–200 °С). Однако к концу этого этапа (кварц-родонит-карбонатная и золото-сфалерит-теллурическая ассоциация) температура повышается до 340 °С, а в кварц-турмалиновую стадию следующего этапа — до 370 °С. Завершается гидротермальный процесс образованием скарноподобной андезит-пирит-хлоритовой ассоциации. Минералоотложение на этом месторождении, так же как и на аналогичных месторождениях Охотско-Чукотского пояса, прерывается внедрением крупной интрузии диоритов и диоритовых порфиров.

На сходные с описанными черты в режиме минералообразования можно указать и для одного из известных золото-серебряных месторождений Северной Америки — Топопа. Рудные тела этого месторождения приурочены к трахитовому покрову, который прорван субвулканическими телами андезитов и риолитов. Поздний этап рудообразующей деятельности в пределах рудного поля этого месторождения характеризуется образованием кварцевых жил, содержащих вольфрамит и шеелит. В рудном поле Джеймстаун (Колорадо) процесс рудоотложения в течение трех последовательных стадий (серебро-свинцовой, золото-пиритовой и золото-теллуридной) осуществляется практически в одном и том же температурном интервале 375—200 °С, понижаясь от начала стадий к их концу [257].

Выявленная группа вулканогенных золото-серебряных месторождений Охотского побережья имеет ряд общих черт с группой описанных в литературе ксенотермальных месторождений. Основной особенностью ксенотермальных месторождений, как известно, является пространственная совмещенность разнородных минеральных ассоциаций, при этом наиболее ранние из них представляют продукт высокотемпературных гидротерм, а поздние характеризуют низкотемпературные минералообразования. Типичным примером ксенотермальных месторождений может служить Икуно-Акенобе (Япония) [133], приуроченное к типичным вулканогенным породам. На месторождении установлено четыре последовательных стадии минералообразования: кварц-касситерит-сульфидная, кварц-вольфрамит-касситерит-сульфидная, кварц-сульфидная и кварц-золото-серебро-сульфидная. Формирование рудных тел протекало в достаточно широком температурном интервале с повышением температур от ранних стадий к поздним от 350 до 160 °С. В пределах рудного поля широко развиты дайки среднего, кислого и основного состава, имеющие дорудный и послерудный возраст.

На другом ксенотермальном олово-серебряном месторождении Потоси (Боливия) формирование рудных тел также происходило в несколько стадий, продукты которых перекрывают друг друга. Минеральная ассоциация ранней стадии представлена кварцем, пиритом и касситеритом. В следующую стадию отлагались станнин, халькопирит, тетраэдрит и андрит. Завершают образование сульфосоли свинца, галенит и пираргирит. Месторождение сформировалось в близповерхностных условиях в широком температурном интервале, который, по данным Ф. С. Тернора [181], изменяется от 500—400 до 150—100 °С. Таким образом, для ксенотермальных месторождений характерна определенная направленность гидротермального процесса, выражающаяся в последовательном образовании минералов: в ранние стадии вольфрамовых и оловянных, затем медных и свинцово-цинковых, и в заключительный период серебряных и золота.

Сравнивая группу вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных золото-серебряных месторождений Охотско-Чукотского пояса, сформированную в условиях активизации гидротермальной системы, с описанной выше группой ксенотермальных месторождений, можно видеть, что они обладают рядом как общих, так и различных черт. Общими являются приуроченность к вулканогенным образованиям, небольшие глубины формирования, некоторое подобие в составе минеральных ассоциаций, телескопированность оруденения, широкий температурный интервал минералообразования от 500—400 до 160—50 °С. Отличия прежде всего сводятся к последовательности проявления стадий минералообразования. Чуждые для близповерхностных

условий минеральные ассоциации ксенотермальных месторождений характеризуют ранние стадии рудообразующей деятельности гидротермальной системы. Для аномальных золото-серебряных месторождений Северо-Востока аналогичные минеральные ассоциации свойственны поздним стадиям минералообразования. Вместе с тем можно допустить, что положение высокотемпературных минеральных ассоциаций в схеме рудоотложения ряда ксенотермальных месторождений определялось, исходя из традиционных представлений о высокотемпературных ассоциациях, как наиболее ранних. Не исключено, что для некоторых ксенотермальных месторождений принятая последовательность минералообразования не отвечает действительной.

Таким образом, на Северо-Востоке СССР широким распространением пользуются месторождения, сформированные не только в регрессирующем (нормальном), но и в прогрессирующем режимах развития. Это связано с тем, что в пределах вулканогенных поясов завершение вулканических циклов сопровождается плутоническим магматизмом, обусловившим активизацию гидротермальной системы на заключительных этапах формирования вулканогенных месторождений. Плутоногенная гидротермальная деятельность, производя частичный метаморфизм ранее образовавшихся минеральных ассоциаций, вместе с тем отлагает новые высокотемпературные, скарно-подобные минеральные сообщества, существенно усложняющие минеральный состав рудных тел. Характерна резкая смена минеральных ассоциаций от стадии к стадии и даже внутри стадий. Смена парагенезисов указывает на разнотипность рудогенерирующих очагов: вулканогенного (ювенильного) и плутоногенного (ассимиляционного). Вероятно, эти месторождения имеют единую природу, связанную с формированием определенных вулканоплутонических ассоциаций вулканогенных поясов.

### **3. Особенности формирования рудных столбов в близповерхностных условиях**

Анализ распределения участков с богатым промышленным оруденением в пределах вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных месторождений показал, что их положение и интенсивность развития зависят прежде всего от физико-химических условий минералообразования.

Ранее уже указывалось, что распределение продуктивной минерализации в пределах изученных рудных тел имеют крайне неравномерный характер. Внешним признаком, отличающим бананцевые участки от рядовых, помимо обогащенности рудными минералами, является характер раскристаллизации жильных минералов. Интервалы богатых руд на всех горизонтах отличаются исключительно тонкозернистой структурой и практически полным отсутствием газово-жидких включений. Термометрия изредка встречающихся метакolloидных газово-жидких включений в пределах бананцев дает устойчивый, сравнительно низкотемпературный интервал, верхний предел которого не выходит за 200 °С. Температуры эти несомненно отвечают этапу раскристаллизации гелей. Коагуляция первичных коллоидных растворов и образование гелей, вероятно, осуществлялись при более высоких температурах. Подобные системы детально рассмотрены Ю. А. Долговым [63]. За пределами бананцев жильный материал более раскристаллизован. И хотя зерна кварца сохраняют типично метакolloидный облик, в них чаще встречаются

включения с отчетливо видными соотношениями фаз. Раскristаллизация гелей на таких участках происходит при температурах до 240 °С.

Сопоставление интервалов распределения богатых промышленных руд с их термометрическими особенностями дает основание предположить, что формирование рудных столбов происходило в пределах «замкнутой» тепловой аномалии, характеризующейся стабильными температурными условиями. В целом образование минеральных ассоциаций продуктивной стадии в открытых полостях характеризовалось резким изменением физико-химических параметров гидротермальной системы. Результатом этого явилась быстрая полимеризация кремнекислоты и пересыщение растворов. Присутствие электролитов способствовало их коагуляции и образованию гелей. Принимая во внимание, что роль коллоидных частичек кремнекислоты при переносе металлических элементов сводится прежде всего к образованию защитной стабилизирующей оболочки, можно рассматривать механизм образования бонанцевых скоплений руд как результат связывания микро-частицами кремнекислоты рудных компонентов, где в силу тех или иных причин имел место их максимальный привнос. Наиболее вероятной причиной этого может быть дроссельный эффект. Именно в участках дросселирования представляется возможным максимальное рудообразование по схеме: адиабатическое расширение системы — глубокая полимеризация кремнекислоты — коагуляция кремнекислоты — образование стабилизирующей защитной оболочки рудных компонентов — выпадение рудоносных гелей.

Масштабы проявления и роль коллоидных растворов в процессе рудообразования имеют большое значение, особенно для близповерхностных систем, где следы их деятельности встречаются повсеместно. Установлено, что при взаимодействии растворов, содержащих лишь слабо полимеризованную кремнекислоту, с растворами солей тяжелых металлов образуются силикаты соответствующих металлов, представляющие собой труднорастворимые соединения, за исключением силикатов натрия и калия. Глубоко полимеризованная кремнекислота обладает меньшей способностью соединяться с металлом и не может образовать соответствующих металлосодержащих силикатов. Тем не менее растворимость тяжелых металлов, в том числе и серебра, как показали результаты экспериментального изучения кремнекислотных систем, в коллоидных растворах в миллионы раз выше, чем в молекулярно-дисперсных [170, 98].

Возникновение и устойчивость коллоидных растворов прежде всего зависят от температуры и кислотности-щелочности растворов. В условиях повышенных температур и давлений резко увеличивается растворимость кремнекислоты, прежде всего в мономерной форме [110]. Может оказаться так, что в слабокислой среде при некоторой температуре весь содержащийся в растворе кремнезем не превысит растворимости кремнезема в  $\alpha$ -форме (моно- и дикремневые кислоты) и, следовательно, какой-либо существенной полимеризации, коллоидо- и гелеобразования в растворах происходить не будет независимо от pH серы. В то же время в щелочных растворах (pH=10) при концентрации электролита в гидротермах 3%, температуре 300 °С и давлении 1000 атм в растворах будет иметь место массовое образование полимерных ионов типа  $(H_2Si_4O_{10}^{2-})_n$  и продуктов их диссоциации, в частности  $H_2Si_4O_{10}^{3-}$  [34]. Как показывают эксперименты по синтезу пьезокварца, при температуре 300 °С и выше в слабощелочном 5-процентном растворе NaCl происходит расслоение растворов, приводящее

к поликонденсации кремнекислот и образованию тяжелой фазы, представляющей собой гель кремнекислоты.

Данные об образовании метаколлоидных коллоидных агрегатов кварца в термостатированных условиях, полученные при термометрических исследованиях, были проверены экспериментальным путем. Сущность экспериментов сводилась к изучению особенностей перекристаллизации кварца на медную диафрагму в условиях устойчивых температур.

В опытах применялись стальные автоклавы без футеровки. Шихта представляла собой природный кварц, раздробленный до фракции 0,5—1,0 мм. Объем шихты 3,5 см<sup>3</sup>, коэффициент заполнения автоклава 0,75. В качестве растворителя использовались вода, содержащая 0,5% NaOH и 5% NaCl. Температура в эксперименте поддерживалась  $380 \pm 3$  °С. При этих условиях в автоклаве развивалось давление до 650 атм. Длительность каждого опыта составляла 10 суток; рН исходного раствора была равна 12,72; конечного — около 9.

В результате экспериментов нижняя и верхняя поверхности медной диафрагмы покрывались натечными прозрачными почковидными агрегатами и игольчатыми кристаллами кварца. Кристаллики кварца образуют мелкие друзовидные скопления с элементами радиально-лучистого строения. Большая часть друзочек располагается ближе к краевой части диафрагмы в зоне их контакта со стенкой автоклава. Размеры кристалликов различны, но не превышают 5,0 мм. Как правило, это плоские призматические игольчатые кристаллы с четко выраженными гранями ромбоэдра при вершинах. Каких-либо постепенных переходов между аморфными и кристаллическими формами кремнезема не установлено (рис. 46).

Идентификация синтезированных форм кремнезема с помощью инфракрасной спектроскопии позволила отнести кристаллическую форму кремнезема к  $\alpha$ -кварцу, а аморфную — к опалу.

При микроскопическом изучении выращенных кристаллов в них были установлены газово-водные включения, ориентированные под острым углом к большей оси кристаллов. Форма включений булавовидная, каплевидная, часто резко неправильная, удлинённая. По агрегатному состоянию все включения двухфазовые газово-водные. Температура гомогенизации их 330—340 °С. Введение поправки на давление дает температуру кристаллизации кварца. Присутствие этих включений является убедительным свидетельством того, что синтезированные кристаллики кварца возникли не в процессе охлаждения растворов, а в изотермических условиях при 380 °С. Принимая во внимание, что основанием для кристаллов кварца служат почковидные агрегаты опала, можно сделать вывод, что при этих же температурах происходило и отложение опала.

Приведенные данные о некоторых особенностях поведения кремнекислоты в растворах при высоких температурах и давлениях могут служить еще одним свидетельством того, что в формировании руд золото-серебряных месторождений ведущая роль принадлежит процессам гелеобразования и отложения аморфных и кристаллических форм кремнезема в условиях повышенной щелочности растворов. Для формирования продуктивных ритмично-полосчатых агрегатов, сложенных чередующимися аморфными и кристаллическими образованиями, совсем не обязательно резкое с большим градиентом изменение температур. Оно может происходить и в изотермических условиях.



Рис. 46. Кристаллическая и аморфная формы кремнезема, синтезированные в изотермических условиях

Таким образом, природа термостатированных зон рудоотложения на вулканогенных месторождениях исключительно сложна и отличается многообразием причин ее порождающих. В кратком изложении они могут быть сведены к следующему.

Вулканогенное гидротермальное минералообразование начинается в достаточно высокотемпературной обстановке. Это связано с тем, что развитие вулканогенных очагов и гидротермальная деятельность являются не последовательными этапами, как в районах с плутоническим магматизмом, а сопряженными процессами, проявляющимися практически одновременно на различных участках одной и той же структуры.

Наличие экрана из слабопроницаемых аргиллитов и толщи измененных пород способствует длительному сохранению тепла, поскольку теплообмен с разогретыми вмещающими породами не существенен, а теплопередача вследствие циркуляции растворов затруднена. Рассеивание же тепла в результате просачивания растворов по мелким трещинам (тем более в разогретых породах) — процесс более длительный по сравнению с его потерей в ходе свободной циркуляции.

В близповерхностной обстановке рудоподводящие каналы в известном смысле представляют собой дросселирующие системы, в которых гидротермы претерпевают адиабатическое охлаждение вследствие падения давления. Однако глубокому охлаждению растворов противодействует ряд факторов,

среди которых наиболее важны изначально высокая температура вмещающей среды; тепло, выделяющееся в процессе гидротермального изменения пород, а также при экзотермических реакциях жильного минералообразования.

Экзотермический эффект, имеющий место при кристаллизации многих нерудных минералов, измеряется сотнями килокалорий. Достаточно много тепла выделяется и при кристаллизации рудных минералов, например золота. Так, выделение 1 г золота за счет разрушения его хлорокомплексов в 1 м<sup>3</sup> водного раствора приведет к выделению 150 кал тепла. Принимая во внимание, что суммарная концентрация всех компонентов, включая кремнекислоту, в гидротермальных растворах может достигать 30% и более, общий энергетический вклад кристаллизации компонентов должен быть весьма значителен.

Заметный положительный тепловой эффект может быть связан с окислительно-восстановительными реакциями в условиях высокого кислородного потенциала. Выделение энергии возможно также при коллапсе газовых пузырьков, неизбежном при кавитационных явлениях, возникающих в обстановке переменного давления. Тепловой режим во многом зависит от скорости кристаллизации. Чем она выше и больше объем образовавшейся минеральной массы, тем значительнее количество выделившегося тепла.

Все перечисленные факторы могут привести к тому, что на определенных глубинах под экраном измененных пород возникнут изотермические условия минералообразования. Совмещение этих зон с интервалами максимального оруденения, вероятно, связано с тем, что резкая и высокая степень адиабатического расширения системы способствует полной и быстрой разгрузке поступающих гидротерм в ограниченном объеме вмещающих пород непосредственно в зоне падения давления.

Поскольку положение области дросселирования не стабильно и она может перемещаться в пространстве, это приводит к наложению на минеральные ассоциации, сформировавшиеся в изотермических условиях, разнотемпературных парагенезисов других стадий гидротермального процесса.

Завершая анализ температурного режима минералообразования на месторождениях, необходимо выделить следующие основные моменты. В общем случае температурный режим зависит от принадлежности месторождения к одному из уровней рудообразования в общей схеме вертикальной физико-химической зональности гидротермальной системы. Интенсивная и длительная активность глубинных вулканических очагов, сопряженность во времени и пространстве магматических и гидротермальных процессов, широкое проявление гидротермальных эксплозий убедительно объясняют образование высокотемпературных вулканогенных месторождений. Формирование периферических очагов гипабиссального гранитоидного магматизма существенно усложняет развитие этих месторождений, придавая им черты плутоногенности и способствуя формированию месторождений с прогрессирующим развитием гидротермального процесса.

### § 3. РЕЖИМ ДАВЛЕНИЙ И ГЛУБИНЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОГО И СЕРЕБРЯНОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Значение давления как физико-химического фактора для формирования вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных месторождений трудно переоценить. Сложная динамическая обстановка свойственна району как с эффузивным, так и с интрузивным типом магматизма.

Формирование различных магматических образований и сопутствующего им оруденения всегда сопровождается изменением напряжений в земной коре. Это обстоятельство играет важную, если не определяющую роль в деятельности гидротермальных систем, тем более таких, где рудообразование носит малоглубинный характер.

Результаты определения давления при формировании изученных типов золотого и серебряного оруденения свидетельствуют о резко нестабильных условиях минералообразования как на вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных, так и на плутоногенных месторождениях. На вулканогенных месторождениях зафиксированные давления охватывают интервал от 190 до 5 атм. Золотоносная ассоциация среднетемпературного месторождения золото-сфалерит-галенитового типа характеризуется давлением в 60—100 атм. Золото-сульфоантимонитовый парагенезис низкотемпературных месторождений сформирован в интервале давлений 40—85 атм.

Для вулканогенно-плутоногенных месторождений интервал давлений минералообразования более широк. В ранние высокотемпературные этапы минералообразования давления в гидротермальных системах достигали 1000—1400 атм; в более низкотемпературные стадии заключительного этапа давления снижаются, однако остаются на уровне достаточно высоком (200—600 атм).

Высокие давления минералообразования свойственны и золотому мало-сульфидному оруденению плутоногенного типа. Установленный диапазон от 440 до 1100 атм характеризует неустойчивый режим минералообразования. Область высоких давлений, вероятно, отвечает периоду кристаллизации в закрытой гидротермальной системе; понижение давления соответствует массовому минералообразованию в ходе разгрузки напряжений. Судя по частоте встречаемости однотипных включений, оптимальные давления при продуктивном минералообразовании составляли около 700 атм.

Рассматривая в целом распределение давлений минералообразования применительно к схеме вертикальной температурной зональности гидротермальной системы, можно отметить следующее. Для наиболее глубокой зоны со стационарным температурным режимом давление минералообразования плутоногенных золото-редкометалльных и существенно золотых месторождений достигает 1100 атм. Расположенная выше зона инверсионного режима (гидротермально-эксплозивного брекчирования) с вулканогенно-плутоногенным оруденением характеризуется наиболее непостоянным режимом давлений от 25 до 1400 атм.

Для подзоны изотермического рудообразования давления в гидротермальной системе невелики и ограничены интервалом 5—200 атм. Для периода рудоотложения этот интервал еще более узок и стабилен.

В приповерхностной градиентной подзоне, совпадающей с интервалом наджиловой аргиллизации, давления минералообразования близки к приповерхностным и обычно не превышают 30 атм. Характер изменения давлений

в гидротермальной системе подтверждает гипотезу пульсирующего поступления гидротерм к месту разгрузки. Начало процесса минералообразования в каждую стадию происходит при более высоких давлениях, чем его конец. Межстадийные инверсии достигают 180 атм.

В близповерхностных условиях, где давление пластовых вод равно гидростатическому, поднимающиеся воды будут переходить в почти горизонтальный рассеивающийся поток грунтовых вод. Из этого следует, что верхняя граница оруденения, установленная для большинства близповерхностных месторождений в 400—500 м, вероятно, является естественной границей. К подобному же выводу пришел И. П. Кушнарв [97] для месторождений Кураминской зоны юго-западного Тянь-Шаня. Верхняя граница распространения эндогенных руд, установленная им для этого района, равна 500—700 м.

Изменение характера гидротермального потока в близповерхностной обстановке сказывается и на распределении полезных компонентов на месторождениях Северо-Востока СССР; рудные столбы месторождений зоны изотермического рудообразования занимают субгоризонтальное или наклонное положение. Вероятно, площадное развитие гидротермально измененных пород в приповерхностной зоне также связано с изменением динамического режима гидротермального потока.

Таким образом, для открытых гидротермальных систем в зоне разгрузки минералообразующих растворов в близповерхностных условиях (глубина до 500 м) существующие давления будут отвечать гидростатическим (или стремиться к ним). Однако для активно живущих областей непрерывная связь эндогенного гидротермального очага с поверхностью маловероятна. Интенсивный сброс избыточных растворенных веществ в осадок должен приводить к частичной закупорке каналов и к возрастанию давлений в системе, пусть даже на короткий срок, причем о верхней границе повышения давлений судить трудно. Давления могут быть достаточно большими и определяться лишь прочностью вмещающих пород, степенью герметичности системы, диффузионной проницаемостью и другими качествами вмещающей среды. Превышение критических давлений ведет к образованию трещин гидроразрыва и проявлению гидротермально-эксплозивного брекчирования.

О том, что падение давлений в близповерхностных условиях носит взрывной характер, свидетельствуют широко распространенные катакластические, пластинчатые и брекчиевые текстуры руд. Поскольку гидротермально-эксплозивное брекчирование представляет собой многоактный процесс, конечный продукт — руды, образованные в этих условиях, носят ксенотермальный, а само оруденение — телескопированный характер (золото-медно-молибденовое, некоторые золото-серебряные и золото-мышьяк-сурьмяные месторождения).

Основные минеральные ассоциации, определяющие собственно месторождения, отлагались, как правило, в период снижения напряжений: падения температуры, давления и дегазации системы. С этим связано резкое нарушение химического равновесия растворов и интенсивное минералообразование. На какое-то время вследствие вскипания растворов система переходит в гетерогенное состояние, что и фиксируется во включениях в минералах, осуществляющих свой рост из подобных растворов. Так, часто встречающаяся приуроченность разнонаполненных включений к корневым частям кристаллов, вероятно, связана с зарождением кварца из гетерогенных рас-

творов, возникающих в результате приоткрывания трещин и падения давления. Приоткрывание трещин, перепад давлений и вакуумный подсос в период формирования месторождения происходят неоднократно, что отчасти может служить объяснением стадийности минералообразования и является причиной зонального строения жил.

О действительной величине давлений, существующих в близповерхностных системах, судить приходится с большой осторожностью. Известные методы определения давлений (по реставрации геологического разреза вышележащих вмещающих толщ; различные способы расчета по включениям минералообразующих сред в минералах и др.) не дают истинного представления о существующих в системе давлениях. В лучшем случае измеренные такими способами давления будут отвечать минимальным значениям в системе.

Для эндогенных месторождений, формирующихся на глубине, например до 4 км, потенциально рудоносные растворы могут находиться под давлением, близким к литостатическому (до 1000 атм); для близповерхностных месторождений с глубиной формирования до 700 м величина давлений в системе будет определяться гидростатическими нагрузками и для открытых систем не будет превышать 70 атм. Как справедливо отмечает С. Н. Иванов [72], изменение в общих случаях давления на одну и ту же величину приведет к неодинаковым последствиям. Спад давлений в результате подъема растворов или адиабатического расширения систем, например на 60 атм, в первом случае будет почти не ощутим, во втором же случае это составит более 85% первоначального давления. Ясно, что максимальная разгрузка растворов более вероятна для второго случая. Из этого следует, что флуктуация давлений для вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных месторождений является одним из основных факторов процесса минералоотложения. Температуры же, как мы видели, могут быть достаточно высокими для всего гидротермального этапа минералообразования и степень их изменения сказывается в меньшей мере на интенсивности рудоотложения.

Для более глубоко сформированных месторождений плутоногенного типа (например, золотых малосульфидных) зависимость минералообразования от температуры и давления становится иной, и определенную роль в этом процессе будет уже играть изменение температуры. Так как вариации температур в каком-либо из сечений нижней части термогидроколлонны незначительны, а процесс минералообразования достаточно спокоен и длителен, то это обеспечивает образование полнокристаллических руд без следов колломорфизма и тонкой ритмичности, хотя возникновение коллоидных растворов и гелеобразование для таких систем также не противопоказано [198]. Если же падение температуры и давления происходит быстро, то это ведет к резкому уменьшению растворимости большинства твердых и газообразных веществ. Мгновенное удаление газообразных продуктов приводит к вскипанию растворов, а пересыщение гидротерм кремнекислотой и другими компонентами вызывает массовую кристаллизацию различных минеральных фаз. Такая обстановка может возникать в глубинных и в особенности в близповерхностных условиях. В этой связи особого внимания заслуживает поведение кремнезема.

Экспериментальное исследование растворимости кремнезема в воде [254, 201] показывает, что выше температуры 350 °С даже незначительное падение давления очень сильно понижает растворимость  $\text{SiO}_2$ . Вместе с тем пони-

Рис. 47. Изменение давлений с глубиной

1 — истинное; 2 — гидростатическое; 3 — литостатическое [111]

жение температуры влияет на растворимость относительно слабо. Для равнозначного понижения растворимости  $\text{SiO}_2$  в воде от уменьшения давления и температуры необходимо, чтобы степень изменения давлений была ниже степени изменения температуры в 30 раз [72].

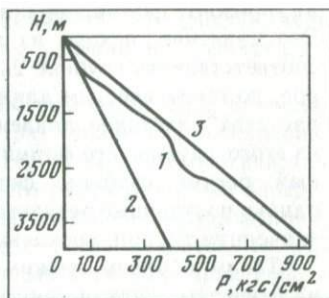
Быстрое понижение давления и температуры, вызывая снижение растворимости кремнекислоты, обязательно приведет к ее полимеризации. А присутствию в растворах электролитов обеспечит ее коагуляцию и образование гелей. Во многих случаях падение давления вызывает осаждение рудных компонентов [271, 234]. Возможно, это связано с изменением степени диссоциации воды и, следовательно, кислотности-щелочности растворов. Таким образом, резкое изменение давления в системе, являясь одним из условий возникновения гелей, способствует и образованию метаколлоидных руд.

Сведения по давлениям позволили рассчитать максимальные глубины формирования некоторых изученных месторождений. При этом для вулканогенных месторождений принималось во внимание, что до глубины 500 м давления в системе отвечают гидростатическим, на больших глубинах они составляют около 70% литостатического [111] (рис 47). Удельный объем пород  $2,5 \text{ г/см}^3$ . Глубины рассчитывались по максимальным установленным давлениям для месторождений. Полученные значения характеризуют глубины формирования современных эрозионных уровней месторождений от палеоповёрхности и выражаются следующими цифрами: золото-аргентитовое — 1400 м, золото-полиметаллическое — 950 м, золото-сульфоантимонитовое — 350—500 м.

Глубины формирования месторождений вулканогенно-плутоногенного ряда рассчитаны на примерах золото-мышьяк-сурьмяного и существенно золотого оруденения. При этом принимались во внимание только те значения давления, которые характеризуют открытую систему. В этом случае оптимальное давление на горизонте рудоотложения будет больше гидростатического, но меньше литостатического, поскольку давление в эндогенных условиях приближается к литостатическому, но всегда меньше его [97, 111] (см. рис. 49).

В качестве критериев длительной открытости гидротермальной системы принимался мелкозернистый и изометричный характер руд, равномерное распределение включений в минералах, гомогенное состояние минералообразующих растворов, отсутствие следов периодического вскипания гидротерм. Всем этим условиям отвечают давления, измеренные по включениям в кварце золото-мышьяк-каолинит-кварцевой стадии минералообразования на золото-мышьяк-сурьмяном и сульфидно-кварцевой продуктивной на золотом месторождениях (соответственно 430 и 700 атм).

Поскольку на глубинах по крайней мере до 2 км давление термогидроколонны составляет примерно 75% литостатического, то, следовательно, для золото-мышьяк-сурьмяного месторождения литостатическое давление



на горизонте формирования золотоносной ассоциации будет равным 575 атм. Это давление, исходя из литостатического градиента 250 атм/км, будет соответствовать глубине 2,3 км. Для плутоногенного месторождения, которое, по геологическим данным, сформировано на глубинах более 2 км, при расчетах пластовое давление принято равным литостатическому. Исходя из этого, глубина его формирования определена в 2800 м. Конечно, приведенный расчет глубины формирования месторождений ориентировочный, однако полученные результаты, по-видимому, достаточно близки к истинным значениям глубин, поскольку в основе его лежат объективные предпосылки.

Таким образом, режим давлений и температур минералообразования на изученных вулканогенных, вулканогенно-плутоногенных и плутоногенных месторождениях подчеркивает зональный характер гидротермальной рудообразующей системы. Максимальные давления свойственны нижней зоне со стационарным и зоне с инверсионными температурными режимами, минимальные — уровню изотермического рудообразования и приповерхностной градиентной подзоне. Исключительно непостоянные давления с многоактными и резкими перепадами в сотни атмосфер характерны для зоны температурных пульсаций, совпадающей с интервалом дросселирования гидротермальной системы; для зоны со стационарным температурным режимом (изотермического рудообразования) перепады давлений минимальны. Интенсивность минералоотложения на месторождениях нижних горизонтов рудообразующей системы в основном зависит от интенсивности изменения температур; на месторождениях верхних горизонтов определяющим фактором является степень изменения давления, рН и Eh условий.

#### **§ 4. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ**

##### **1. Некоторые свойства воды и водных растворов в связи с процессами гидротермального рудообразования**

Современные представления о строении воды и водных растворов изложены в работах О. Я. Самойлова [153, 154], А. В. Копелиовича [81], Г. А. Крестова [92, 93, 94], П. А. Крюкова [95], В. В. Дерягина [92] и многих других. Результаты этих исследований, положенные в основу учения о структурной химии водных систем, имеют большое значение для геохимии. Известно немало примеров использования данных по структурному состоянию воды и водных растворов при анализе геологических явлений, например, процессов гидротермального рудообразования [22—24, 99, 122, 87].

Известно, что жидкая вода аномальна во всех своих физико-химических свойствах. Из всех жидких веществ вода обладает наиболее высокой скрытой теплотой испарения. Это обстоятельство крайне важно для гидротермального минералообразования, поскольку теплота фазового перехода может явиться одной из причин, приводящих к охлаждению растворов и началу кристаллизации руд.

Вода среди всех жидких и твердых веществ, кроме аммиака, отличается наиболее высокой теплоемкостью. Это свойство предопределяет уменьшение пределов температурных колебаний в водном потоке. С этим связаны громадные тепловые ресурсы глубинных водных растворов, проникающих

в верхние горизонты земной коры. Высокая теплоемкость воды способствует также длительному сохранению изотермических условий во вмещающей среде.

Поразительна также растворяющая способность воды. Как правило, в ней растворяются все вещества и в количествах, значительно больших, чем в других жидкостях. Значение этого свойства воды для геологических процессов просто огромно, поскольку прежде всего растворимостью определяется все разнообразие процессов гидротермального минералообразования.

Важной физико-химической характеристикой воды является ее диэлектрическая постоянная, которая определяет диссоциацию практически всех неорганических веществ. Для чистой воды она является наиболее высокой по сравнению со всеми другими жидкостями.

Вода обладает и наибольшей теплопроводностью по сравнению с другими жидкостями. Это качество водной среды обеспечивает устойчивый тепло- и массоперенос и способствует рассредоточению на месторождениях полезных компонентов.

Определенного внимания заслуживает температура фазового перехода воды. Для геохимии гидротермальных процессов в этой связи большое значение имеет, прежде всего, температура ее кипения. Среди однотипных соединений ( $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ), имея наименьший молекулярный вес, вода тем не менее обладает самой высокой температурой кипения. Основной причиной, препятствующей переходу жидкой воды в парообразное состояние, является водородная связь, представляющая собой силу, удерживающую молекулы в ассоциированном состоянии.

Приведенные данные касаются только чистой воды. Появление в воде посторонних молекул или ионов существенно отражается на свойствах растворов. Изменяются точка кипения, давление пара, осмотическое давление, электропроводность. Большинство электролитов, растворенных в воде, подвергаются диссоциации на ионы. При этом степень их диссоциации увеличивается по мере разбавления. Возникающие в растворе противоположно заряженные частицы остаются обособленными, несмотря на активное проявление кулоновских сил взаимодействия, что связано с экранизацией ионов гидратной оболочкой. Чем выше плотность заряда, тем сильнее ион гидратирован, т. е. полнее происходит диссоциация электролита. Катионам свойственна более сильная гидратация, чем анионам. При одинаковом заряде ионы, имеющие меньший кристаллический радиус, гидратируются сильнее.

Важной характеристикой гидротермальных растворов является их текучесть. Это качество растворов в значительной степени зависит от характера растворенных ионов. Растворы, содержащие ионы с высокой плотностью заряда (с относительно малым радиусом), характеризуются более низкой текучестью.

Диэлектрическая постоянная воды, которая является мерой диссоциации неорганических веществ, линейно зависит от концентрации солей в растворах, понижаясь с увеличением их содержания.

Интересной особенностью водных растворов является проявление эффекта электрострикции. Этот эффект выражается в уменьшении объема водного растворителя при появлении в воде растворенных ионов. По характеру воздействия электрострикции можно сопоставить с дополнительным давлением. Описанное свойство водных растворов особенно важно учитывать

при анализе гидротермальных процессов, протекающих при повышенных давлениях. Большинство существующих методик определения давления в минералообразующей среде не учитывают возможного проявления этого эффекта, и полученные данные, таким образом, не всегда соответствуют действительному состоянию гидротермальной среды.

Рассмотренные структурные свойства воды и водных растворов показывают, что гидротермальные растворы являются далеко не просто средой, способствующей миграции рудообразующих компонентов. Это активный агент геологических процессов, состояние которого может явиться причиной многих аномальных и трудно объяснимых явлений, нашедших свое отражение при формировании рудных месторождений.

## **2. Состав гидротерм как отражение зонального строения гидротермальных систем**

Приведенные данные по геологическому строению и термобарогеохимии вулканогенных, вулканогенно-плутоногенных и плутоногенных месторождений Северо-Востока СССР показывают, что физико-химический режим минералообразования в значительной мере обусловлен паранегетической, а в ряде случаев, вероятно, и генетической связью оруденения с магматической деятельностью — глубинной вулканической и гипабиссальной интрузивной.

На существование этого рода зависимости, помимо  $T-P$  режима минералообразования, указывают и особенности химизма гидротермальных растворов, сформировавших изученные типы оруденения. При этом необходимо отметить, что химический состав гидротермальных растворов, так же как режим температур и давлений, свидетельствует о зональном строении гидротермальной рудообразующей системы.

**Особенности состава жидкой фазы гидротермальных растворов.** Результаты анализа водных вытяжек, определения солевого состава включений методами криометрии и светопреломления, наконец, данные вулканологов по результатам изучения современных гидротерм свидетельствуют о том, что основу высокотемпературного флюида составляют хлориды натрия и калия. При этом большинство исследователей сходится во мнении, что первичный источник хлоридных растворов имеет магматическую природу.

Для большинства золото- и сереброрудных месторождений плутоногенного и вулканогенно-плутоногенного типа, отвечающих нижней зоне региональной схемы вертикального распределения оруденения, верхний предел температур превышает 400—500 °С. Известно, что повышение температуры приводит к нарушению водородных связей в структуре воды и снижает величину ее диэлектрической проницаемости. Уменьшение диэлектрической проницаемости воды, вызываемое снижением дипольного момента (разрывом водородных связей), приводит к нарушению гидратной оболочки ионов, вследствие чего растворенные компоненты начинают объединяться в ионные ассоциации или в молекулы. Это дает основание высокотемпературные флюиды относить к растворам молекулярного типа, которые по свойствам близки идеальным смесям, а ионные ассоциаты рассматривать как зародыши кристаллической фазы.

Однако дальнейшая кристаллизация будет всецело зависеть от плотности раствора. Если плотность и, следовательно, растворяющая способность

раствора будут низки (например, в зонах вскипания гидротерм), то объединение ионных ассоциатов приведет к формированию кристалла. Если же плотность превышает  $0,3 \text{ г/см}^3$  (месторождения нижней зоны устойчивого температурного режима), то происходит ассоциация молекул воды и появление свойств, характерных для полярных жидкостей (дипольного момента и способности к поляризации). По данным Е. У. Франка [248], водный флюид начинает наследовать растворяющие свойства воды при плотности не менее  $0,2\text{—}0,3 \text{ г/см}^3$ . Вследствие этого в условиях надкритических температур вода вновь приобретает высокую диэлектрическую проницаемость, что существенно повышает ее возможности как растворителя. Даже при температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и плотности порядка  $1 \text{ г/см}^3$  диэлектрическая постоянная (ДП) и, следовательно, растворяющая способность воды достаточно высоки и достигают 15, что соответствует величинам ДП многих органических растворителей при комнатных температурах [261]. Так, К. Тотхайд [277] показал, что при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , давлении 1000 атм и плотности  $0,54 \text{ г/см}^3$  растворимость NaCl увеличивается почти в 1600 раз; касситерит, сфалерит и кварц, практически нерастворимые при комнатных условиях, достигают при этих параметрах значений растворимости соответственно 0,3; 20,4 и 260 г на 1000 г воды. В таких условиях даже концентрация золота в растворах, как показал Р. Хенли [251], достигает 1 г/л. Вероятно, этим обстоятельством могут быть объяснены исключительно высокие солевые концентрации гидротермальных растворов, сформировавших некоторые высокотемпературные минеральные ассоциации вулканогенно-плутоногенных и плутоногенных месторождений Северо-Востока.

Таким образом, концентрация солей и, следовательно, рудообразующие способности гидротермальных растворов в значительной мере зависят от плотности, т. е. от давления в гидротермальной системе.

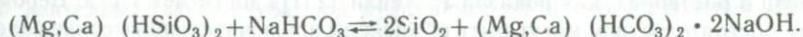
По представлению многих исследователей [19, 170], наиболее ранние флюидные погоны обогащены различными кислотами и их солями, в том числе хлоридсодержащими. Однако основная часть этих компонентов в закритической области температур должна находиться в ассоциированном состоянии, поскольку известно, что диссоциации некоторых кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.) и большинства электролитов с повышением температур резко уменьшаются. Следовательно, для таких закритических систем концентрация хлора в растворах будет определяться суммарной растворимостью NaCl, KCl и других хлоридов. По-видимому, этим в определенной мере можно объяснить исключительно высокое содержание хлоридов щелочных металлов во включениях в минералах высокотемпературных месторождений зон устойчивого температурного режима и температурных пульсаций: (золото-медно-молибденовых, некоторых золото-серебряных, золото-мышьяк-сурьмяных, золото-редкометалльных), для которых характерна парагенетическая и не исключена генетическая связь с гипабиссальным магматизмом.

Чрезвычайно высокой ассоциативностью хлора и щелочных металлов при высоких температурах объясняются и изначальная расслоенность высокотемпературных гидротермальных растворов на несмешивающиеся фазы — твердые хлориды натрия, калия и водный раствор. Следовательно, существенно хлоридный состав растворов нижних зон в рассматриваемой схеме вертикальной зональности оруденения находится в прямой зависимости от условий формирования первичного флюида.

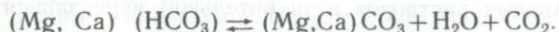
Роль других макрокомпонентов в рудообразующем процессе на плутоногенных и вулканогенно-плутоногенных месторождениях менее выразительна.

С приближением к поверхности характер гидротермальных растворов меняется. Состав гидротермальных растворов месторождений зоны изотермического рудообразования:  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  с  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  (см. рис. 19). Установлено более высокое общее содержание щелочных компонентов в растворах, сформировавших высокотемпературные месторождения. В ранние стадии наблюдается заметное преобладание  $\text{K}^+$  над  $\text{Na}^+$ , в заключительные стадии эти отношения изменяются. Для средне- и низкотемпературных месторождений характерно преобладание  $\text{Na}^+$  над  $\text{K}^+$  на всех стадиях минералообразования. Однако количество  $\text{K}^+$  заметно увеличивается к моменту отложения продуктивной ассоциации. Соотношения  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$  также отличаются постоянством. В целом хлора значительно больше, чем фтора.

Многие исследователи [19, 103, 152] указывают на важную роль аниона  $\text{HCO}_3^-$  в эндогенном минералообразовании. А. Г. Бетехтин отмечал высокую активность этого аниона в отношении  $\text{Mg}^{+2}$  и  $\text{Ca}^{+2}$ . Возможно, что выделение из химически активного раствора кремнезема вызвано увеличением в определенные моменты концентраций иона  $\text{HCO}_3^-$ , связывающих щелочноземельные компоненты:

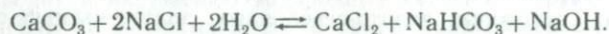


Образующийся по этой реакции гидрокарбонат кальция и магния в условиях достаточно высоких температур и частых инверсий давлений в системе может разлагаться с образованием новых генераций минералов щелочных земель:

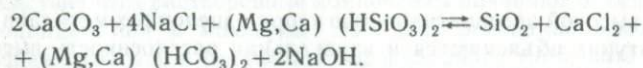


Относительно высокие температуры формирования месторождений позволяют сделать предположение, что анион  $\text{HCO}_3^-$ , являясь малоустойчивым при высоких температурах, появился в растворе в результате их охлаждения, либо был привнесен потоком нисходящих вадозных вод.

Для всех изученных месторождений характерно то обстоятельство, что карбонатное минералоотложение свойственно средним или поздним стадиям минералообразования. Возможно, это связано с тем, что в ранние стадии минералообразующие растворы носили хлоридный состав. А согласно экспериментальным данным С. Д. Малинина [103], растворимость карбонатов в водно-солевых углекислотных растворах при температурах выше  $150^\circ\text{C}$  значительно больше, чем в чистой воде и быстро повышается с увеличением концентрации в растворах:



Этим же можно объяснить и довольно частое образование псевдоморфоз кварца по кальциту в поздние стадии минералообразования:



Появление в растворах гидроксил-иона снижает кислотность среды. Растворы постепенно становятся нейтральными или даже щелочными, и растворение карбонатов прекращается.

В гидротермальных растворах всех изученных золото- и сереборудных месторождений очень высока роль щелочных компонентов. При этом для плутоногенных месторождений глубинной зоны со стационарным температурным режимом (золотая малосульфидная, золото-редкометалльная формации), гидротермы которых обогащены углекислотой, более предпочтительным щелочным компонентом, участвующим в минералообразовании, является натрий. Для вулканогенно-плутоногенных и вулканогенных золото-серебряных месторождений верхних зон рудоотложения (температурных пульсаций и изотермического рудообразования) необычайно высокой становится роль калия, который принимает участие как в процессе формирования обширных полей метасоматитов, так и при рудоотложении. На ранних высокотемпературных стадиях калий мог иметь большое значение как мобилизатор золота. Взаимодействие его хлоридов приводит к образованию устойчивых хлорауратов [150]. Определенная закономерность прослеживается в распределении солевых концентраций гидротермальных растворов, сформировавших месторождения различных уровней рудообразования. Существенно золотые и золото-редкометалльные месторождения глубинной зоны характеризуются растворами с концентрацией более 300 г/л; в пределах зоны температурных пульсаций минералообразование осуществлялось в условиях переменных концентраций от 20 до 3000 г/л; месторождения верхних зон рудообразования отличаются невысокими концентрациями солей в растворах, в среднем 100—200 г/л.

Таким образом, состав и концентрации гидротермальных растворов также подчеркивают региональную вертикальную зональность в распределении золотого и серебряного оруденения на Северо-Востоке. С уменьшением глубины формирования оруденения состав растворов менялся от хлоридно-натриевого, через хлоридно-калиевый до гидрокарбонатно-калий-натрий-кальциевого; в этом же направлении уменьшаются и солевые концентрации растворов.

**Особенности газовой фазы гидротермальных растворов.** Важную генетическую информацию об особенностях минералообразования на вулканогенно-плутоногенных, вулканогенных и плутоногенных месторождениях дают результаты изучения состава газов по включениям в минералах.

Исследовался газовый состав включений в кварце и кальците различных минеральных ассоциаций. Определению газового состава включений предшествовало выявление температуры их гомогенизации. Результаты газового анализа приведены в табл. 2. Состав газовой фазы гидротерм нижней зоны устойчивого температурного режима преимущественно углекислотный; зоны температурных пульсаций — неоднородный, но определяющими являются углекислота и азот; зоны изотермического рудообразования — углекислотно-азотный. Как показывают табличные данные, для гидротерм месторождений нормального режима развития в ранние стадии их формирования наиболее характерны углекислота, азот с редкими газами и кислые газы.

Для месторождений аномального (прогрессирующего) режима минералообразования подмечена определенная закономерность: с повышением температур в заключительные стадии минералообразования в растворах увеличивается содержание кислых газов в ряде случаев до 45%. В этом же направлении уменьшается содержание азота и редких газов.

В газовой фазе растворов различных стадий минералообразования, хотя и в небольших количествах, при кристаллизации жильных минералов

(кварца, кальцита) присутствует кислород. Растворы, из которых осуществляется кристаллизация сульфидов, кислорода не содержат. Растворы глубоких горизонтов, характеризующие корневые части рудных тел месторождения, иногда содержат водород. Достаточно независимо ведет себя лишь углекислота, содержание которой варьирует в самых широких пределах. Соотношения кислорода и азота для этой группы месторождений крайне непостоянны и не зависят ни от температуры минералообразования, ни от характера минеральной ассоциации.

Анализируя полученные данные, следует прежде всего отметить, что газовая фаза, состав которой определяется по включениям в минералах, представляет собой ту часть вулканогенных эманаций, которая в эндогенных условиях была растворена в гидротермах. Естественно, в таком случае искать прямые аналогии между газовым составом растворов включений в минералах изученных месторождений и современными разнотемпературными вулканическими эксгаляциями было бы неверно.

Известно, что все газы, принимающие активное участие в процессе гидротермальной деятельности, представляют собой неполярные молекулы и в силу этого при растворении практически не взаимодействуют с водой. Размеры молекул электролитов обычно много больше размеров молекул воды, и поэтому внедрение неполярных молекул в структуру растворителя препятствует проникновению в пустоты каркаса свободных молекул воды. Это вызывает замедление трансляционного перемещения ее молекул и нарушение водородных связей между отдельными каркасами. Такое разупорядочение структуры воды неполярными молекулами ведет к резкому снижению диэлектрической проницаемости растворов, увеличению растворимости неэлектролитов (газов), но в свою очередь является причиной понижения растворимости солей. Как показали П. С. Ястремский и О. Я. Самойлов [230], понижение растворимости солей в водных растворах неэлектролита вызывается тем, что значительная часть молекул воды оказывается связанной неполярными молекулами. Известен и обратный эффект — понижения растворимости газов с повышением концентрации солей в растворах. Так, при 300 °C растворимость двуокиси углерода в растворе NaCl более, чем в 2 раза меньше, чем в чистой воде. Для других простых газов (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> и др.) понижение растворимости в растворах солей характеризуется примерно такой же величиной [157]. Поскольку минерализация природных гидротерм, принимавших участие в формировании месторождений золота и серебра, достаточно высока, причем в отдельные периоды концентрации солей превышают 2 моль/л [40], это должно отрицательно сказываться на способности растворов к поглощению газовых компонентов.

Помимо указанных факторов, на растворимость газов в растворах большое влияние оказывают химические свойства самих газовых компонентов. Химические особенности газов целесообразно рассмотреть в той последовательности, в которой приводится их определение в ходе газового анализа.

Группа кислых газов по принятой методике определяется суммарно и представляет собой смесь H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, NH<sub>3</sub>. Сероводород растворим в воде сравнительно слабо и при температуре выше 100 °C присутствует в системе в виде самостоятельной фазы. При температуре выше 400 °C H<sub>2</sub>S частично диссоциирует на 2H<sup>+</sup> и S<sup>-2</sup>. Присутствие сероводорода в системе определяет ее восстановительную способность.

Сернистый газ в отличие от сероводорода хорошо растворим в воде с образованием слабой сернистой кислоты  $H_2SO_3$ . При наличии сероводорода существование сернистого газа маловероятно, поскольку в присутствии воды он уже при обычной температуре реагирует с  $H_2S$  с образованием серы. В высокотемпературных бескислородных гидротермах из кислых серусодержащих газов наиболее вероятен  $H_2S$ . В случае, если в системе появляется кислород, сероводород окисляется до сернистого газа и далее до самородной серы. Поскольку, по данным газового анализа, содержание кислорода в растворах иногда достигает 10%, то, следовательно, серусодержащие газовые компоненты природных гидротерм должны быть преимущественно представлены  $SO_2$ . Сероводород может быть преобладающим газом только при отсутствии кислорода.

Хлор в вулканогенных газах чаще всего присутствует в виде  $HCl$ . Появление свободного хлора возможно лишь в приповерхностной зоне в результате окисления  $HCl$ . Присутствие свободного фтора в газовой фазе растворов вряд ли возможно, поскольку он отличается исключительно высокой активностью, образуя различные соединения.

Аммиак является достаточно частым продуктом эксгаляций и обладает при нормальных условиях высокой растворимостью, уменьшающейся с ростом температуры. Образование его может быть связано с реакцией прямого взаимодействия азота и водорода при повышенных температурах. На устойчивость аммиака в водно-солевых растворах отрицательно действует ряд факторов, и прежде всего присутствие различных кислот, окислов азота и сероводорода. С этими веществами аммиак образует аммонийные соли состава  $NH_4Cl$ ,  $NH_4F$  и др. При обычных давлениях эти соли при нагревании быстро разлагаются, однако высокие давления противодействуют этому явлению. И поэтому в эндогенных условиях могут иметь место процессы, обеспечивающие равновесие между аммиаком, кислотами и солями. В таком случае присутствие  $NH_3$  среди газов в гидротермальных растворах указывает на увеличение доли иона аммония в водной среде. Однако, принимая во внимание, что, по данным анализа водных вытяжек, ион  $NH_4^+$  в минералообразующих растворах встречается редко, можно сделать вывод о нехарактерности аммиака для газовой фазы гидротерм изученных месторождений.

Углекислота является самым распространенным компонентом в газовой фазе включений. Преобладающим компонентом  $CO_2$  является и в вулканических эманациях. Происхождение  $CO_2$  вероятнее всего магматическое. Нематическая углекислота, возникающая в результате взаимодействия ранних порций кислых гидротерм с вмещающими карбонатными или карбонатсодержащими породами, к моменту активного гидротермального минералообразования должна быть полностью генерирована.

Непосредственно в магматическом очаге в большом количестве образуется, вероятно, не двуокись, а окись углерода. Так, по данным ряда авторов [14; 175], повышение температуры газовыделения ведет к увеличению в смеси окиси углерода и водорода и снижению концентраций углекислоты. Переход же окиси углерода в двуокись, вероятно, происходит за счет кислорода, появляющегося при термической диссоциации большого избытка воды, или же в результате взаимодействия с самой водой в относительно охлажденной системе, при температурах много ниже температур магматического очага.

Окись углерода является обычным компонентом вулканических газов. В то же время она мало характерна для включений в минералах изученных месторождений. Это и понятно, поскольку СО представляет собой высокотемпературный газовый компонент, синтез которого происходит в магматических расплавах. Формирование же минералов жильных тел осуществляется из гидротерм, представляющих собой следующий, более низкотемпературный этап вулканогенной деятельности, где СО окисляется до СО<sub>2</sub>. Известные же факты присутствия СО во включениях даже при комнатной температуре, вероятно, могут быть связаны с резко восстановительным характером минералообразующей среды. Необходимо отметить, что включения, содержащие СО, не всегда отвечают периоду рудообразования, для которого восстановительная обстановка более характерна, чем для безрудных этапов. Это указывает на неоднородность минералообразующей обстановки даже на локальных участках.

Применяемая методика анализа газовой фазы включений позволяет определить в ее составе только тяжелые углеводороды. Однако, как известно из химии газов, термическая устойчивость углерода (например, метана) много меньше, чем у воды, окиси и двуокиси углерода [175]. Поэтому при высоких температурах в равновесном составе газовой-водной смеси содержание метана должно быть небольшим. Если говорить о других углеводородах, то газообразные углеводороды тяжелее метана, гораздо менее устойчивы и в присутствии водорода гидрируются, переходя в метан. По-видимому, этим можно объяснить отсутствие тяжелых углеводородов в газовой фазе включений.

О происхождении и масштабах проявления кислорода при вулканогенных постмагматических процессах известно крайне мало. Достаточно обширные данные о составе вулканических газов и роли кислорода в них все же не дают возможности судить о вероятной насыщенности кислородом минералообразующих растворов, тем более что ряд исследователей [193, 208] отмечают, что присутствие в вулканических газах кислорода связано с загрязнением проб воздухом и лишь незначительная его доля может быть магматического происхождения [112, 105]. Бесспорно, роль кислорода в процессах эндогенного минералообразования (магматического и гидротермального) огромна. Однако кислород всегда находится в связанном состоянии.

Вместе с тем кислород может присутствовать в гидротермальных растворах (и даже высокотемпературных) в свободной форме. Одной из причин этого может явиться заметная термическая диссоциация воды на основные элементы при высоких температурах. Так, при температуре существования магматического расплава (1300 °С) константа равновесия реакции  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2$  равна  $2 \cdot 10^{-6}$  [37], что обеспечивает присутствие в растворах свободного кислорода в значительных количествах. И при понижении температуры он сохраняется, если только не будет затрачен для синтеза HCl или NH<sub>3</sub>. Другая причина заключается в том, что кислород может возникать в результате радиционно-химических процессов. Кроме того, к его появлению могут привести в ряде случаев процессы восстановления золота и, вероятно, других тяжелых металлов в реакции с водой, о чем свидетельствуют результаты проведенных нами экспериментальных исследований.

Таким образом, достаточно высокие содержания кислорода в газовой

фазе включений в минералах вулканогенных месторождений находят свое объяснение.

Высокий кислородный потенциал характерен не только для близповерхностных вулканогенных месторождений. Ю. А. Долгов, Н. А. Шугурова [66] показали, что кислород присутствует во включениях в минералах плутоногенных высокотемпературных (до 3%), среднетемпературных (до 21%) и низкотемпературных (до 34%) месторождений. В последней группе месторождений соотношения кислорода и азота близки к воздушному, что авторы связывают с близповерхностными условиями формирования рудных жил. Подобной закономерности для вулканогенных месторождений Северо-Востока СССР нет, и это вполне объяснимо, поскольку быстро и резко меняющиеся условия минералообразования в приповерхностной обстановке вызывают разнообразные химические процессы, приводящие к генерированию или потреблению кислорода и азота в непропорциональных количествах. Кроме того, необходимо также иметь в виду, что если в процессах минералообразования участвует поступивший с поверхности воздух, то установленное по включениям нарушение баланса воздушного кислорода и азота может быть связано или с удалением кислорода на окисление, или с притоком вулканического азота.

Достаточно высокие содержания кислорода (до 10%) установлены также на ряде низкотемпературных ртутных месторождений Алтае-Саянской области [96].

Водород в газовой фазе минералообразующих растворов изученных месторождений встречается редко. По мнению С. Мацуо [105], содержание водорода в газовых эманациях прямо коррелирует с основностью магмы; кислые магмы являются концентраторами сернистых соединений. Присутствие свободного водорода в газовой фазе может быть следствием различных причин, например, термокаталитического разложения воды и последующего удаления кислорода на окисление. Он может возникнуть также в результате реакций взаимодействия сульфидов и силикатов железа и воды. Его появление может быть также связано с распадом сероводорода при температуре более 350 °С в случае значительного количества его в системе.

Рассмотренные физические и химические особенности газов, принимавших участие в минералообразовании, совместно с данными об условиях формирования рудных тел дают возможность провести достаточно объективный анализ результатов изучения состава газов в минералах месторождений различных зон рудообразования.

Рудные тела месторождений нижней зоны стационарного температурного режима сформированы преимущественно в углекислотной или углекислотно-азотной атмосфере; зоны температурных пульсаций — в азотно-углекислотной или углекислотно-азотной; изотермического рудообразования — в углекислотно-азотно-кислородной атмосфере. Для близповерхностных месторождений с нормальными и аномальными (прогрессирующим) режимами развития при относительно высоких температурах среди кислых газов в бескислородных условиях (на нижних горизонтах месторождений) должны преобладать  $H_2S$ ,  $HCl$ , в присутствии кислорода (на горизонтах зон вскипания и выше) —  $SO_2$  и, возможно,  $Cl_2$ . Присутствие свободного хлора наиболее вероятно в газовой фазе растворов, находящихся выше зоны вскипания и дегазации, поскольку образование его связано с окислением хлористого водорода:  $HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$ . Интересной особенностью процесса минералообра-

зования на месторождениях аномального режима развития является увеличение количества кислых газов в растворах с ростом температуры гидротерм в заключительные стадии их формирования. Важным обстоятельством является также то, что соотношения кислорода и азота для месторождений этой группы не отвечают воздушным.

Подводя итог проведенным исследованиям, можно утверждать, что разнообразие состава и широкие вариации в соотношениях компонентов в растворах и газовой фазе включений в минералах близповерхностных месторождений Северо-Востока СССР находятся в прямой связи с особенностями магматической деятельности в пределах рудных полей, гидротермальным режимом формирования месторождения, химическими и физическими свойствами летучих, характером протекающих химических реакций, составом минералообразующих растворов. Взаимосвязь этих факторов очевидна, но не все они проявляются в равной степени. Сколько-нибудь объективную оценку их роли в составе гидротерм можно сделать лишь при условии анализа данных по конкретным типам месторождений, рудным телам, геологической обстановке.

### **3. Эволюция кислотности-щелочности растворов в гидротермальном процессе**

Режим кислотности-щелочности в гидротермальных системах золото- и сереброрудных месторождений Северо-Востока СССР несомненно играет важную, если не определяющую, роль в рудоотложении.

Основные закономерности в изменении кислотности-щелочности гидротермальных растворов были установлены Д. С. Коржинским [83]. Предложенная им гипотеза фильтрационного эффекта, создающего «определяющую волну кислотности», достаточно широко применяется геологами для объяснения кислотно-щелочной эволюции гидротерм в процессе рудообразования. Однако представления Д. С. Коржинского в полной мере приемлемы, если гидротермальную деятельность рассматривать как одноактный процесс, при котором состав и свойства рудообразующего раствора меняются по мере его продвижения из глубин земной коры. На золото- и сереброрудных месторождениях Северо-Востока рудообразование, как видно прежде всего на примере месторождений вулканогенно-плутоногенного типа, носило отчетливо прерывистый характер. Перерывы между отдельными этапами гидротермальной деятельности подчеркиваются внедрениями синрудных гипабиссальных гранитоидов. Следовательно, гидротермальный процесс для подобных месторождений носит по крайней мере двухэтапный характер. Кроме того, на общую эволюцию кислотности-щелочности гидротермального раствора большое влияние оказывают различные сопутствующие процессы<sup>1</sup>: кислотно-щелочная дифференциация термогидроколонны в условиях высокого градиента температур [36]; падение давления и изменение растворимости газов [85, 228]; взаимодействие с вмещающими породами [106]; гидролиз и распад различных комплексов металлов в условиях изменения температур [16, 216]; восстановление металла из его комплексов в реакции с водой при высоких температурах [76] и, вероятно, многие другие причины.

Произвести оценку влияния перечисленных факторов на кислотно-щелоч-

<sup>1</sup> Роль некоторых из этих процессов в изменении рН гидротермальных растворов рассмотрена Г. Р. Колониным [80].

ное состояние растворов — задача исключительно сложная и, по-видимому, вряд ли разрешимая. Однако, используя данные наблюдений над природными минеральными ассоциациями, результаты экспериментальных исследований минералообразующих систем, современные представления по физико-химии процессов рудообразования, можно получить качественные, но достаточно объективные представления об эволюции кислотности-щелочности гидротермальных растворов.

Изменение кислотно-щелочных условий в гидротермальной системе в глубинной зоне со стационарным температурным режимом (плутоногенные месторождения) в общем отвечает эволюционной схеме Д. С. Коржинского. В ранний этап гидротермальной деятельности растворы носили явно щелочной характер, что видно по альбитизации и карбонатизации вмещающих пород. Скромные масштабы проявления этих процессов указывают на краткость воздействия щелочных растворов. Основное минералообразование на месторождениях (формирование кварцевых, кварц-арсенопиритовых жил) на золотых малосульфидных и золото-редкометалльных месторождениях осуществлялось из растворов с кислой реакцией. Это видно по повсеместному развитию включений с жидкой углекислотой, образованию серицита (мусковита для золото-редкометалльных месторождений). В отдельные периоды происходила нейтрализация растворов, сопровождающаяся полимеризацией и коагуляцией золя кремнекислоты, а также кристаллизацией рудных минералов: галенита, сфалерита, сульфосолей висмута, самородного золота. Падение температуры и давления в заключительные стадии минералообразования вызывало удаление кислотных компонентов, подщелачивание растворов и сопровождалось образованием кальцитовых прожилков.

Зона температурных пульсаций, с которой связана основная масса вулканогенно-плутоногенных месторождений, характеризуется крайне сложным режимом изменения кислотно-щелочных условий. Эта сложность вызвана прежде всего двухэтапной деятельностью гидротермальной системы в пределах этих месторождений. Первый этап связан с развитием глубинных вулканических очагов, второй — гипабиссальных интрузивных. При этом если для гидротерм первого этапа зона локализации вулканогенно-плутоногенных месторождений была транзитной, то для растворов второго этапа она являлась и зоной генерации. Кроме того, характер кислотно-щелочной эволюции гидротермальных растворов во многом определяется тем обстоятельством, что гидроподводящие каналы зоны температурных пульсаций подвергаются периодической закупорке, приводящей к резкому изменению физико-химического состояния рудоносной системы и в итоге к проявлению гидротермально-эксплозивного брекчирования.

Совокупность этих факторов делает практически нерешаемой задачу количественного описания кислотно-щелочной эволюции гидротермальных растворов, сформировавших вулканогенно-плутоногенные месторождения в зонах температурных пульсаций и гидротермально-эксплозивного брекчирования. Задача тем более усложняется, если принять во внимание, что даже на одном горизонте месторождения на разных его участках в одно и то же время могут отлагаться различные минеральные ассоциации в неодинаковом режиме температур, давлений и других физико-химических характеристик растворов. В целом для месторождений этого типа по характеру изменения вмещающих пород, составу минеральных ассоциаций, особенностям газовой-жидких включений в минералах кислотно-щелочное изменение гидро-

терм происходило в очень широком диапазоне: от щелочных (развитие околорудного и жильного калиевого полевого шпата, образование скарноидного минерального комплекса) через нейтральные (рудные ассоциации, включая продуктивные) до сильно кислых растворов (околорудная аргиллизация, образование серицита и каолинита в рудах). Ранние стадии высокотемпературного щелочного и интенсивного кислого метасоматизма проявлены слабо, затухая более поздними наложенными процессами.

Месторождения зоны изотермического рудообразования, судя по характеру жильных и рудных минеральных ассоциаций (метаколлоидные кварцадуляровые агрегаты, сульфиды и сульфосоли серебра), агрегатному состоянию растворов, по включениям в минералах (газово-водные малосолёные) и их химическому составу (гидрокарбонатный, гидрокарбонатно-хлоридный) сформированы из нейтральных—слабощелочных растворов. На это же указывает определение pH растворов по данным водных вытяжек ( $\text{pH}=6-9$ ), результаты расчета кислотности—щелочности растворов, сформировавших адулярсодержащие минеральные ассоциации ( $\text{pH}=7,5-9,5$ ), а также развитие околорудных кварцадуляровых метасоматитов, для образования которых, по общему мнению, необходима нейтральная—слабощелочная обстановка.

Действие опережающей волны кислотных компонентов в каждую из стадий минералообразования обеспечивало на месторождениях этого уровня рудообразования широкое площадное развитие приповерхностных кварцакаолинитовых метасоматитов.

Верхняя градиентная подзона, в которой локализованы сурьмянортутные золотосодержащие месторождения, является зоной действия преимущественно кислых—нейтральных растворов. При этом минеральные ассоциации жильных тел сформированы преимущественно из нейтральных растворов, а обширные поля метасоматитов (аргиллизитов) с вкрапленной сурьмяной и ртутной минерализацией — из кислых.

Как видно из приведенных данных, особенности кислотно-щелочного изменения гидротермальных растворов в пределах рудных полей золото- и сереборудных месторождений различных генетических типов также подчеркивают зональное строение гидротермальных систем.

#### **4. Особенности жильного минералообразования на вулканогенных месторождениях Северо-Востока**

Анализ данных по минералогии золото- и сереборудных месторождений показал, что состав жильных тел находится в прямой зависимости от глубины формирования месторождения: чем меньше глубина, тем более сложна их минералогия. Эта закономерность свойственна как рудным, так и жильным парагенезисам.

Рудные тела наиболее глубоко сформированных плутогенных золотых малосульфидных месторождений представлены преимущественно кварцем (на 95—97%). Остальные 3—5% приходятся на полевые шпаты, карбонаты, слюды, рудные минералы. Доля кварца на золото-редкометалльных месторождениях несколько меньше — до 80—75%. Это связано с более интенсивным развитием рудных ассоциаций и различных высокотемпературных минеральных сообществ. С уменьшением глубины формирования рудных тел происходит существенное изменение соотношения минеральных фаз в жильных

телах, что выражается, во-первых, в уменьшении доли кварца, во-вторых, в усложнении состава минеральных ассоциаций. На близповерхностных вулканогенных золото-серебряных месторождениях на долю кварца уже приходится 40—50%, калиевого полевого шпата 15—20%, карбонатов 20—40%, рудных минералов 3—10%.

Выявление условий формирования относительно простых и полно раскристаллизованных руд глубоко сформированных месторождений особых затруднений не вызывает, между тем как для скрытокристаллических, ритмично-полосчатых агрегатов месторождений близповерхностного типа это связано с большими трудностями. Так, широко развитые на вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных месторождениях кварц-адуляр-карбонатные агрегаты с золотом и минералами серебра рядом исследователей объясняются как результат резкого пульсирующего изменения состава растворов, режима кислотности, температур и давлений в системе. Однако с этим не согласуются сведения по включениям в минералах, которые свидетельствуют о значительной устойчивости состава растворов, их газовой фазы и температур гомогенизации на протяжении многих ритмов. Напрашивается вопрос: может ли происходить одновременная кристаллизация разнородных минеральных фаз (кварц, адуляр, карбонат) из единого гидротермального раствора?

Как уже отмечалось, на близповерхностных месторождениях с золото-серебряным оруденением продуктивные ассоциации, как правило, включают в свой состав адуляр, являющийся своего рода индикатором золото-серебряного оруденения. Натриевые полевые шпаты, типичные для плутоногенных месторождений с существенно золотым оруденением, в них отсутствуют или встречаются очень редко. На основе парагенетического анализа минералов рудных тел золото-серебряных месторождений с использованием результатов термодинамических расчетов была сделана попытка выявить условия образования и пределы устойчивости в значениях кислотности—щелочности среды наиболее типичных ассоциаций жильных минералов, содержащих адуляр и альбит, при различных температурах и концентрациях растворов.

Оценка геохимических процессов проводилась на основе известных методов для расчета ряда потенциально возможных химических реакций, образующих парагенетические ассоциации, с использованием термодинамических констант вещества [124, 123]. Расчет проводился на ЭВМ [55].

Расчитанные поля устойчивости адулярсодержащих минеральных ассоциаций в координатах  $pH - \lg [K^+]$  (рис. 48) достаточно убедительно показывают в определенных пределах их функциональную зависимость от температур, кислотности — щелочности и концентраций в растворах калия и других компонентов. Однако роль различных физико-химических параметров в процессе минералообразования далеко неравноценна, что видно из приведенных расчетов.

Рассмотрим поля устойчивости адулярсодержащих ассоциаций для какой-нибудь одной температуры, например, для 250 °С (см. рис. 50). Для системы с адуляром расчитанные поля устойчивости ограничиваются линиями нейтрального значения  $pH$  воды для данной температуры, предельных концентраций калия и линиями, выражающими зависимость концентраций калия от  $pH$  среды в уравнениях реакций. В кислой среде процесс энергетически не выгоден, протекает с поглощением тепла, что препятствует его самопроизвольному проявлению. Этим вызвано ограничение системы

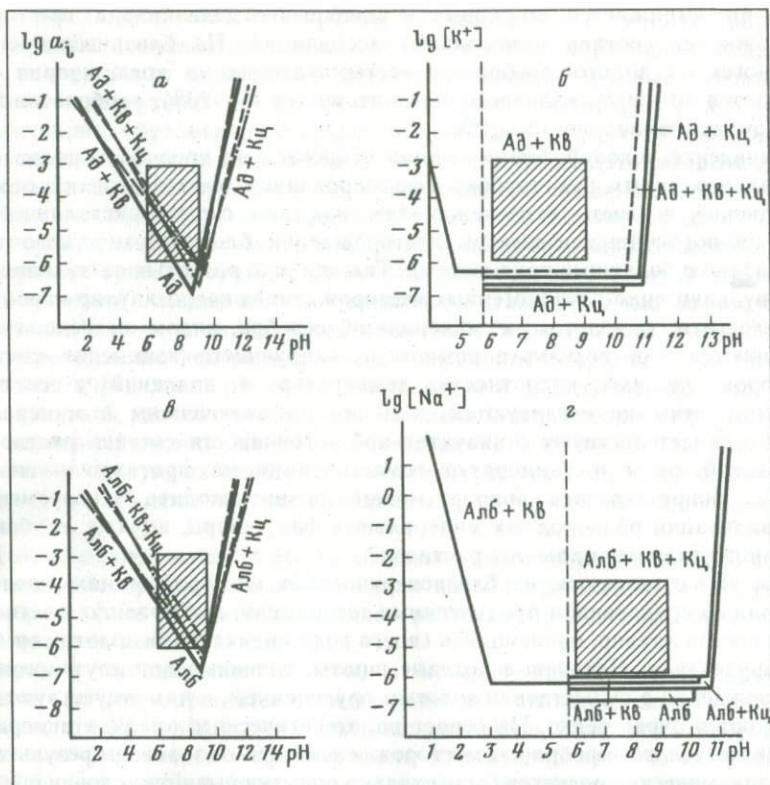


Рис. 48. Некоторые фазовые соотношения в системах  $K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$  (а, б) и  $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$  (в, г) при 250 °С

а, в — зависимость активности компонентов растворов от кислотности—щелочности минералообразующей среды. Прямые линии части диаграммы отражают уравнения реакций образования адуляра (а) и альбитсодержащих (в) ассоциаций в кислой среде; вторая группа прямых отвечает реакциям в щелочной среде; б, г — поля устойчивости минеральных ассоциаций с адуляром (б) и альбитом (г) при активности других компонентов  $10^{-3}$ . Заштрихована область существования реальных рудообразующих гидротермальных растворов

нейтральным значением pH воды. Предельные содержания калия определены графическим путем на основе выявленной зависимости pH от концентрации растворов (см. рис. 50, а).

Выделение полей устойчивости адулярсодержащих минеральных ассоциаций в координатах pH—lg [K<sup>+</sup>] основано прежде всего на выявлении энергетически выгодных условий процессов, а также на анализе наблюдений над природными минеральными сообществами. Проведенный с учетом этих наблюдений анализ расчетов позволил выделить поля устойчивости рассмотренных минеральных парагенезисов. Максимальное поле развития приходится на адуляр-кварцевую ассоциацию. Сравнение величин свободных энергий образования минеральных ассоциаций с адуляром [55] показывает их весьма широкие вариации от положительных до отрицательных значений ΔG.

Поскольку в гидротермальной системе самопроизвольные процессы могут

протекать лишь с выделением энергии, то уже один этот факт свидетельствует в пользу того, что эти минеральные ассоциации возможны лишь в нейтральных-щелочных растворах. Естественно, чем больше экзотермический эффект, тем более вероятно одна ассоциация по сравнению с другой при прочих равных условиях. Так, в щелочной среде при температуре 250 °С образование мономинерального адулярового агрегата сопровождается выделением —339,31 ккал/моль; адуляра с кальцитом —368,94 ккал/моль; адуляра с кварцем и кальцитом —476,40 ккал/моль. Очевидно, наибольшим развитием из перечисленных должна пользоваться последняя, однако в действительности этого нет, поскольку, по-видимому, происходит обеднение растворов карбонатной составляющей за счет реакции с вмещающими породами или же в связи с тем, что адулярообразование на вулканогенных месторождениях протекает в зоне интенсивной дегазации растворов. Дефицит карбонат-иона способствует образованию адуляра не в ассоциации с кальцитом, а преимущественно вместе с кварцем. Это видно на примере большинства золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР<sup>1</sup>.

В кислых растворах, как показывают расчеты, образование кварц-адуляровой ассоциации маловероятно (экзотермический эффект незначителен), но все-таки возможно.

Поле устойчивости адуляр-кварц-кальцитовая ассоциации в выбранных координатах занимает площадь достаточно сложной конфигурации, располагающуюся вокруг поля устойчивости ранее описанного парагенезиса. Сокристаллизация минералов этой ассоциации возможна в широкой области кислотности—щелочности растворов от нейтральной до  $\text{pH}=10,8$  при избытке карбонат-иона и концентрациях калия от  $10^{-6,5}$  моль/л и выше. Некоторое расширение области устойчивости по  $\text{pH}$  в щелочную сторону возможно лишь с ростом содержания калия при концентрации других компонентов  $10^{-3}$  моль/л.

Поле устойчивости адуляр-кальцитовая ассоциация также имеет сложную форму, охватывая соответствующие поля устойчивости адуляр-кварц-кальцитового и адуляр-кварцевого парагенезиса. При низких концентрациях калия ( $10^{-6,5}$ — $10^{-6,8}$  моль/л) ассоциация устойчива в широкой области  $\text{pH}$ : от нейтральных значений для воды при данной температуре до  $\text{pH}=11$ . В щелочных растворах ( $\text{pH}>10,8$ ) влияние концентрации калия на область устойчивой сокристаллизации адуляра и кальцита проявляется незначительно, что видно по характеру правой границы поля устойчивости ассоциации, ориентированной почти нормально к оси абсцисс.

В кислых растворах, как показывают расчеты, образование кварц-адуляровой ассоциации маловероятно (экзотермический эффект незначителен), но все-таки возможно.

Поле устойчивости адуляр-кварц-кальцитовая ассоциации в выбранных координатах занимает площадь достаточно сложной конфигурации, располагающуюся вокруг поля устойчивости ранее описанного парагенезиса. Сокристаллизация минералов этой ассоциации возможна в широкой области кислотности—щелочности растворов от нейтральной до  $\text{pH}=10,8$  при

<sup>1</sup> На одном из серебро-аргентитовых месторождений, сформированном из гидрокарбонатно-хлоридных растворов, адуляр повсеместно встречается в ассоциации с кальцитом.

избытке карбонат-иона в концентрациях калия от  $10^{-6,5}$  моль/л и выше. Некоторое расширение области устойчивости адуляр-кварц-кальцитового и адуляр-кварцевого парагенезиса. При низких концентрациях калия ( $10^{-6,5}$ — $10^{-6,8}$  моль/л) ассоциация устойчива в широкой области pH: от нейтральных значений для воды при данной температуре до pH=11. В щелочных растворах (pH>10,8) влияние концентрации калия на область устойчивой сокристаллизации адуляра и кальцита проявляется незначительно, что видно по характеру правой границы поля устойчивости ассоциации, ориентированной почти нормально к оси абсцисс.

Поле адуляра на рассматриваемой диаграмме узкой полосой примыкает к полю устойчивости адуляр-кальцитовой ассоциации. По-видимому, самостоятельное значение мономинеральной агрегат адуляра может иметь лишь при резком дефиците карбонат-иона и кремнекислоты в системе. В этих растворах образование адуляра может начаться при содержании калия  $10^{-6,5}$  моль/л. Однако при концентрации углекислоты и кремнекислоты в растворах  $10^{-3}$  моль/л незначительное увеличение доли калия приведет к тому, что система станет энергетически подготовленной для выделения из растворов совместно с адуляром и кальцита. Дальнейшее возрастание концентрации калия будет способствовать появлению в этой парагенетической ассоциации кварца.

Многими исследователями эмпирически и экспериментально установлено, что продуктивное минералообразование на золоторудных, полиметаллических и многих других месторождениях осуществляется преимущественно в нейтральной-слабощелочной обстановке [19, 126, 104]. Одним из критериев щелочности растворов принято считать присутствие в составе парагенетической ассоциации кальцита. Действительно, расчет pH реакции образования кальцита в системе, находящейся в равновесии с атмосферной, для стандартных условий дает вполне конкретную величину pH=8,4 [38]. Однако это значение pH верно лишь для условий, когда система стерильна в отношении других минералообразующих компонентов, т. е. когда кальцит образует мономинеральные скопления. Если же кальцит кристаллизуется совместно с кварцем или адуляром, то pH начала кристаллизации значительно смещается в направлении кислых растворов до нейтральной точки для воды. Следовательно, при решении вопроса о кислотности—щелочности исходных гидротерм по продуктам их кристаллизации необходимо прежде выяснить взаимоотношения минералов, слагающих жильные тела.

На объективность полученной расчетным способом информации о кислотности—щелочности среды (pH=7,9), в которой происходит образование адуляра совместно с кварцем, указывает широкое развитие метаколлоидных образований, а также присутствие в продуктивном кварце золото-серебряных месторождений специфических метателуровых микровключений, указывающих на проявление процесса полимеризации кремнекислоты в ее наиболее глубоких формах. Близкие значения кислотности—щелочности гидротермальных растворов в период продуктивного минералообразования (pH=6,9) получены и по данным газовой-жидких включений в минералах золото-серебросодержащих ассоциаций [40, 55].

На возможность одновременной кристаллизации в растворах кварца, адуляра и кальцита указывают и результаты ИК-спектрофотометрического исследования ритмично-полосчатых кварц-адуляровых агрегатов, наиболее характерных для месторождения золото-сульфоантимонитового типа. При

этом метод инфракрасной спектроскопии дает возможность контролировать состав парагенетических ассоциаций и его изменения в пространстве.

Результаты изучения ИК-спектров кварца всех горизонтов месторождения показывают их достаточно сложный характер. Во всех случаях образцы кварца представлены своей низкотемпературной модификацией — кварцем, в той или иной степени содержащим другие разновидности кремнезема, а также в качестве примесей адуляра и кальцита. На верхних горизонтах в спектре пробы, помимо характеристических полос  $\alpha$ -кварца 1170, 780, 695 и  $528\text{ см}^{-1}$  [143], установлены полосы поглощения, свидетельствующие о присутствии в качестве примеси кристобалита —  $1200, 1100\text{—}1110\text{ см}^{-1}$  [70], и адуляра —  $1040, 1060\text{ см}^{-1}$  [256]. Характер ИК-спектра кварца не изменяется по глубине примерно на протяжении 50 м. На более глубоких горизонтах в продуктивную стадию совместно с кварцем и адуляром происходит кристаллизация кальцита, примесь которого хотя и незначительна, но устойчиво прослеживается в спектрах кварца. Характеристические полосы поглощения кальцита, обусловленного колебанием группы  $\text{CO}_3^{2-}$ , отмечаются в области спектра  $1140, 1430, 715\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что устойчивая примесь кальцита в  $\alpha$ -кварце установлена на достаточно ограниченном вертикальном интервале. На глубине 150 м от современной поверхности полос поглощения, обусловленных присутствием кальцита в спектре кварца, уже нет. Однако, помимо отмеченных адуляра и кристобалита, зафиксирован также тридимит по полосе поглощения  $560\text{ см}^{-1}$  [143].

Можно предположить, что интервал рудного тела с отметками 60—120 м от поверхности является интервалом максимального обогащения углекислотой. Возникающее пересыщение растворов сопровождалось интенсивным образованием минералов, кристаллизация которых оказалась энергетически выгодной в сложившихся условиях. Часть углекислоты, по-видимому, была связана в кальцит, кристаллизовавшийся одновременно с кварцем и образующий в нем примеси. Следует отметить, что если адуляр и кварц образуют отдельные ритмы, в которых превалирует один какой-нибудь компонент, то кальцит в кварце встречается только в виде незначительной примеси. Это связано, вероятно, с тем, что в гидротермальной системе в период продуктивного минералообразования господствовали условия, обеспечивающие возможность преимущественной кристаллизации кварца-адулярового парагенезиса.

Таким образом, анализ данных ИК-спектроскопии золото-сереброносного кварца показывает, что ритмично-полосчатые агрегаты кварца и адуляра кристаллизуются, вероятнее всего, одновременно из единого гидротермального раствора. Совместно с ними часто происходит кристаллизация и кальцита, но только в качестве незначительной примеси.

Следовательно, в одних и тех же кислотно-щелочных условиях из одной порции гидротермальных растворов могут кристаллизоваться различные по составу минералы.

Результаты проведенных исследований и выполненных расчетов, а также данные по включениям в минералах достаточно хорошо согласуются и со сведениями по кислотности-щелочности процессов минералообразования в современных гидротермальных системах. Так, С. И. Набоко и Б. И. Пийп [117] отмечают, что в приповерхностной зоне в условиях проявления щелочных хлоридно-натровых растворов происходит калишпатизация вмещающих пород. По данным Д. Уайта [170], калиевый полевой шпат является основ-

ным гидротермальным минералом золото-серебряных месторождений и многих активных систем горячих источников, для которых характерны значения  $pH=7-9,5$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее широкое распространение адулярсодержащих ассоциаций проявляется в связи с месторождениями, вмещающими для которых служат кислые вулканиты, богатые щелочными компонентами. Как показано экспериментальными исследованиями Н. И. Хитарова [202], воздействие на породы повышенной кислотности хлоридно-натровых растворов при высоких температурах и давлениях ведет и к интенсивному переходу в раствор калия. В ходе дальнейшей эволюции гидротермальных растворов этот эффект должен способствовать образованию адуляра в жильных телах.

Анализ водных вытяжек из минералов продуктивных адулярсодержащих ассоциаций наряду с высокими содержаниями калия в сопоставимых отношениях показывает и натрий. Однако образование альбита, типичного для месторождений плутоногенной золото-кварцевой формации, в близповерхностных вулканогенных месторождениях все же не происходит, точнее, он не встречается в виде обособленных минеральных фаз. В решетке полевого шпата натрия может замещать часть калия. Другими словами, альбит способен растворяться в адуляре, однако растворимость его весьма ограничена и не превышает 10% в твердом растворе [100, 191]. Причины нетипичности альбита для близповерхностных условий рядом авторов рассматривались, но чисто с качественной стороны. По мнению Д. С. Коржинского [84], образованию альбита в гидротермальных растворах способствуют высокие содержания углекислоты. В. В. Щербина [225] причину различного геохимического поведения натрия и калия видит в корневых свойствах атомов и ионов этих элементов: строении электронных оболочек, кристаллохимических особенностях ионов, степени щелочности (гидролизуемости) элементов, растворимости образуемых соединений, сорбируемости и т. д.

Проведенная количественная оценка вероятности образования альбитсодержащих ассоциаций с использованием термодинамических функций дала следующие результаты. Мономинеральный альбитовый агрегат и альбит в ассоциации с кальцитом образуется примерно в тех же интервалах  $pH$  растворов, что и соответствующие ассоциации с адуляром. Отличие сводится лишь к более ярко выраженной зависимости площади полей развития альбита и альбита с кварцем от концентрации щелочного металла. Роль  $pH$  среды менее важна. Вместе с тем альбит в ассоциации с кварцем может кристаллизоваться в растворах слабокислых-кислых (см. рис. 50, а, в). Вероятно, этим можно объяснить наиболее широкое распространение альбита в жилах плутоногенных золоторудных месторождений, формирование которых происходит в обстановке высокой углекислотности при температурах оптимальных для образования альбита (менее  $400^{\circ}C$  [71]). Тем не менее, как показывает сравнение свободных энергий образования парагенезисов с альбитом в кислых и щелочных условиях, а также экспериментальные данные по синтезу альбита [71], более предпочтительными средами являются умеренно-щелочные, и в этом отношении альбит подобен адуляру. Но у последнего ацидофобность проявлена сильнее.

Анализ данных по минералогии и минералообразующей среде на вулканогенных месторождениях свидетельствует о том, что гидротермальные растворы нередко обладали кислой реакцией. Показательны в этом отношении

часто встречающиеся глинистые минералы в жильных телах, пелитизация адуляра, образование марказита, присутствие группы кислых газов в газовой фазе растворов и др. Принимая во внимание большую ацидофильность альбита и альбитсодержащих ассоциаций по сравнению с адуляром, следует признать, что в отдельные периоды кристаллизация его в близповерхностных условиях могла бы происходить как в виде самостоятельной минералогически обособленной фазы, так и синхронно с другими минералами и прежде всего с кварцем. Тем не менее в жильных телах это проявляется очень редко. Альбит или не образуется совершенно, или образует маломощные каемки замещения вокруг адуляра [158].

Опубликованные экспериментально полученные сведения о роли калия и натрия в растворах и тем более, когда они присутствуют совместно, весьма малочисленны и не полны. Р. Баррер и Е. Уайт [11] полагают, что образованию альбита в таких системах способствуют щелочные среды с  $\text{pH} > 10$ ; Т. Ф. О'Нил [129] пришел к выводу об устойчивости его в нейтральных или даже слабощелочных средах. И. Виар и И. Саботье [282] установили, что для альбитизации калиевого полевого шпата при высоких температурах и давлениях содержания натрия в растворах должны значительно преобладать над калием. Термодинамические расчеты систем, в которых допускается одновременное образование альбита и адуляра в ассоциации с другими минералами, показывает их принципиальную возможность, но только в слабощелочных-щелочных средах. В кислых средах ассоциации невозможны, поскольку реакция их образования протекает с поглощением значительного количества тепла. По-видимому, в природных близповерхностных гидротермальных системах нередко условия, благоприятные для кристаллизации альбита или альбита в ассоциации с адуляром, однако невысокие концентрации натрия в растворах и его сравнительно низкая активность препятствуют этому.

Таким образом, термодинамический анализ полей устойчивости некоторых жильных ассоциаций близповерхностных гидротермальных месторождений дает возможность сделать следующие выводы.

Широкое развитие в рудных телах близповерхностных золото-серебряных месторождений кварц-адулярового парагенезиса по сравнению с кальцит-адуляровыми и кварц-кальцит-адуляровыми обусловлено слабой насыщенностью растворов  $\text{CO}_2$  вследствие их дегазации в зоне рудоотложения. Это создает предпосылки для проявления процесса энергетически наиболее выгодного.

Основные отличия адулярсодержащих ассоциаций от альбитсодержащих сводятся к большей ацидофобности первых по сравнению со вторыми. В нейтральной слабощелочной среде поля устойчивости ассоциаций с адуляром полностью перекрываются полями устойчивости систем с альбитом.

Альтернатива адуляр—альбит в природных системах, по-видимому, решается отношениями калия и натрия в растворах, мало зависит от изменения кислотности-щелочности среды в интервале  $\text{pH} = 6-10$  и практически не связана с вариациями температур в диапазоне  $200-300^\circ\text{C}$ . Влияние кислотности-щелочности сильно сказывается в пользу альбита при  $\text{pH}$  растворов меньше 5.

Данные инфракрасной спектроскопии отдельных ритмов тонкополосчатых агрегатов показывают, что каждый из ритмов представляет собой смесь минеральных компонентов с преобладанием какой-либо одной фазы.

## 5. Особенности поведения золота и серебра в гидротермальных растворах в эндогенных условиях

Разработанные представления о зональности гидротермальных рудообразующих систем, а также данные проведенных экспериментальных исследований дают возможность представить общую картину поведения золота и серебра в гидротермальных растворах.

Для золоторудных месторождений глубинной (нижней) зоны со стационарным температурным режимом характерен существенно хлоридный состав гидротермальных растворов и высокие температуры минералообразования. О поведении золота в таких растворах можно высказаться лишь весьма приблизительно, исходя из общего анализа физико-химического состояния гидротермальной рудообразующей системы.

При надкритических температурах процессы растворения металлов в значительной степени зависят от плотности гидротермальных растворов [247], которая является функцией прежде всего давления. Чем ниже плотность растворов, тем меньше растворяющая способность. Однако присутствие в гидротермальных растворах кислот или щелочей ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ), а также увеличение давления способствуют упорядочению структуры воды, возрастанию ее плотности и полярности, приводя в итоге к росту растворяющей способности воды [240]. Вероятно, этим можно объяснить то, что в надкритических условиях золото (и, возможно, многие другие металлы) способно растворяться и переноситься в значительных концентрациях. Иллюстрацией могут служить экспериментальные данные К. Тотхайда [277], показавшего высокую растворимость кварца, касситерита и сфалерита в надкритических условиях, и Р. Хенли [251], получившего данные о растворимости золота в подобных системах до 1 г/л.

В первичной флюидной субстанции, поступающей из глубин земной коры и находящейся в равновесии с магматическим расплавом, золото, как и другие металлы, должно находиться в виде простых некомплексных ионов или даже в атомарном состоянии. Этому должны способствовать аномально низкая степень ориентационной поляризации молекул воды (малая диэлектрическая постоянная) при высоких температурах и в связи с этим ее пониженная растворяющая способность. Большое значение имеет также то обстоятельство, что активность наиболее важных комплексообразующих агентов (хлора, водорода) при высоких температурах незначительна. За исключением воды (степень ионизации которой максимальная примерно при 250 °С, а в критической точке снова возвращается к значению, близкому при комнатной температуре), константы ионизации многих кислот и щелочей, имеющих большое значение для гидротермальных процессов, с увеличением температуры резко падают [233]. Уменьшение величины ионизации электролитов понижает у них способность к образованию комплексов с золотом при высоких температурах, но полностью ее не исключает. Дипольные моменты некоторых ассоциированных компонентов растворов (например, хлоридов щелочных металлов) все-таки достаточно велики и могут обеспечить комплексообразование. Однако возникающие при этом ассоциаты, естественно, менее устойчивы, чем образованные ионизированными частицами.

Таким образом, в условиях глубинного рудообразования какая-то часть золота может быть связана в различного рода комплексы, но основная его масса, вероятно, мигрирует в атомарном состоянии.

Для месторождений, характеризующихся крайне непостоянными физико-химическими параметрами (зона температурных пульсаций), когда температура варьирует от значений, превышающих критические (500—600 °С), до низких (100—150 °С), а состав растворов меняется от существенно хлоридных до гидрокарбонатно-сульфидных и гидрокарбонатных, поведение золота должно быть иным. Следует рассмотреть и поведение серебра, которое характерно для месторождений этой зоны рудообразования. Принимая во внимание, что на изученных существенно серебряных, золото-мышьяк-сурьмяных, золото-медно-молибденовых и некоторых золото-серебряных месторождениях зоны температурных пульсаций, гидротермальные растворы, по крайней мере, для этапа рудообразования отличаются достаточно высокой плотностью (что видно по данным изучения включений в минералах), золото и серебро в них должно быть связано в комплексы. Однако в подобных растворах, как свидетельствуют результаты экспериментов, комплексов Au (III) практически нет. В условиях гидротермального переноса преобладающая часть золота и серебра должна находиться в виде комплексов Au (I) и Ag (I). При этом в кислых существенно хлоридных растворах, естественно, должны преобладать хлорокомплексы Au (I) и Ag (I). Увеличение щелочности растворов, связанное, например, с дегазацией системы, должно приводить к проявлению гидролиза. А поскольку высокие температуры и повышение щелочности растворов действуют в одном направлении, способствуя усилению гидролиза, то наиболее вероятной формой состояния золота и серебра в подобных растворах являются гидроксохлорокомплексы, а при низких концентрациях хлорида — гидроксоформы. При этом серебро будет проявлять склонность к образованию полиядерных гидроксидных форм, что обеспечивает повышение концентрации этого элемента в растворах.

Для месторождений этого уровня рудообразование концентрации серы в гидротермальных растворах, судя по минеральному составу, бывают достаточно велики и по приближенному расчету достигают  $10^{-3}$  —  $10^{-5}$  моль/л. В таких обогащенных сульфидной серой растворах для золота и серебра более вероятна миграция в виде серосодержащих комплексов. На это указывает тот факт, что константы устойчивости серосодержащих комплексов золота и серебра по основе одного какого-нибудь лиганда: в одних случаях хлора, в других — серы. Гидроксил-ион может связываться как в смешанные комплексы совместно с хлоридом или серосодержащими анионами, так и образовывать самостоятельные комплексы с золотом и серебром при дефиците хлора и серы.

О соотношении хлоридных, гидроксидных и серосодержащих комплексов золота и серебра в гидротермальных растворах сказать что-либо определенное трудно, поскольку нет еще данных о константах устойчивости разнолигандных, но однотипно построенных комплексов при высоких температурах. Не исключено, что определенное сочетание физико-химических параметров минералообразования приведет к максимальному проявлению комплексов золота и серебра по основе одного какого-нибудь лиганда: в одних случаях хлора, в других — серы. Гидроксил-ион может связываться как в смешанные комплексы совместно с хлоридом или серосодержащими анионами, так и образовывать самостоятельные комплексы с золотом и серебром при дефиците хлора и серы.

Для близповерхностных убогосульфидных месторождений зоны изотермического рудообразования, характеризующихся невысокими температурами рудообразования и низкими концентрациями хлорида, наиболее вероятными формами переноса золота и серебра являются гидросульфидные и, возможно, гидроксидные.

Миграция серебра (I) в этой зоне сопряжена с заметным восстановлением металла, серебросодержащие руды образуются в результате достижения величины ПР соответствующих минералов при данной температуре. Особенности поведения серебра при высоких температурах в хлоридных растворах, не содержащих серу, свидетельствуют о том, что скопления хлорида серебра (кераргирита) и окиси серебра могут формироваться не только в поверхностных условиях, но и в эндогенных. Появление в рудах металлического серебра, возможно, связано с восстановлением его из окиси.

Восстановление золота и серебра на месторождениях всех уровней рудообразования связано с различными причинами. Наиболее вероятны повышение рН растворов и последующее необратимое разрушение гидроксокомплексов. Золото (0), кроме того, может появляться за счет диспропорционирования комплексов Au(I). В роли восстановителя золота в гидротермальных условиях может выступить вода.

### **§ 5. ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫЕ ОТНОШЕНИЯ В РУДАХ**

Концентрации золота и серебра в рудах вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных месторождений, как известно, не отличаются ни выдержанностью, ни постоянством. Практически на всех месторождениях золото присутствует преимущественно в самородной форме; серебро же характеризуется исключительным многообразием форм: сульфиды, сульфосоли, селениды, хлориды, окислы и самородное серебро. Наиболее высокие отношения золота к серебру характерны для месторождений нижней зоны стационарного температурного режима — от 10 : 1 до 10 : 3. Зону температурных пульсаций характеризуют месторождения с крайне контрастными по соотношению полезных компонентов рудами. Для вулканогенного серебро-аргентитового месторождения отношение золота к серебру в рудах составляет 1:300; вулканогенно-плутоногенное золото-мышьяк-сурьмяное месторождение, напротив, существенно золотое. Диапазон отношений этих компонентов в рудах месторождений зоны изотермического рудообразования более узок (хотя также достаточно значителен) — от 1:15 до 1:200. Изменение пробности золота на месторождениях различного уровня рудообразования описывается аналогичной зависимостью.

Опубликованных данных о влиянии физико-химических факторов на золото-серебряные отношения в рудах немного. Выше уже указывалось, что до недавних пор практически все вулканогенные золото-серебряные месторождения В. Линдгреном и его последователями относились к низкотемпературным образованиям. Исследования автора показали неправомочность этих представлений, поскольку среди близповерхностных месторождений выявились объекты, сформированные в самом широком диапазоне температур и других термодинамических параметров. Вместе с тем для большинства вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных месторождений установлено, что образование продуктивных золото- и сереброносных минеральных ассоциаций происходит в сравнительно узком температурном интервале 250—180 °С. При этом отсутствует какая-либо зависимость пробности золота от температуры [49, 88]. К аналогичным выводам пришел В. Г. Моисеенко [108, 109].

Влияние кислотности—щелочности и окислительно-восстановительного

потенциала на золото-серебряные отношения в рудах и пробность золота изучено в еще меньшей степени, чем температуры. В. В. Щербина [224] и Н. В. Петровская [134] отмечали некоторую зависимость состава самородного золота от Eh и рН системы, однако без какой-либо количественной оценки.

Более определенны данные М. С. Сахаровой и др. [156], согласно которым высокая серебренность руд близповерхностных месторождений связана с высоким потенциалом растворов. Вообще, по данным этих исследователей, окислительно-восстановительный потенциал является одним из важнейших факторов (наряду с рН и анионным составом растворов), контролирующих состав золото-серебряных осадков.

В последнее время появились данные о преимущественно нейтральной-слабощелочной обстановке в период образования продуктивных ассоциаций на золоторудных месторождениях [44, 108], хотя этот вывод в принципе может быть отнесен ко всем рудным минеральным ассоциациям, а не только к золоту, серебру и их минералам. Некоторым дополнением этому могут служить результаты исследований М. С. Сахаровой и др. [156], согласно которым повышение содержания серебра в золото-серебряном осадке происходит в области близнейтральных-щелочных растворов. Однако такое утверждение, по-видимому, справедливо только для условий комнатных температур, поскольку повышение температуры приводит к преобразованию аминных комплексов серебра в гидроксидные, устойчивость которых усиливается с ростом температуры.

В вопросе о влиянии химического состава гидротерм на соотношения золота и серебра в рудах единого мнения нет. Большинство исследователей отмечают отсутствие четкой взаимосвязи между составом гидротермальных растворов и отношением Au/Ag [134]. Однако, как видно по материалам М. С. Сахаровой, введение в систему  $\text{HAuCl}_4 + \text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$  ионов  $\text{S}^-$  и  $\text{F}^-$  приводит к снижению пробности твердого раствора золота и серебра; обратный эффект оказывают ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$ .

Определенная зависимость между золото-серебряным отношением и химическим составом гидротермальных растворов видна по результатам настоящего исследования. Месторождениям нижней зоны рудообразования со стационарным температурным режимом, характеризующимся действием преимущественно хлоридных гидротермальных растворов, отвечают высокие золото-серебряные отношения, что находится в некотором противоречии с данными М. С. Сахаровой. Месторождения зоны температурных пульсаций с крайне непостоянным химическим составом растворов, как и следовало ожидать, характеризуются контрастными по содержанию золота и серебра рудами. Для жильных тел месторождений зоны изотермического рудообразования, сформированных преимущественно из гидрокарбонатных растворов, золото-серебряные отношения низки и невыдержаны, хотя крайние члены золото-серебряного ряда месторождений (существенно золотые и существенно серебряные) отсутствуют.

На определенную зависимость пробности золота от химического состава растворов указывает В. Г. Моисеенко [109] для месторождений Приморья. По его данным, пробность золота увеличивается с ростом отношения  $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$  и повышением в растворах концентрации хлор-иона, что хорошо согласуется с нашими данными.

Проведенные экспериментальные исследования золото- и серебросодер-

жащих хлоридных водных систем дают возможность в определенной мере пополнить и развить сложившиеся взгляды на природу золото-серебряных отношений в рудах и состав твердых растворов ряда золото—серебро.

Соотношение золота и серебра в рудах и твердых растворах значительно может зависеть от того, в какой степени окисления находится металл в гидротермальных растворах. Это оказывает прямое влияние на общую концентрацию металла в растворах. При температурах ниже 100 °С в хлоридных растворах явно преобладают комплексы Au(III) и, следовательно, восстановление металлического золота происходит за счет разрушения как комплексных ионов Au(III), так и Au(I). Поскольку устойчивость комплексов серебра в этих условиях значительно выше, то образование металла (электрума) идет в основном за счет разрушения комплексов золота и в меньшей степени серебра. Все это приводит к образованию твердых растворов на основе золота (электрум и еще более золотистые).

В более высокотемпературных системах положение резко меняется. Уже при 200 °С общая концентрация золота в растворах не превышает  $n \cdot 10^{-6}$  г-ион/л и подавляющая его часть приходится на комплексы Au(I); при 300 °С, если в растворах еще и сохраняется связанное золото, то только в форме комплексов золота (I). А поскольку соотношения комплексов Au(I) и Au(III) определяется константой диспропорционирования, то общая концентрация металла в растворе должна быть очень низкой. Серебро же в этих условиях достаточно устойчиво существует в виде различных хлорогидроксо- и гидроксидных форм, а возможно, и в виде полиядерных комплексов, что и определяет высокую аналитическую концентрацию металла в растворе. В восстановительной обстановке образование твердых растворов при таких соотношениях металлов будет происходить на основе серебра. Таким образом, температура кристаллизации низкопробного золота (высокопробного серебра) может быть значительно выше, чем высокопробного золота.

Рассматривая влияние температуры на соотношение золота и серебра в рудах, а также на пробность золота, можно признать, что в хлоридных системах при температурах примерно до 200 °С руды должны быть более золотыми, а пробность золота выше, поскольку золото из системы удаляется быстрее и в больших количествах, чем серебро. Дальнейшее повышение температуры должно привести к изменению этих соотношений в пользу серебра. При постоянной температуре увеличение пробности золота может быть вызвано возрастанием щелочности растворов.

На соотношение золота и серебра в рудах близповерхностных месторождений большое влияние должен оказывать сам механизм восстановления этих металлов. В результате экспериментов было установлено, что металлическое серебро легко окисляется до Ag(I) по реакции депротонирования, что ведет к повышению pH растворов. Увеличение же щелочности способствует усилению гидролиза хлорокомплексов золота с последующим их распадом и восстановлением металла. Таким образом, восстановление золота и окисление серебра в растворах может протекать одновременно. Это является еще одним свидетельством более высокой устойчивости в гидротермальных растворах комплексов серебра по сравнению с золотом.

Не исключено, что многократное преобладание на ряде золото-серебряных месторождений серебра над золотом, возможно, есть следствие переноса серебра в высокотемпературных условиях в виде многоядерных гидроксидных комплексов.

Говоря о восстановлении золота в гидротермальных растворах хлоридного типа, его механизм можно представить как цепь последовательных процессов. Развитие минералообразующей деятельности, как правило, приурочено к участкам нарушения режима температур и давлений вследствие тектонической активизации района или в результате адиабатического расширения растворов в зонах дресселирования. Резкое снижение давления вызывает удаление кислотных компонентов в газовую фазу и подщелачивание растворов. Система, таким образом, подготавливается к рудообразованию, чему способствует и снижение температур растворов. Все эти явления сопровождаются перекомплексованием металлов в растворах. Наконец, возникают условия, при которых происходит разрушение хлорогидрокси- и гидроксоауратов и выделение свободного металла. Поскольку восстановление золота протекает по реакции золотосодержащих комплексов с водой, это сопровождается подкислением растворов, образованием и постоянным удалением кислорода. Таким образом появляется фактор, сдвигающий в системе равновесия в сторону образования  $Au(O)$ . Система как бы затормаживается на режиме восстановления золота; происходит саморегуляция системы: одни факторы ведут к подщелачиванию, другие — к подкислению растворов. При этих условиях осаждение золота будет происходить до тех пор, пока существует источник, генерирующий хлорогидрокси- и гидроксокомплексы золота.

Анализ результатов исследований позволяет дать достаточно обоснованное объяснение контрастности температурного режима золото-серебряных и существенно серебряных месторождений. Преимущественно высокотемпературный характер второй группы месторождений, вероятно, связан с более высокой устойчивостью комплексов серебра по сравнению с соответствующими комплексами золота при повышенных температурах.

Данные о поведении серебра в высокотемпературных растворах позволяют делать выводы и минералогического характера. Поскольку в хлоридных растворах с концентрацией  $KCl$  0,1 моль/л, содержащих комплексы  $Ag(I)$ , снижение температуры вызывает осаждение хлорида серебра, то присутствующий на многих золото-серебряных и существенно серебряных месторождениях кераргирит может иметь не только гипергенную, но и гипогенную природу.

Таким образом, результаты экспериментального исследования поведения золота и серебра в хлоридных растворах при высоких температурах и давлениях дают возможность предложить достаточно обоснованное объяснение проявлению многих специфических минералого-геохимических признаков вулканогенного и вулканогенно-плутоногенного оруденения: контрастности в содержаниях полезных компонентов на золото-серебряных и существенно серебряных месторождениях, температурным отличиям их формирования, вариациям пробности золота; возможной двойственности природы часто встречающегося хлорида серебра — кераргирита.

## § 6. ОБ ИСТОЧНИКАХ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОХОТСКО-ЧУКОТСКОГО ВУЛКАНОГЕННОГО ПОЯСА

Исследователи многих поколений активно обсуждают вопрос об источниках металлов рудных месторождений на примерах оруденения самых разнообразных геоструктур планеты. Одни из них рудогенерирующий источник видят в изверженных горных породах, доказывая это многочисленными фактами сонахождения с ними рудных месторождений. Другие считают что формирование месторождений происходит в результате мобилизации по тем или иным причинам рудного вещества вмещающих пород. И «магматогенная», и мобилизационная гипотезы имеют достаточно много фактов, доказывающих как их истинность, так и несостоятельность. Приводить эти доводы вряд ли целесообразно, поскольку они в той или иной мере рассматриваются практически во всех публикациях, посвященных проблемам источника рудного вещества [100, 249, 199, 274, 31, 91, 179, 222, 125, 96].

При этом большинство исследователей сходятся во мнении, что основной массе месторождений свойственна полигенность источников минеральных веществ.

Иногда делаются попытки увязать формирование некоторых типов месторождений с деятельностью автономных источников веществ. Так, Л. В. Таусон считает, что «плагнограниты известково-щелочного ряда, являющиеся кислыми дифференциатами андезитовых (базальтоидных) магм... потенциально рудоносны преимущественно на золото, медь и молибден» [179, с. 51]. Однако при этом он отмечает: «любая потенциально рудоносная интрузия может дать руду только при благоприятных условиях для отделения рудных веществ» [179, с. 56].

А. Д. Щеглов [223] считает, что применительно к крупным месторождениям можно говорить о полигенности источников веществ, но в то же время источник главных рудных компонентов, по его мнению, всегда один: для большинства месторождений золота, серебра, меди и других предполагается глубинное происхождение рудных элементов и их привнос из подкорковых частей тектоносферы.

Л. Н. Овчинников, говоря о гетерогенности (полигенности) источников и конвергентности образующихся минеральных ассоциаций руд отмечает, что «проблемы источника рудного вещества, так же как источника рудообразующих растворов... не существует» [125, с. 101]. При благоприятных условиях металлы могут быть мобилизованы из любого геологического образования растворами, возникшими различными путями.

Представления о множественности источников рудного вещества разделяются также Н. В. Петровской [176], отмечающей что «в ограниченные участки, где формировались руды золота, почти одновременно поступали продукты деятельности разных источников, частично магматических» [176, с. 308].

Изучение условий формирования золото- и сереброрудных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса также позволяет высказать определенное суждение об источнике металлов этого типа рудных объектов.

На данной стадии изучения механизма формирования вулканогенных поясов большинством исследователей допускается и доказывается, что непосредственно под ними вдоль пояса существовала цепь периферических магматических очагов, положение которых контролируется глубинными и длительно живущими разломами [196]. Проекцией отдельных очагов

на поверхности являются соизмеримые с ними по площади вулканоструктуры [17].

Периферические магматические очаги являются транзитными участками локализации мантийных магматических расплавов, и поэтому состав их базальтовый или андезитовый.

На пути подъема мантийных базальтоидных расплавов из области генерации к зоне формирования периферического очага и в самом очаге происходит эволюция и дифференциация базальтового расплава. Согласно экспериментальным исследованиям [204], падение давления в области генераций или на пути продвижения магмы к поверхности (при сохранении высоких температур) приводит к образованию щелочных оливиновых базальтов, понижение же температуры при высоких давлениях может быть причиной преобразования высокоглиноземистого базальтового расплава в магмы среднего и кислого состава. Как считает В. Ф. Белый [17], первый путь эволюции базальтового расплава характеризует развитие внутренней зоны Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (вулканогенные толщи преимущественно основного и среднего состава); второй путь более приемлем для внешней зоны пояса (вулканиты среднего и кислого состава).

Металлогения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса носит явно «серебряный» уклон. Однако серебросодержащие и существенно серебряные месторождения локализованы преимущественно во внешней зоне пояса. Для внутренней зоны пояса более характерны месторождения фемического ряда элементов (меди и молибдена).

Такое положение в определенной мере можно объяснить геохимическими особенностями поведения серебра и золота в магматическом расплаве периферических очагов и связанных с ними гидротермальных растворах. Вынос серебра и золота в одних случаях, вероятно, происходит вместе с базальтоидной лавой, что приводит к рассеиванию их в толще пород; в других — вследствие обособления этих элементов в ходе дифференциации базальтоидного расплава и вовлечения их в гидротермальный процесс.

Повышения концентрации серебра в основных и ультраосновных породах отмечаются многими исследователями и приведены в сводках К. К. Турекьяна и К. Х. Ведеполя [278]; А. П. Виноградова [31]. Для Охотско-Чукотского вулканогенного пояса интересные данные получены И. Н. Котляром и др. [90], которые показали, что наилучшими концентраторами серебра являются для внешней зоны породы известково-щелочной серии андезитовой формации (90—260 мг/т); для внутренней — толеитовой серии формации высокоглиноземистых базальтов (80—155 мг/т).

Сведения о повышенной золотоносности основных пород по сравнению с кислыми приводит Ю. Г. Щербakov [227]. По его данным, среднее содержание золота в гипербазитах составляет 11 мг/т, в габбро 8 мг/т, в гранитах и сиенитах 2 мг/т.

Дифференциация базальтового расплава, которая происходит, как уже отмечалось, вследствие снижения температуры в глубинном магматическом очаге, вероятно, приводит к обособлению серебра и золота, которые впоследствии вовлекаются флюидным потоком в рудообразующий процесс. В области надкритических температур и давлений миграция этих компонентов, по-видимому, происходит в атомарной форме. Косвенным указанием на это могут служить экспериментальные данные по изучению поведения серебра в высокотемпературных водных системах. Уже при температуре немногим

более 200 °С в кислых хлоридных растворах в восстановительной обстановке истинная растворимость металлического серебра намного превышает его термодинамическую растворимость (с образованием хлорокомплексов). Такое положение может возникнуть только при условии появления в растворах дополнительных количеств серебра за счет восстановленных и акватированных частиц металла. Необходимо заметить, что при низких температурах концентрация зтомарного серебра в растворах на много порядков меньше. Вероятно, то же самое происходит и с золотом.

Изменение физико-химической обстановки по мере удаления гидротермальных растворов от очагов формирования основных и кислых магм приводит в итоге к отложению серебра, его минералов и золота в благоприятных структурах и образованию месторождений. При этом какого-либо четкого литологического контроля оруденения в пределах вулканогенного пояса нет. Рудные тела приурочены как к основным и средним, так и к кислым породам, излившимся или интрузивным. Вместе с тем преобладание средних и кислых пород во внешней зоне пояса, а основных и средних — во внутренней создает видимость литологического контроля оруденения.

Завершая рассмотрение проблемы источника рудных компонентов золото-серебряных месторождений вулканогенного пояса, следует остановиться еще на одном моменте. А. А. Сидоров [158, 159], рассматривая вопросы, связанные с источниками золота и серебра вулканогенных месторождений, считает их производными мантии на том основании, что месторождения не наследуют геохимических особенностей пород фундамента пояса. Однако здесь представляется необходимым сделать уточнение. Серебро и в какой-то мере золото могут считаться мантийными производными, так как продуктом мантии является базальтоидная магла периферических очагов.

Поскольку гидротермальная система, по-видимому, зарождается на тех же глубинах, где происходит становление периферического магматического очага, то в таком случае она полностью должна размещаться в пределах земной коры. Следовательно, независимо от характера источника металлов образуемые ими месторождения являются продуктами деятельности коровых гидротермальных систем. Естественно, это должно обеспечивать заимствование какой-то части золота и серебра из вмещающих пород.

Таким образом, особенности развития Охотско-Чукотского вулканогенного пояса в целом, связь его вулканоструктур с периферическими магматическими очагами, приуроченность месторождений золота и серебра к вулканоструктурам, геохимическая связь серебра с породами андезитовой и базальтовой формации позволяют считать основным источником этих металлов мантийные базальтоидные расплавы. Однако вовлечение их в гидротермальный процесс на уровне завершающих свое развитие периферических магматических очагов не исключает и возможности того, что серебро и, вероятно, значительная часть золота ассимилированы из коры. Вероятность корового происхождения золота может обосновываться также тем, что формирование кислых магм периферических очагов в значительной мере, по-видимому, происходило за счет переплавления вмещающих толщ, в данном случае пород Верхоянского комплекса, что могло привести к ассимиляции расплавом золота и других компонентов из этих пород.

Косвенным указанием на вовлечение в магматический, а затем и в гидротермальный процесс пород кровли периферических магматических очагов является резко отличный состав продуктов гидротермальной деятельности,

завершающей становление гипабиссальных гринитоидных интрузий, от продуктов более ранних гидротерм, связанных с развитием первичных транзитных базальтоидных магм.

Говоря об источниках металлов, сформировавших рассматриваемые генетические типы золотого и серебряного оруденения в пределах вулканогенного пояса, можно сделать вывод, что источник золота и серебра месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса имеет магматогенную природу.

Происхождение этих элементов в магме периферических очагов может быть двояким: транзитным, мантийным и *in situ* коровым. Учитывая же полигенность магматических расплавов, можно в качестве предварительной рабочей гипотезы принять следующее.

1. Для вулканогенных месторождений основным источником золота и серебра является мантийная базальтоидная магма, эволюционировавшая при подъеме и в процессе развития периферических очагов. Вынос серебра и золота, по-видимому, происходит в ходе дифференциации расплава вследствие падения температуры.

2. На вулканогенно-плутогенных месторождениях источник металлов имеет двойственную природу: мантийную (базальтоидную) на ранних этапах развития системы и коровую (гранитоидную) за счет ассимиляции элементов из кровли периферических очагов при формировании кислых расплавов.

3. На плутоногенных месторождениях источник золота и серебра имеет преимущественно коровое происхождение и связан главным образом с переплавлением и переработкой терригенных пород Верхоянского комплекса.

Таким образом, есть все основания согласиться с мнением В. И. Смирнова о том, что «существующее до сих пор мистическое представление о рудоносном магматическом очаге становится совершенно реальным» [172, с. 7].

## ГЛАВА V

### **СИСТЕМАТИКА ЗОЛОТО-И СЕРЕБРОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ОСОБЕННОСТИ ИХ РАЗВИТИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ**

#### **§ 1. СИСТЕМАТИКА ЗОЛОТО- И СЕРЕБРОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КРАЕВЫХ ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОЯСОВ И ЗОН ИХ ВНЕШНЕГО ОБРАМЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ**

В общей систематике проявлений полезных ископаемых месторождения краевых вулканогенных поясов в течение многих лет не могли найти автономии. До недавнего времени эти месторождения большинством исследователей относились к классу выделенных В. Линдгреном [100] эпитермальных месторождений. По его данным, они сформированы при температурах 200—50 °С и умеренных давлениях из растворов, обогащенных магматическими эманациями. Часто встречающиеся месторождения, не отвечающие по своим признакам классическим эпитермальным, отнесены А. Ф. Баддингтоном [237] к так называемым ксенотермальным.

Одна из первых попыток выделения месторождений вулканогенных поясов в самостоятельный класс принадлежит М. А. Усову [194]. Однако в учении о рудных месторождениях этого времени уже господствовали идеи геологов-рудников американской школы, а потому разработанные М. А. Усовым представления о существовании самостоятельного класса вулканогенных (субвулканических) месторождений многим казались дискуссионными, тем более что месторождения эти были сравнительно слабо изучены.

Четверть века спустя к представлениям о самостоятельности оруденения вулканогенных поясов вернулся Г. Шнейдерхен [221]. Но лишь в последние 10—15 лет группа вулканогенных рудных формаций была изучена в конкретных регионах и разносторонне охарактеризована [158, 213, 89, 173]. В эти годы появились работы, указывающие на генетическую разнородность месторождений вулканогенных поясов и возможность их дальнейшей систематизации. Так, П. В. Бабкин и А. А. Сидоров [6] золото- и сереборудные месторождения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса объединили в две группы: вулканогенную и плутоногенную. В ранних публикациях автора [48, 49] вулканогенные месторождения разделялись на высоко-, средне- и низкотемпературные. Позднее Н. А. Шило [212] на основе рудноформационного анализа разнообразных золото-сереброносных металлогенических провинций мира пришел к выводу о том, что многие золоторудные месторождения несут в себе черты генетически различных типов рудных формаций. Это явилось предпосылкой для выделения группы вулканогенно-плутоногенных гидротермальных месторождений. На объективное существование такой группы месторождений указывают и исследования автора [53—55].

Таким образом, к настоящему времени накопилось достаточно геологических и минералого-геохимических данных, свидетельствующих, во-первых, об автономии оруденения краевых вулканогенных поясов, во-вторых, о его генетическом и минералого-геохимическом разнообразии. Все это позволяет предложить новую систематику золото- и сереборудных месторождений вулканогенных поясов, которая разработана на основе совместного использования данных по геологии и минералогии месторождений, а также сведений по физикохимии процессов минералообразования.

Разработанная на этой основе систематика включает в себя следующие положения (табл. 23) (см. вкл.).

В пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса в составе единых магматогенно-гидротермальных систем широко развиты вулканогенные, вулканогенно-плутоногенные и плутоногенные золото-сереборудные месторождения.

Закономерности размещения этих месторождений и физико-химические особенности их формирования указывают на вертикальную зональность рудообразования. Установлены зоны рудообразования (сверху вниз): близповерхностная со стационарным температурным режимом с подзонами верхней градиентной (интервал формирования гидротермальных метасоматитов) и нижней изотермической; среднеглубинная с инверсионным температурным режимом (температурных пульсаций) и глубинная со стационарным температурным режимом.

Развитие золото- и сереборудных месторождений протекало по двум принципиально различным схемам — в регрессирующем и прогрессирующем режимах.

Формирование месторождений, связанных со структурами вулканогенного пояса, происходило как в регрессирующем, так и в прогрессирующем режимах; со структурами зон образования — только в регрессирующем.

Рассмотрим более подробно элементы приведенной систематики.

Правомерность разделения золото- и сереборудных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса на три генетические группы — вулканогенные, вулканогенно-плутогенные и плутогенные — подтверждается геологическими, минералого-геохимическими и термобарогеохимическими данными.

**Вулканогенное оруденение.** Вулканогенное оруденение представлено группой сурьмяно-ртутных золотосодержащих и золото-серебряных (золото-сульфоантимонитовых и золото-сфалерит-галенитовых) месторождений, образующих ряд одноименных рудных формаций [6].

Вулканогенные рудные формации формировались в связи с континентальным вулканизмом, обычно приурочены к вулканоструктурам, обнаруживают тесные парагенетические связи с субвулканическими гидротермальными кварцитами и, по мнению А. А. Сидорова [159], являются независимыми от плутогенных металлогенических особенностей структур пояса и его основания. Принадлежность месторождений этой формации к вулканогенному классу подчеркивается также их сходством с продуктами гидротермальной деятельности районов современного активного вулканизма. Главнейшими признаками вулканогенного оруденения, помимо приуроченности к полям развития вулканизма, пространственной связи с вулканическими постройками, золото-серебряного состава руд, их ритмично-полосчатого и колломорфного строения, являются также разно-, но преимущественно средне-температурный характер образования; небольшие глубины формирования; развитие наиболее богатого оруденения на участках со стационарным температурным режимом; узкий температурный интервал рудоотложения; гидрокарбонатный и гидрокарбонатно-хлоридный состав растворов; низкие солевые концентрации гидротерм и преимущественно азотно-углекислотный состав их газовой фазы.

**Вулканогенно-плутогенное оруденение.** К вулканогенно-плутогенному оруденению отнесены некоторые золото-серебряные месторождения вулканогенного пояса (золото-аргентитовый, серебро-аргентитовый и золото-пиритовый типы), а также месторождения золото-мышьяк-сурьмяной и золото-медно-молибденовой формаций, приуроченные к зонам его внешнего обрамления.

Вулканогенно-плутогенное оруденение носит сложноформационный характер. На это указывают значительные вариации состава руд, совместность ксеногенных минеральных ассоциаций, а также в определенной мере и текстурно-структурные особенности жильных тел.

Важнейшей чертой вулканогенно-плутогенного оруденения является ярко выраженная двойственная природа. Как вулканогенное его характеризует на ранних этапах развития сопряженность с вулканическими процессами. Как плутогенное оно отличается прежде всего парагенетической, а в ряде случаев даже генетической связью с гипабиссальным гранитоидным магматизмом, который проявляется на завершающем этапе его формирования. На одних месторождениях эта связь очевидна, поскольку оруденение приурочено к зонам экзо-или эндоконтактового метаморфизма и в своем облике несет признаки родства с интрузивным телом. На других, где

рудные тела и рудогенерирующие интрузии пространственно разобщены, влияние магматических плутонов на характер гидротермального оруденения выражается лишь в специфическом составе минеральных ассоциаций и в экстремальных физико-химических параметрах их образования.

По своему облику вулканогенно-плутоногенные месторождения во многом подобны типичным вулканогенным. Так же, как и вулканогенные, они приурочены или расположены вблизи полей развития вулканитов; характеризуются пространственной и временной связью с вулканоструктурами; имеют в основном золото-серебряный состав руд, часто с ритмично-полосчатыми и коллоидными текстурами.

Вместе с тем вулканогенно-плутоногенный тип месторождений глубоко специфичен. Главнейшими отличительными признаками его являются: широкие вариации состава руд — от существенно серебряных до существенно золотых; развитие специфического комплекса жильных и рудных минералов, более характерного для скарновых месторождений; развитие позднего гранитоидного магматизма и внедрение гипабиссальных интрузий в пределы рудного поля формирующихся месторождений; активизация гидротермальной деятельности, часто приводящая к повышению температур минералообразования от ранних стадий к поздним; формирование несвойственного вулканогенным месторождениям сообщества высокотемпературных метасоматитов; в целом средне- и высокотемпературные условия минералообразования; крайне непостоянный режим рудоотложения, отличающийся частым и интенсивным изменением температур и давлений, состава и концентрации растворов; существенно хлоридный и углекислотно-хлоридный тип растворов; гидротермально-эксплозивное брекчирование вмещающих пород и руд.

**Плутоногенное оруденение.** Оруденение этого типа обнаруживает четкую приуроченность к определенному классу геоструктур Северо-Востока и представлено месторождениями золото-редкометальной и золотой малосульфидной формаций. Золото-редкометальные месторождения наиболее характерны для Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и орогенных вулканогенных зон мезозойских и кайнозойских складчатых систем [131]. В пределах развития полей вулканитов золото-редкометальная минерализация часто ассоциирует с золото-серебряной.

Золотые малосульфидные месторождения свойственны в основном внешнему обрамлению пояса и пользуются распространением в зонах его сочленения с Яно-Колымской и Чукотской многогеосинклинальными системами.

Плутоногенное золотое оруденение Северо-Востока СССР всесторонне охарактеризовано в работах С. С. Смирнова, Ю. А. Билибина, П. И. Скорнякова, В. Т. Матвеевко, Н. А. Шило, А. А. Сидорова, Л. В. Фирсова и др. Важнейшей особенностью золото-редкометального оруденения является его тесная пространственная и, по-видимому, генетическая связь с дифференцированными интрузиями гранитоидов, объединяемыми Ф. Р. Апелъциным и А. К. Савельевым [2] в меловой и третичный комплексы. Локализация этих гранитоидов преимущественно в краевой части внешней зоны Охотско-Чукотского вулканогенного пояса обуславливает и ее в основном золото-редкометальную специализацию.

Гранитоидные интрузии, несущие золото-редкометальное оруденение, обычно располагаются вдоль окраинных частей остаточных массивов

и горстообразных поднятий в зонах магмоконтролирующих разломов глубинного заложения. Для этих месторождений характерна многостадийность формирования, приуроченность к зонам контактового метаморфизма, развитие высокотемпературных фаций гидротермально измененных пород и руд, отложение золота в ассоциации с минералами висмута и кобальта. Располагаются они обычно вблизи интрузивных куполов, представленных преимущественно лейкократовыми гранитами, или же непосредственно в гранитоидных породах.

Золотое малосульфидное оруденение зон обрамления вулканогенного пояса по своим чисто внешним признакам во многом подобно широко известному оруденению малосульфидной золото-кварцевой формации Северо-Востока СССР, однако обладает рядом специфических свойств: брекчированностью руд, метаколлоидным обликом минеральных ассоциаций, высокой серебристостью золота. Эти месторождения, располагаясь в относительной близости к полям развития вулканитов, локализируются в прогибах или же по краю жестких структур.

Правомерность разделения золото- и сереборудных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса на три генетических группы подтверждается результатами исследования физико-химических условий их формирования.

Эти исследования, свидетельствуя о генетической общности золото- и сереборудных месторождений Северо-Востока, вместе с тем указывают на их четкие различия по режиму формирования. При этом режим формирования месторождений, как было установлено, находится в определенной зависимости от глубины их образования.

Данные по геологическому строению месторождений вулканогенного пояса и примыкающих территорий, их минеральному составу, текстурно-структурным особенностям рудных тел, физико-химическим условиям их формирования показали, что рудоотложение в гидротермальных системах происходило по крайней мере на трех уровнях, которые отличаются характером и интенсивностью развития рудообразующих процессов, обеспечивающих их минералого-геохимические отличия.

Выделены (снизу вверх) зоны: глубинная со стационарным температурным режимом, среднеглубинная с инверсионным температурным режимом и близповерхностная также со стационарным температурным режимом и подзонами изотермического и градиентного рудообразования. С этими зонами пространственно связаны все известные месторождения золота и серебра в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса.

Глубинная зона со стационарным температурным режимом характеризует нижний уровень рудообразования в гидротермальной системе и пользуется развитием на глубинах 2—3 км. В них локализованы плутоногенные существенно золотые и золото-редкометалльные месторождения. Отличительными признаками этих месторождений являются: парагенетическая, а в ряде случаев и генетическая связь с гипабиссальными гранитоидными интрузивами; относительно простой минеральный состав; полнокристалличность руд; сравнительно высокая пробность золота, часто образующего крупные выделения; небольшой температурный градиент рудоотложения (3—10° на 100 м); устойчивый температурный режим минералообразования в пределах горизонта; однотипный для всех стадий формирования углекислотно-гидрокарбонатно-хлоридный состав гидротермальных растворов. Для

золото-редкометалльных месторождений, локализованных в зонах контактов с интрузивными телами, становится исключительно широким температурный диапазон минералообразования и более типичны высококонцентрированные хлоридные растворы.

Зона инверсионного температурного режима располагается в обобщенной схеме над зоной устойчивой температурной эволюции и является вмещающей для большинства вулканогенно-плутоногенных золото-серебряных месторождений полигенного характера: золото-мышьяк-сурьмяных, золото-медно-молибденовых, золото-серебряных (серебро-аргентитовых, золото-пиритовых, золото-аргентитовых). Положение этой зоны от палеоповерхности отвечает интервалу примерно от 1000 до 2500 м. Месторождения с повышенным содержанием золота более глубинные, сер-броносные — менее глубинные. Важной особенностью этого интервала оруденения является пространственная совмещенность гидротермальных и магматических образований, а также временная близость формирования рудных тел и становления гипабиссальных гранитоидных и субвулканических интрузий. Главным образом этим обусловлен сложный физико-химический режим формирования вулканогенно-плутоногенных месторождений и прежде всего широкие вариации температур и давлений при минералообразовании, развитие гидротермально-эксплозивного брекчирования, крайне неоднородный состав растворов и их газовой фазы. Непостоянство режима формирования оруденения этой зоны (температурные пульсации, резкое изменение давления, состава растворов и т. д.) во многом обусловлено эпизодическим проявлением дросселирования (адиабатического расширения растворов), причины которого несут, вероятно, тектонический характер. В процессе минералообразования цементация брекчий гидротермальными продуктами постепенно приводит к частичной или полной закупорке каналов поступления растворов и способствует увеличению давления в системе. Вновь наступающая стадия разгрузки опять сопровождается брекчированием, но новый центр брекчирования может быть смещен в пространстве. Описанный процесс объясняет эпизодичность и миграцию зоны дросселирования в пределах гидротермальной системы, а следовательно, и телескопированность оруденения месторождений зоны температурных пульсаций.

Подзона изотермического рудообразования близповерхностной зоны со стационарным температурным режимом формируется на глубинах до 1 км. Зона вмещает вулканогенные (снизу вверх) золото-серебряные (золото-сфалерит-галенитовый и золото-сульфоантимонитовый типы) и сурьмяно-ртутные золотосодержащие месторождения, которые находятся в парагенетической связи с гидротермальными кварцитами и пропилитами. Минералообразование в пределах этой подзоны совпадает с интервалом парообразования и дегазации гидротермальной системы. Для нее характерны смещение поверхностных и глубинных вод; развитие на ранних стадиях гидротермального процесса по верхней границе зоны парообразования слабопроницаемого экрана из продуктов кислотного выщелачивания вмещающих пород; возникновение непосредственно под экраном термостатированной зоны, благоприятной для рудоотложения; переход восходящего потока вод глубинных разломов в рассеивающиеся приповерхностные пластовые воды. Эти особенности обусловили средне-низкотемпературные условия минералообразования, невысокие давления в гидротермальной системе, преимущественно гидрокарбонатный или гидрокарбонатно-

хлоридный состав растворов, азотно-углекислотный состав газовой фазы гидротерм, нередко содержащий заметные количества кислорода при кристаллизации жильных минералов.

Поведение золота и серебра в выявленных зонах рудообразования обеспечивается господствующими в системе физико-химическими условиями и зависит прежде всего от температуры, кислотности-щелочности, растворов и концентрации комплексообразующих лигандов. Превалирующей формой переноса золота и серебра для всех зон должна быть гидросульфидная, а при отсутствии сульфидной серы — гидроксидная. Для гидротерм с высокими концентрациями хлорида (месторождения зоны температурных пульсаций и золото-редкометалльные месторождения зоны устойчивого температурного режима), помимо гидроксидных, должны иметь место смешанные хлорогидроксокомплексы. При дефиците хлора и серы в растворах не исключен перенос этих металлов в форме полиядерных гидроксидных комплексов.

Зональность рудообразования в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и сопряженных территорий носит региональный характер и в значительной мере представляет собой модель обобщенной гидротермальной системы. Тем не менее в пределах почти каждого рудного поля наряду с основной зоной рудообразования из описанных в той или иной мере проявлены фрагменты других. Так, основные рудные тела золото-сульфоантимонитовых месторождений локализованы в подзоне изотермического рудообразования, а их нижние горизонты, для которых более характерны тестуры деформаций, отвечают уже верхам зоны температурных пульсаций. Серебро-аргентитовые месторождения полностью располагаются в зоне температурных пульсаций. Зона изотермического оруденения, располагающаяся выше, для этого месторождения не характерна. Возможно, она эродирована, хотя не исключено, что ее отсутствие — следствие гидротермальной активизации рудного поля на завершающих стадиях формирования месторождений.

Изученные типы вулканогенного, вулканогенно-плутоногенного и плутоногенного оруденения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и примыкающих к нему территорий, имея общую генетическую основу, резко различаются по условиям формирования. При этом следует отметить, что температурный диапазон отложения продуктивного комплекса минералов для месторождений всех типов является сравнительно узким (20—40°), причем это не зависит от того, в какой области температур (высоких, средних или низких) находится этот интервал.

Одной из интереснейших особенностей золотого и золото-серебряного оруденения краевых вулканогенных поясов является неоднотипность режима их формирования. Установлены месторождения нормального (регрессирующего) и аномального (прогрессирующего) режимов развития.

Аномальный режим рудоотложения на вулканогенных месторождениях связан, по-видимому, с синрудным развитием плутонической фации магматизма на глубине. Это хорошо видно по данным изучения вулканогенно-плутоногенных месторождений, в пределах которых гранитоидные плутоны прорывают и метаморфизуют предшествующие рудные образования, когерентные продуктам вулканизма, и, кроме того, дополнительно усложняют сопутствующей минерализацией.

Рассматривая степень и признаки проявления прогрессирующей формы развития месторождений, необходимо отметить их полную зависимость от гранитоидных тел, с которыми они генетически связаны. Чем дальше расположены рудные и интрузивные тела друг от друга, тем ниже степень влияния плутонов на вулканогенную фацию оруденения. Построенная по этому признаку таблица дает наглядное представление об интенсивности влияния поздних гранитоидов на более ранние рудные тела. Если рудные тела располагаются на удалении от магматического тела, то магматогенные высокотемпературные флюиды проявляются только во включениях в поздних минералах рудных тел. Сокращение этого расстояния находит выражение не только в увеличении температур гомогенизации включений, но и проявляется в развитии температурных минералов и даже целых минеральных сообществ, часто скарноподобного облика (воластонит, гранат, эпидот, турмалин). В такой же зависимости находится характер изменения вмещающих пород.

Отмеченные обстоятельства показывают, насколько сложно выделение и условная граница между вулканогенными и вулканогенно-плутогенными месторождениями, с одной стороны, и плутогенными — с другой. Тем не менее крайние члены этого ряда месторождений достаточно четко индивидуализированы.

В предложенной систематике золото-серебряное оруденение представлено разными своими типами в каждой зоне рудообразования, что может служить важным критерием для выделения этих типов в ранг самостоятельных рудных формаций. Что касается вулканогенно-плутогенного золото-медно-молибденового, золото-мышьяк-сурьмяного и других видов оруденения, то их кажущаяся однородность отражает, по-видимому, лишь малую степень их изученности.

Выявленные генетические типы и закономерности формирования золото- и сереборудных месторождений в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса в различной степени свойственны и другим вулканогенным провинциям Земли.

В наиболее полном виде, однако, они проявляются в областях развития краевых вулканогенных поясов: помимо Охотско-Чукотского, в пределах Сихотэ-Алинского и, возможно, Хонсю-Корейского и Восточно-Китайского<sup>1</sup>.

**Сихотэ-Алинский пояс.** В качестве примера месторождений вулканогенного типа в Сихотэ-Алинском поясе можно привести одно из месторождений Северного Приамурья (П. Д. Таюрский, 1965 г.; В. И. Сухов, 1966 г.). Месторождение приурочено к эффузивно-пирокластическим образованиям эоцена, олигоцена и неогена. Вмещающие породы — базальты, андезитобазальты, их туфы. Структура месторождения не изучена. Установлена лишь локализация рудных тел в участках пересечения двух крупных зон разломов, которые являлись магмо- и гидроподводящими каналами.

Гидротермальному изменению подвергались все породы, за исключением неогеновых. Изменения носят низкотемпературный пропилитовый характер.

<sup>1</sup> Опубликованная информация по золотому и серебряному оруденению Хонсю-Корейского и Восточно-Китайского краевых вулканогенных поясов весьма ограничена и неполна. При анализе особенностей формирования месторождений золота и серебра других регионов помимо прочих материалов использован обзор С. Д. Шера [209, 210].

Рудные тела представлены жилами и прожилками. Состав жил кварц-адуляр гидрослюдистый с электрумом и сульфидами. По общей характеристике месторождение может быть отнесено к золото-сфалерит-галенитовому типу.

Физико-химические условия этого месторождения не изучены, однако внешние черты (геологические и минералогические) позволяют отнести его к золото-сфалерит-галенитовому.

Вулканогенно-плутоногенное оруденение Сихотэ-Алинского пояса может быть охарактеризовано на примере одного из месторождений Нижнего Приамурья, описанного В. Г. Моисеенко [109]. Это месторождение пространственно и по времени ассоциирует с излившимися породами и экструзивными телами верхнего мела—палеогена, прорванными гранитным массивом. Гидротермальный метаморфизм пород выразился в интенсивном окварцевании, эпидотизации, турмалинизации. В метасоматитах в качестве минеральных новообразований часто встречается пироксен и гранат. Рудные тела — простые, сложные жилы и прожилково-штокверковые зоны. Ведущие минеральные ассоциации рудных тел и температурные интервалы их формирования: 1) доинтрузивные — кварц-адуляр-гидрослюдистая (470—160 °С); золото-халькопирит-блеклорудная (460—140 °С); золото-сфалерит-теллуридная (380—148 °С); 2) послепостинтрузивные — андезит-волластонит-эпидотовая (400—160 °С); кварц-гематитовая (340—100 °С); кварц-турмалиновая (420—100 °С) [163]. Месторождение сформировано в прогрессирующем режиме развития, что связано с внедрением гранитоидного массива.

В пределах Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса известна целая серия месторождений и рудопроявлений, которые по геологической ситуации подобны описанному, однако слабая их изученность не позволяет уверенно судить об их генезисе.

К месторождениям плутоногенного типа, сформированным под влиянием вулканогенного пояса, можно отнести, по-видимому, некоторые золоторудные месторождения Верхней Селемджи, описанные И. И. Фатьяновым [195] и В. Г. Моисеенко [109].

**Япония.** В Японии многочисленные золото- и сереборудные месторождения располагаются в пределах кайнозойской геосинклинальной складчатой системы. Наиболее характерным представителем вулканогенного типа месторождений, по-видимому, является Кукикино [210], расположенное на о-ве Кюсю. Месторождение представлено свитой жил в андезитах, дацитах и риолитах неогена. Состав жил кварц-кальцитовой с электрумом, науманнитом, полибазитом, аргентитом, пираргиритом. Текстуры жил колломорфные, полосчатые, брекчиевые. Полосчатость обусловлена зональным распределением минералов серебра. Отношение  $Au/Ag = 1:10$ . Как видно, по внешним признакам месторождение Кукикино напоминает изученное золото-сульфоантимонитовое месторождение Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, отнесенное к вулканогенному типу.

Расположенное на о-ве Хонсю месторождение Накасе [231, 232] характеризует вулканогенно-плутоногенный тип оруденения. Месторождение приурочено к метаморфическим сланцам, прорванным массивом серпентитов и гранитоидов. В обрамлении рудного поля на эти породы налегают неогеновые вулканиты; в пределах же его развиты дайки риолитов и штоки диоритов.

тов [210]. Месторождение многоэтапное. Каждый этап прерывается магматическими внедрениями. Рудные тела представлены кварцевыми жилами с многостадийной исключительно разнообразной рудной минерализацией: минералы никеля, мышьяка, сурьмы, висмута, свинца, цинка, ртути и т. д. По внешним признакам месторождение Накаса во многом подобно вулканогенно-плутоногенному золото-мышьяк-сурьмяному месторождению Северо-Востока СССР.

Типичными вулканогенно-плутоногенными месторождениями, по мнению автора, являются и месторождения Японии Икуно и Акенобе на о-ве Хонсю, описанные У. Ф. Парком и Р. А. Мак-Дормидом [133] как ксенотермальные. Рудные тела залегают в палеозойских, мезозойских и кайнозойских толщах. Минерализация соответствует поздней фазе магматической активности, но излияние кайнозойских базальтов произошло после формирования рудных тел. Осадочные и вулканогенные породы прорваны различного состава дайками дорудного и послерудного возраста. Рудные тела представлены сложными жилами и разнообразными минеральными ассоциациями — от высоко- до низкотемпературных. Первыми выделились минералы меди, затем — свинца и цинка; самыми поздними отлагались золото, минералы серебра и кварц. Температуры рудоотложения изменялись от 350 до 160 °С. Отмечается, что температура рудоотложения даже «на одном и том же горизонте могла меняться в широких пределах, причем разница между крайними значениями температуры, вероятно, была более значительной, чем средний температурный градиент» [133, с. 414].

Приведенные данные показывают, что рудные месторождения района Икуно—Акенобе во многом подобны серебро-аргентитовым месторождениям Охотско-Чукотского вулканогенного пояса.

**Филиппины.** К вулканогенно-плутоногенному типу может быть отнесено месторождение Акупан, описанное К. Дж. Каллоу и Б. В. Варлей [239]. Месторождение приурочено к крупной антиклинальной (не исключено, что к вулканокупольной — В. Г.) структуре, сложенной неогеновыми, а в ядре интенсивно метаморфизированными породами неясного возраста. Вмещающие породы прорваны телами риолитов, гранодиоритов, а также крупным взрывным телом, в составе которого, помимо обломков вмещающих пород, присутствуют обломки жильного кварца. Цемент брекчий содержит кварц, полевой шпат, различные сульфиды, теллуриды золота.

Рудные тела представлены преимущественно жилами в кварцевых диоритах, андезитах и взрывных брекчиях. Состав жил преимущественно кварц-карбонатный. Рудная минерализация исключительно разнообразна: пираргирит, прустит, фамантит, антимонит, киноварь, разнообразные теллуриды.

По данным К. Дж. Каллоу и Б. В. Варлей, месторождения сформированы на малых глубинах при температуре до 600 °С. Температурный градиент на отдельных участках достигает 23 °С.

Месторождение Тсенксгивен (Филиппины), насколько можно судить по его описанию [238], является представителем плутоногенного типа оруденения. Месторождение приурочено к известнякам. Рудные тела располагаются в экзоконтактной зоне тел диоритовых порфиритов и содержат типичный набор высокотемпературных скарновых минералов. Вместе с тем отмечаются высокие содержания золота и серебра.

**Индонезия.** Одно из крупнейших месторождений золота и серебра Лебонг-Донок приурочено к вулканоплутонической депрессии, выполненной эффузивно-осадочными образованиями миоценового возраста [235]. Стратифицированные толщи содержат не выходящие на поверхность эруптивные тела дацитов, рассеченных телами андезитовых брекчий. Месторождение жильного типа, малосульфидное. Жилы сложены кварцем, халцедоном, кальцитом. Рудные минералы представлены сульфидами свинца, цинка, железа, селенидами серебра, меди, самородным золотом и серебром. Преобладают ритмично-полосчатые колломорфные текстуры руд. По внешним признакам месторождение может быть отнесено к вулканогенному типу.

**Новая Зеландия.** Представителями типично вулканогенного класса оруденения являются месторождения рудного поля Хаураки, расположенного на п-ове Коромандел (Северный остров).

По данным Г. Дж. Вильямса [281], рудовмещающими являются андезиты и дациты эоцена, интенсивно пропилитизированные.

Рудные тела представлены жилами и метасоматическими залежами, сложенными полосчатым халцедоном, пластинчатым кварцем, кальцитом, родонитом, родохрозитом, адуляром. Набор рудных минералов крайне разнообразен. Встречаются сульфиды железа, мышьяка, меди, ртути, свинца, цинка, молибдена, серебра, сульфоантимониды серебра, меди, свинца, теллуриды золота и серебра. Отношение  $Au/Ag$  от  $1/6$  до  $1/30$ . Глубина формирования оруденения 300—600 м. Общий интервал оруденения до 1000 м.

**Северная Америка.** Наиболее ярким представителем вулканогенного типа оруденения является широко известное месторождение Комсток в Неваде, приуроченное к третичным брекчиям порфириров, базальтов, андезитов, витрофиров, гранодиоритов [250]. Возраст оруденения среднемиоценовый. Отличительной особенностью месторождения является то, что рудное тело перекрывается плиоценовыми андезитами и более молодыми породами. Вмещающие породы пропилитизированы. Метасоматические изменения носят зональный характер. Состав руд кварц-адуляровый с минералами серебра и электрумом. Отношение  $Au/Ag$  от  $1/20$  до  $1/40$ .

В районе месторождения находится известная геотермическая площадь Стимбот-Спрингс с ртутными рудами, обогащенными антимонитом, золотом и серебром.

Другое известное месторождение Крипл-Крик по комплексу признаков может быть отнесено к вулканогенно-плутоногенному типу [259]. Рудное поле месторождения представлено вулканогенными породами, выполняющими, по мнению ряда исследователей, вулканический кратер. Вулканогенная свита прорвана дайками снитов, базальтов, латитов, а также штоком брекчий базальтового состава («Крессонов раздув»). Рудные тела — трещинные жилы, а также оруденелые брекчии «Крессонова раздува». Состав рудных тел кварц-адуляр-флюорит-кальцитовый с очень разнообразной рудной минерализацией, представленной сульфидами, а также теллуридами золота и серебра. Месторождение многостадийное. Глубина распространения оруденения не менее 1000 м.

Перечень месторождений, которые по своим признакам отвечают тому или иному генетическому типу в представленной систематике, можно было бы продолжить и далее, привлекая золото-серебряные и серебряные

месторождения Мексики, Чили, Перу, Западной Европы. Но, вероятно, это не целесообразно. Можно лишь отметить, что в пределах вулканогенных поясов или вулканических структур иных рангов гидротермальные системы развиваются по близким схемам, основными элементами которых являются тесно связанные процессы магматизма, гидротермального магматизма и оруденения.

Таким образом, анализ условий гидротермального рудообразования в пределах краевых вулканогенных поясов Северо-Востока Азии и зон их внешнего обрамления и разработанная на его основе систематика вулканогенного, вулканогенно-плутоногенного и плутоногенного оруденения со всей отчетливостью указывает на существование определенных закономерностей в развитии магматических и рудообразующих процессов в пределах вулканогенных поясов, что выражается прежде всего в проявлении вертикальной физико-химической зональности рудообразования в гидротермальных системах.

Предложенная систематика золото- и сереборудных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его внешнего обрамления представляет собой попытку разработать теоретическую геолого-геохимическую и термобарогеохимическую модель эндогенного рудообразования и показать его внутренние и внешние связи с процессами магматизма — вулканическим и плутоническим.

## **§ 2. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТО-СЕРЕБОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В РАЗЛИЧНЫЕ ЭПОХИ РУДООБРАЗОВАНИЯ**

Образование золото- и сереборудных месторождений в связи с формированием вулканогенных поясов в геологической истории Земли происходило неоднократно. Приуроченность этих месторождений к различным классам главных структур земной коры определяет как их металлогенические особенности, так, вероятно, и различный гидротермальный режим формирования.

Однако информация об условиях формирования золото- и сереборудных месторождений ранних геологических эпох весьма неполна и фрагментарна. Получить какое-либо представление о процессах рудообразования на этих месторождениях в большинстве случаев можно лишь по косвенным признакам, опираясь в основном на данные по минералогии рудных тел и вмещающих пород. Формирование гидротермальных месторождений, развитие которых связывается с деятельностью вулканических центров, происходило практически в каждом возрастном интервале стратиграфической шкалы. Они характеризуют различные группы структурных элементов земной коры, стадии развития геосинклинально-складчатых областей и областей тектономагматической активизации. Прежде всего с этим связаны все их отличия: геологические, минералого-геохимические и физико-химические. Известны месторождения золота, серебра и полиметаллов протерозойского, палеозойского, мезозойского и кайнозойского возрастов, пространственно приуроченные и парагенетически связаны с полями развития вулканитов, субвулканических и гипабиссальных интрузий.

**Месторождения протерозоя.** Условия формирования наиболее древнего протерозойского полиметаллического оруденения, связанного с корнями

палеовулкана в Енисейском кряже, можно оценить по данным о его геологическом строении и минералогии (Ярмоленко, 1963 г.).

Рудные тела на месторождении представлены линзовидными зонами кварц-карбонат-сульфидного прожилкования и оруденелыми дайками долеритов и расположены под экраном из известняков и сланцев. Мощность экрана около 400 м. В разрезе экрана установлены потоки миндалекаменных спилитов, претерпевших интенсивное окварцевание и карбонатизацию. Сходство продуктов гидротермального метаморфизма, развитых как по дайкам долеритов, так и по спилитам, приводится как доказательство того, что дайки долеритов являются корневой фацией спилитовых излияний.

Состав рудных тел относительно прост и однообразен. В основном это кварц, карбонаты и слюда в ассоциации с галенитом, сфалеритом, пирротином и пиритом, отлагавшиеся в несколько стадий. Дайки долеритов пересекают и метаморфизуют предрудные сидеритовые образования, но подвергаются брекчированию и интенсивной сульфидизации в рудную стадию.

Все эти данные указывают на формирование этого месторождения на небольшой глубине (не более 400 м) под дном морского бассейна. Многостадийность месторождения свидетельствует о продолжительной деятельности гидротермальной системы и ее прерывистом развитии; состав минеральных ассоциаций и характер гидротермального изменения вмещающих пород дает основание сделать вывод о среднетемпературных условиях рудообразования (250—300 °С) и об эволюции гидротерм от гидрокарбонатного до гидрокарбонатно-сульфидного состава. На верхних горизонтах месторождения в зоне проникновения морских вод в растворах должны были преобладать хлориды. Рудообразование происходило в явно восстановительной обстановке.

**Месторождения палеозоя.** Месторождения этого возраста целесообразно рассмотреть на примере наиболее широко изученных золото-серебрудных месторождений Узбекистана [151], сформированных в связи с вулканоплутонической магматической деятельностью.

По геологическим особенностям эти месторождения разделены на две группы: приповерхностную и переходную.

К приповерхностным месторождениям отнесены кварц-сурьма-теллур-серебро-золотые и кварц-серебро-золотые семейства рудных формаций, которые в первом приближении можно рассматривать в качестве аналогов различных минеральных типов верхнемезозойских месторождений золото-серебряной формации Охотско-Чукотского вулканогенного пояса.

Переходную группу месторождений представляет серицит-кварц-молибден-золото-медное семейство рудных формаций. На Северо-Востоке СССР аналогом этой формации может выступать золото-медно-молибденовая.

Чтобы получить вполне определенное представление об условиях формирования палеозойских золото-серебрудных месторождений, достаточно познакомиться с основными чертами их геологического строения.

Группа приповерхностных месторождений, по данным В. И. Смирнова, Н. И. Бородаевского и др., приурочена к кислым и средним по составу породам вулканоплутонической серии. В пределах эффузивных свит широко развиты субвулканические интрузии, дайки андезито-дацитового состава, вблизи которых и частично в них располагаются рудные тела с золото-серебряным оруденением. Взаимоотношение оруденения с вмещающими породами вулканоплутонической ассоциации указывает на их разновозрастность

(С<sub>2</sub>). Вмещающие породы интенсивно пропилитизированы. Анализ данных по минералогии рудных тел и вмещающих пород указывает на отложение золотой и серебряной минерализации в зоне активного смешения ювенильных и вадозных вод.

Рудные тела сложены преимущественно кварцем; широко развиты карбонаты, адуляр, серицит. В подчиненных количествах встречаются альбит, хлорит и барит. Среди рудных минералов преобладают сульфиды (пирит, галенит, сфалерит), в меньших количествах встречаются различные сульфосоли, среди которых преобладает тетраэдрит. В подчиненных количествах известны теллуриды золота, серебра и висмута. Месторождения многостадийные. Продуктивная минерализация отлагается в одну стадию. Пробность золота на месторождениях с электрумом изменяется от 500 до 700, а на месторождениях с сульфидами и теллуридами от 850 до 900. С. О. Валейшо и др. [39], не давая какую-либо физико-химическую характеристику гидротермальному процессу, полагают, что высокая пробность золота на ряде приповерхностных месторождений Чаткало-Кураминских гор зависит от состава растворов, характера восстановителей, температуры и давления, кислотно-щелочной обстановки.

Особенностью месторождений с теллуридами являются высокие содержания селена, индия, висмута в сульфидах и блеклых рудах. Установлена вертикальная и горизонтальная зональность в размещении минеральных ассоциаций. Глубина формирования приповерхностных месторождений оценивается первыми сотнями метров, вертикальный размах оруденения достигает нескольких сот метров [27, 102].

Как и на Северо-Востоке СССР, эти месторождения не сопровождаются россыпями.

Изучение собственно физико-химических условий минералообразования проведено на ряде других месторождений Средней Азии. По данным А. Т. Гребенчикова [61], некоторые палеозойские близповерхностные месторождения Казахстана сформировались из слабоминерализованных гидротермальных растворов в широком интервале температур от 380 до 50 °С. Продуктивное минералообразование на месторождениях протекало неоднократно в общем интервале 380—160 °С. Однако отложение золотосодержащих минеральных парагенезисов в каждом отдельном случае захватывает интервал не более 50°. Режим формирования месторождений не однотипный. На одних месторождениях наблюдается отчетливый спад температур минералообразования от ранних стадий к поздним, на других такая тенденция отсутствует. По этому признаку палеозойские близповерхностные месторождения подобны месторождениям с прогрессирующим режимом развития в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе. Месторождения многостадийны; межстадийные температурные инверсии достигают 100—150 °С.

Группа месторождений переходных глубин представляет собой пример многоэтапного оруденения, и в этом плане оно отвечает сложноформационному вулканогенно-плутоногенному оруденению Охотско-Чукотского вулканогенного пояса.

Так, золотое оруденение одного из рудных полей Узбекистана является наложенным на медно-порфировые руды. Оно размещается в кварцевых порфиридах, сиенито-диоритах и гранодиорит-порфирах. Два последних типа пород разновозрастны (С<sub>2</sub>) с золотым оруденением.

Рудные тела в основном сложены халцедоновидным кварцем и кальцитом;

Систематика золото- и сереборудных месторождений Охотско-Чукотского  
вулканогенного пояса и зон его внешнего обрамления на основе данных термобарогеохимии

Генетические типы место- рождений	Зоны рудо- образо- вания	Режим форми- рова- ния	Рудные фор- мации и мине- ральные типы месторожде- ний	Измененные вмещающие породы	Наиболее характер- ные текс- туры руд	Глубина форми- рования, м	Температурный интервал минералообразования, °С			Темпера- тура крис- таллиза- ции золота, °С	Давление минерало- образования, атм	Состав растворов (преобладающие компоненты)			Концен- тра- ция раство- ров, г/л	
							1	2	3			1	2	3		
Вулканогенные	Ближеповерхностная зона со стационарным темпе- ратурным режимом Подзона изотермического Подзона градиент- ного рудообразования	Р	Сурьмяно- ртутная	Аргиллизиты	Вкраплен- ная линзо- видная	от повер- ности до 350-500	до 180-200			-	до 30		$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{+2} - \text{Mg}^{+2}}{\text{N}_2 - \text{CO}_2 - \text{O}_2}$	50		
		П	Золото-сере- бряная золото-суль- фоантимо- нитовый	Аргиллизиты, кварц-адуляро- вые пропи- литы	Ритмично-по- лосчатая, кол- ломорфная	300-500	240-120	300-140	300-80	200-180	85-5		$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{CO}_2 - \text{N}_2}$	$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{N}_2 - \text{CO}_2 - \text{O}_2}$	90-195	
		Р	Золото-сере- бряная золото-сфал- ерит-гале- нитовый	Кварц-адуля- ровые пропи- литы	Гребенчатая, полосчатая, колломорф- ная	950	365-290	360-210	160-50	250-230	190-25		$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{CO}_2 - \text{N}_2}$	$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{K}^+}{\text{N}_2 - \text{CO}_2}$	$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Ca}^{+2}}{\text{CO}_2 - \text{N}_2}$	70-100
Вулканогенно-шугоногенные	Среднеглубинная зона с инверсионным температу- рным режимом (температурных пульсаций)	П	Золото-сере- бряная золото-ар- гентитовый	Кварц-адуля- ровые пропи- литы	Кокардовая, гребенчатая	1400	400-335	340-300	310-220	300-320	280-25	$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+}{\text{CO}_2 - \text{N}_2}$	$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca}^{+2} - \text{Na}^+}{\text{CO}_2 - \text{N}_2}$	$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{+2}}{\text{CO}_2 - \text{N}_2}$	50-220	
			серебро-ар- гентитовый	Кварц-адуля- ровые эпидот- хлоритовые пропилиты	Брекчиевая, кокардовая, друзовая, по- лосчатая, ка- вернозная	1000	350-240	385-260 370-260	410-200	270-260 300-260	-		$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{N}_2 - \text{CO}_2}$	$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{N}_2 - \text{CO}_2}$	$\frac{\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+}{\text{CO}_2 - \text{N}_2}$	20-270
			золото-пи- ритовый	Кварц-адуля- ровые пропи- литы	Симметрично- полосчатая, брекчиевая	-	420-135	200-130	445-100	220-200	-		$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{CO}_2}$	$\frac{\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{N}_2 - \text{CO}_2}$	$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{N}_2 - \text{CO}_2}$	250
		Золото-медно- молибденовая:	Эпидот-хлори- товые пропи- литы	Брекчиевая, гребенчатая, кокардовая	-	700-210	300-140	210-50	300	1000-20		$\frac{\text{Cl}^- - \text{Ca}^{+2} - \text{K}^+ + \text{Na}^+}{\text{CO}_2}$	$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{CO}_2}$	$\frac{\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{+2} - \text{Mg}^{+2}}{\text{CO}_2}$	65-3000	
		Золото-мышь- як-сурьмяная	Березиты	Брекчиевая, пересечения, полосчатая	2300	380-180	320-120	280-130	260-250	1410-170		$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{CO}_2}$	$\frac{\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{CO}_2}$	$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+}{\text{CO}_2}$	300	
Плутоногенные	Глубинная зона со стационарным температурным режимом	Р	Золото-редко- метальная золото-тет- радимит- висмуто- вый	Кварциты, березиты	Массивная, вкрапленная	2000	650-270	405-270	-	290-270	1000	-	$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+}{\text{CO}_2}$	-	300	
			золото-ко- бальтино- вый			2000	600-210	600-220	-	270-220	1000		$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+}{\text{CO}_2}$	$\frac{\text{Cl}^- - \text{Na}^+}{\text{CO}_2}$	300	
		Золотая мало- сульфидная	Слабоизменен- ные песчано- сланцевые и туфогенные образования	Массивная, пе- ресекающихся прожилков	2800	340-80	300-140	230-80	220-180	1110-440		$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{+2}}{\text{CO}_2}$	$\frac{\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+}{\text{CO}_2}$	-	30	

Примечание: П - прогрессирующий, Р - регрессирующий режим развития месторождений. Стадии минералообразования: 1 - допродуктивная; 2 - продуктивная; 3 - послепродуктивная.

рудная минерализация представлена халькопиритом, галенитом, сфалеритом, молибденитом, золотом, минералами серебра, селена, теллура, висмута.

Для месторождений характерно вертикальное и горизонтальное распределение минеральных ассоциаций измененных пород и рудных тел. С глубиной возрастает количество молибденита, уменьшается содержание пирита и халькопирита. Месторождения сформированы на глубинах 1,1—2,2 км. Интересно мнение о «геологической одновозрастности, а может быть и общности происхождения свинцово-цинковых, молибдено-медно-порфировых и золоторудных проявлений» [151, с. 33]. Оно хорошо согласуется с выдвигаемыми в настоящей работе положениями о единых магматогенно-гидротермальных системах в вулканических областях, сформировавших месторождения различных минеральных и генетических типов.

Физико-химические условия формирования месторождений переходных глубин могут быть охарактеризованы на примере одного из золоторудных месторождений Алмалыкского рудного поля [144]. Рудные тела этого месторождения приурочены к эксплозивным кластолавам андезитоацитов карбонического возраста. Кластолавы интенсивно окварцованы, серицитизированы, аргилизированы и пиритизированы. Рудные тела сложены тонкозернистым халцедоновидным, нередко полосчатым кварцем. Для руд характерна брекчиевидная текстура.

Рудоотложение на месторождении происходило в зоне интенсивного вскипания гидротерм, о чем свидетельствует пространственное сосуществование в минералах жидких, газово-жидких и существенно газовых включений. Отложение рудного кварца осуществлялось при температурах 370—50 °С. За пределами рудной зоны температуры минералообразования достигают 400—350 °С, состав гидротермальных растворов при относительно низких температурах гидрокарбонатно-хлоридный, при высоких — существенно хлоридный. Концентрации хлоридов NaCl, KCl достигают 30—40%. Присутствуют небольшие количества  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  повышенные содержания  $\text{SO}_4^{2-}$ . Газовая фаза в основном представлена углекислотой, иногда присутствует водород.

**Месторождения мезокайнозоя и современные.** Деятельность мезокайнозойских и современных гидротермальных систем, генерирующих золото-серебряную минерализацию, контролируется родственными вулканическими структурами, нередко образующими типичные кольцевые комплексы. Это в значительной мере предопределило подобие в распределении жильных тел и продуктов гидротермального метаморфизма в районах с термальной деятельностью различных вулканотектонических циклов.

Физико-химическая обстановка в гидротермальных системах различных геологических эпох свидетельствует о сходных путях их развития. По данным термобарогеохимии вулканогенных месторождений и наблюдениям за состоянием современных термальных вод установлены близкие температуры и давления минералообразования. Вполне сопоставимы состав и концентрации растворов и их газовой фазы. Наличие зоны парообразования и интенсивной дегазации растворов обусловило общность минералого-геохимических и текстурно-структурных особенностей жильных проявлений.

Анализ данных по состоянию и развитию гидротермального процесса в вулканогенных районах дает возможность установить физико-химическую вертикальную зональность как самой термогидроколони, так и продуктов ее деятельности. Во вмещающих породах развиты однотипные изменения

зонального характера. В зоне локализации золото-серебряной минерализации развиты метасоматиты с кварцем, адуляром и гидрослюдами. Вблизи поверхности распространением пользуется более низкотемпературная фация измененных пород кварц-алунитового и кварц-каолинитового состава. Минералогия рудных тел мезокайнозойских золото-серебряных месторождений и потенциально золото-сереброносных образований современных термальных источников во многом подобна, несмотря на сравнительно низкие содержания золота и серебра, как в водах источников, так и в продуктах их отложения. Последнее обстоятельство, по-видимому, не может служить препятствием для образования золото-сереборудных тел, поскольку масштабы развития этого типа минерализации пропорциональны времени протекания гидротермального процесса [279].

Для палео- и современных гидротермальных систем установлено, помимо увеличения с глубиной температур и давлений, изменение химического состава растворов и прежде всего их газовой фазы в сторону возрастания содержаний хлора, серы, сероводорода и уменьшения кислорода.

Таким образом, проведенное сопоставление физико-химических условий формирования золото-сереборудных месторождений различных эпох рудообразования указывает как на подобие, так и на достаточно проявленную индивидуальность в их развитии.

Общими признаками являются приуроченность золото-сереборудных месторождений к полям развития вулканоплутонических комплексов, представленных вулканитами, субвулканическими и гиабиссальными интрузиями, а также дайками; интенсивное проявление регионального и околорудного гидротермального метаморфизма вмещающих толщ; зональность в размещении гидротермалитов; широкое развитие тонкозернистого халцедонового кварца с ритмично-полосчатыми и брекчиевидными текстурами; близкий температурный режим формирования; сходная эволюция состава гидротермальных растворов; образование в основной своей массе тонкорассеянного золота, не дающего россыпей.

Вместе с тем по целому ряду признаков наблюдается тенденция эволюции и геологических и физико-химических условий формирования золото- и сереборудных месторождений, связанных с вулканическими структурами, от ранних к поздним эпохам рудообразования.

Прежде всего следует отметить достаточно ясно выраженную направленность гидротермального метаморфизма вмещающих пород от «альбитовой» линии к «адуляровой». Для молодых месторождений мезокайнозойского возраста и вулканических полей с современной термальной деятельностью образование кварц-адуляровых метасоматитов и жильных тел кварц-адулярового состава является обычным. Альбит для этих месторождений нехарактерен и иногда появляется лишь на глубоких горизонтах. Для более древних протерозойских и палеозойских месторождений типичными являются пропилиты актинолит-биотит-эпидот-альбитового состава с постепенным переходом их в серицит-кварцевые метасоматиты [29].

Определенное развитие во времени получает и минералогия золото-сереборудных месторождений. Древние протерозойские месторождения, связанные с вулканическими центрами, существенно сульфидного состава с преобладанием сульфидов железа. На золото-сереборудных месторождениях палеозоя заметной становится роль редкометалльных ассоциаций с теллуридами золота, серебра, висмута, минералами селена. Вероятно

с этого же времени месторождения приобретают золото-серебряный облик.

Золото-теллур-висмутовый парагенезис на мезокайнозойских месторождениях характеризует только плутоногенный тип оруденения, генетически связанный со становлением гипабиссальных гранитоидных массивов, и наиболее глубинные части магматогенно-гидротермальных систем.

Рассматривая в целом облик золото-серебруродных месторождений различных эпох рудообразования следует отметить невозможность разделения древних месторождений по геологическим и минералого-геохимическим признакам на различные генетические типы: вулканогенный, вулканогенно-плутоногенный и плутоногенный. По своим признакам допалеозойские и палеозойские месторождения напоминают сложноформационные вулканогенно-плутоногенные месторождения, распространенные в пределах Охотско-Чукотского и других молодых вулканических поясов.

## ГЛАВА VI

### **ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДАННЫХ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ ПРИ ПОИСКАХ И ПРОГНОЗНОЙ ОЦЕНКЕ ОРУДЕНЕНИЯ**

Результаты исследования минералообразующих сред по включениям в минералах рудных тел золотых и серебряных месторождений краевых вулканогенных поясов использованы при решении следующих прикладных задач: определение генетического типа оруденения, масштабов его развития и глубины формирования на основе разработанных представлений о физико-химической зональности рудообразования и комплекса внешних признаков, свойственных месторождениям этих зон; прямые поиски жильных тел.

Высокая информативность термобарогеохимических методов, тем более если они используются совместно с традиционными геологическими, минералогическими и минералого-геохимическими методами исследования, позволяет рекомендовать их для широкого применения при изучении и прогнозной оценке рудных объектов в пределах краевых вулканогенных поясов.

#### **§ 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ТЕРМОГИДРОКОЛОННЫ И ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРУДЕНЕНИЯ ПО ГЛУБИНЕ НА ВУЛКАНОГЕННЫХ И ВУЛКАНОГЕННО-ПЛУТОНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ**

Изучение характера проявления и особенностей распределения вулканогенно-плутоногенного и плутоногенного оруденения привело к представлениям об определенной вертикальной физико-химической зональности термогидроколонны. Закономерное изменение свойств термогидроколонны по вертикали обеспечивает и зональное распределение продуктов гидротермального минералообразования. При этом часто образуются блоки очень богатых руд, выделяющиеся ураганскими содержаниями золота и серебра (бонанцы).

Представления о формировании бонанц основаны главным образом на синтезе большого материала, полученного при исследовании различно эродированных вулканогенных месторождений и рудопроявлений. При этом,

помимо физико-химических факторов минералообразования, принимались во внимание и текстурно-структурные особенности рудных тел.

Представления о текстурно-структурной зональности оруденения вулканогенных поясов разработаны А. А. Сидоровым и др. [166]. С некоторыми уточнениями она имеет следующий вид<sup>1</sup>: 1) зона развития массивных, преимущественно тонкозернистых агрегатов (зона истинных приповерхностных растворов); 2) зона развития агрегатов сложных метаколлоидных (в том числе колломорфных) и крустификационных текстур и пластинчатых, ритмично-зональных структур (изотермическая зона истинно коллоидных текстур и неравномернозернистых, часто зональных структур (зона температурных пульсаций)); 4) зона развития полнокристаллических, массивных, симметрично-полосчатых, крустификационных и друзовых текстур и равномернозернистых структур (зона истинных глубинных растворов с устойчивым температурным режимом). Эта текстурная зональность может рассматриваться в качестве проявления моноасцидентной зональности, по Ч. Ф. Парку и Р. Я. Мак-Дормиду [133]. Мощности этих зон зависят от геологического строения районов месторождений (структур экранирования, интенсивности трещинообразования, состава боковых пород и т. д.), обуславливающего особенности физико-химических условий рудоотложения. Естественно также, что от стадии к стадии границы зон могут существенно изменяться.

Зона проявления истинно молекулярных приповерхностных растворов характеризуется весьма бедными гнездовыми рудами, являясь практически «безрудной» (надрудной). Широкое развитие в ее пределах алунитовых и каолинитовых залежей указывает на сернокислотный состав минералообразующих растворов.

Зона действия коллоидных растворов (изотермического рудообразования) отличается сравнительно равномерными богатыми рудами с четко дифференцированными минеральными ассоциациями (ранняя сульфидная, золото-сульфоантимонитовая или золото-аргентитовая, марказит-антимонитовая и др.), развитыми на фоне бедных. Крупные гнезда обогащенных руд, которые при более высоких содержаниях могли бы быть отнесены к бананцам, отмечались для месторождений золото-сульфоантимонитового типа Охотского вулканогенного пояса и Центральной Чукотки в верхней и нижней частях интервала развития сложных метаколлоидных и первично кристаллизационных текстур.

Зона интенсивного коллоидообразования и гидротермальных эксплозий (температурных пульсаций) отличается рудами с исключительно сложным строением. Многоактный характер проявления гидротермальных эксплозий, брекчированность руд, непостоянство интервала проявления взрывных эффектов в пространстве привели к наложению разновременных и разнотемпературных минеральных ассоциаций и придали месторождениям ярко выраженные черты ксенотермальности. Этому же способствовало влияние тепла и флюидов поздних гранитоидных интрузий, становление которых часто происходило на уровне формирования зоны температурных пульсаций и привело к образованию месторождений с прогрессирующим развитием рудообразующих процессов.

Рудные тела подобных месторождений представлены как сложно

<sup>1</sup> Названия текстур и структур приведены по В. И. Смирнову 171.

построенными протяженными жилами, так и достаточно мощными зонами прожилкования. Оруденение носит отчетливо выраженный гнездовой характер; степень обогащенности отдельных гнезд полезными компонентами позволяет отнести их к разряду бонанцевых руд. Ряд особенностей этих месторождений и прежде всего многостадийность рудоотложения, превосходящая по длительности вулканоплутонический цикл развития магматизма, многометальность, а также широкое проявление плутоногенной минерализации могут рассматриваться в качестве признаков образования крупных, большеобъемных комплексных месторождений.

Нижняя зона действия истинно-молекулярных растворов характеризуется полнокристаллическими с невысокими содержаниями золота и серебра жильными телами с поясовыми и симметрично-друзовыми текстурами, на фоне которых иногда встречаются жилы, обогащенные сульфидной минерализацией.

Интенсивность и масштабы гидротермального рудообразования зависят не только от физико-химических факторов, но и от геологических и прежде всего структурных.

Немаловажное влияние на режим разгрузки гидротермальных растворов оказывают пути их продвижения во вмещающей среде. Минералообразующие растворы характеризуются различным поведением на участках развития сквозных трещин и относительного перекрытия путей продвижения.

В первом случае на участке продвижения изменение температур растворов должно происходить достаточно медленно, поскольку градиент давлений невысок. Для того чтобы в таких условиях произошел ощутимый спад температур, растворы должны пройти значительное расстояние. Влияние температур и давлений на интенсивность минералообразования в данном случае будет небольшим, поскольку малые градиенты этих параметров не создают предпосылку для пересыщения растворов и выпадения минеральных фаз в больших количествах. В таких условиях процесс минералообразования протекает медленно, а образовавшиеся парагенетические ассоциации отличаются полнокристаллическостью.

Во втором случае при продвижении растворов по относительно перекрытым трещинным системам на отдельных его участках, в зонах адиабатического расширения растворов будут возникать высокой градиент давлений и создаваться условия, благоприятствующие возникновению дроссельного эффекта. Этот эффект сводится к явлениям, сопровождающим практически мгновенное расширение растворов, возникающее вследствие перехода их из относительно ограниченных по объему зон затрудненной миграции в участки с интенсивной трещиноватостью с большим объемом пористостей. По данным Г. Кенненди [254], Г. Холланда [205], Г. Бариса и Г. Чаманского [10], резкое расширение растворов, сопровождающее падение давления в системе, сказывается на растворимости большинства твердых фаз. Следовательно, зону проявления дроссельного эффекта можно рассматривать как область предпочтительного образования рудных скоплений. По-видимому, зона дросселирования с течением времени меняет свое положение в пространстве, на что указывают растянутый по вертикали (до 250 м) интервал развития рудоносных тел взрывного характера и зональность в размещении слагающих их разновозрастных минеральных ассоциаций. Представляется, что это в какой-то мере объясняет этажность столбового обогащения на месторождениях. На неоднократное проявление дроссельного эффекта

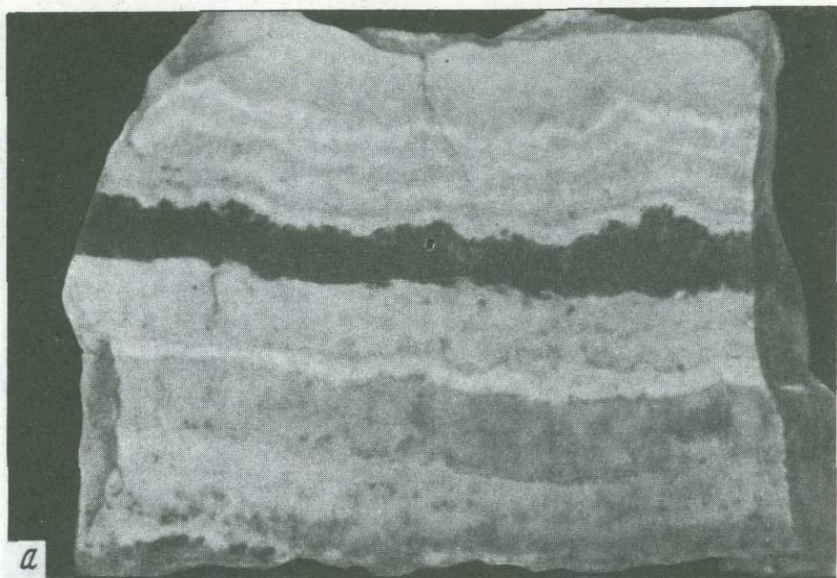
на месторождении указывает широкое развитие в жильных телах разнотипных минеральных агрегатов с брекчиевыми текстурами. Участки скопления рудных брекчий могут явиться прямым свидетельством проявления дроссельного эффекта, указывая на месторождение зоны дросселирования. Как показывают многочисленные наблюдения, интенсивное рудоотложение максимально проявлено как в пределах самих зон дросселирования, так и несколько выше или ниже этих зон, там, где в течение какого-то времени создается стабильная температурная обстановка. Гипотеза дроссельного эффекта достаточно удовлетворительно объясняет природу столбового обогащения, а также многие особенности близповерхностного минералообразования (брекчиевый облик руд, ксенотермальность минеральных ассоциаций, бонанцевое распределение золота и серебра в рудных телах и другие).

На большинстве изученных вулканогенных месторождений столбовое обогащение наиболее выдержано на участках с минимальным палеотемпературным градиентом. На участках же, где температурный градиент максимален, руды являются обедненными, а столбовое обогащение менее выдержанным. Этот факт может быть интерпретирован следующим образом. Для эффективного рудоотложения, как показывают экспериментальные исследования, необходимо относительное выравнивание температуры и давления на некотором интервале. Нетрудно представить, что такое локальное выравнивание (понижение температурного градиента) может возникнуть, например, под различного рода экранами, а также вследствие широкого развития направленных экзотермических реакций. И напротив, незранируемая гидротермальная система будет характеризоваться максимальным температурным градиентом.

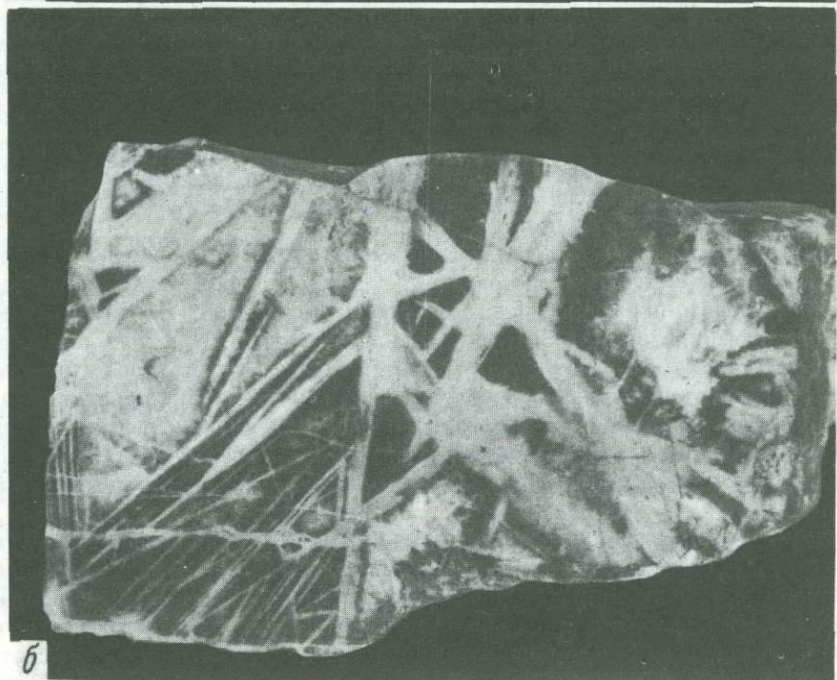
Следовательно, одним из условий, способствующих образованию рудных столбов, является проявление минимального температурного градиента. Иными словами, эффективное рудоотложение зависит, по-видимому, от оптимального сочетания термодинамических факторов, при которых должна осуществляться хотя бы кратковременная стабилизация температурных условий, благоприятных для выпадения продуктивных ассоциаций. На подобных месторождениях фактором, вызывающим рудоотложение, по-видимому, являются рН и Eh системы.

Таким образом, для золото- и сереброрудных месторождений краевых вулканогенных поясов и зон их обрамления можно выделить три типа рудных столбов, локализованных: 1) в зоне развития сложных метаколлоидных растворов; бонанцевое оруденение); 2) на границе названной зоны с зоной развития кокардовых и брекчиевых текстур (зона температурных пульсаций, интенсивного коллоидообразования; гнездовое оруденение); 3) в зоне полнокристаллических массивных, друзовых и других текстур (зона истинных растворов со стационарным температурным режимом; оруденение бедное с относительно равномерным распределением полезного компонента).

Бонанца первого вида, изученная на одном из месторождений золото-сульфоантимонитового типа Центральной Чукотки, связана главным образом с серией мелких и тонких адуляр-кварцевых прожилков выполнения с обильной вкрапленностью золота, пираргирита и миаргирита. По данным А. А. Сидорова [158], эти прожилки определяют протяженную «корневую» сложную жилу, состоящую из трех типов линзовидных и кулисообразных сочленяющихся тел: арсенопирит-марказит-кварцевых, кварц-антимонитовых и зо-



*a*



*б*

**Рис. 49.** Текстуры руд месторождений изотермической зоны развития метакolloидных жил

*a* — ритмично-полосчатые; *б* — каркасно-пластинчатые; *в* — брекчиевые



Рис. 49. (окончание)

лото-пираргирит-кварцевых. В пределах первых двух разновидностей содержания золота и серебра ничтожны. Рассматриваемая бонанца недостаточно хорошо оконтурена и не прослежена на глубину. Однако бонанцы штокверкового типа в адуляровых метасоматитах, судя по характеристике золото-серебряных месторождений Северной Америки, Закарпатья и Приморья, обычно не являются крупными.

На другом, также золото-сульфоантимонитовом месторождении в пределах Охотской ветви вулканогенного пояса бонанцевое оруденение представлено золото-пиритовой, золото-сульфоантимонитовой и селенидно-серебряной минерализацией. Бонанца жильного типа небольших размеров. Отличительной особенностью ее является то, что она, располагаясь непосредственно под экраном слабопроницаемых пород, сформирована в изотермических условиях при температурах 180—200 °С. Бонанцевое оруденение без каких-либо видимых текстурно-структурных изменений в жильном материале сменяется бедными или даже безрудными участками жильного типа (рис. 49).

Следует отметить еще одно немаловажное обстоятельство в отношении рудных столбов этого типа. На большинстве неглубоко залегающих и слабо эродированных вулканогенных месторождений рудные столбы горизонтальны или наклонны. По-видимому, это связано с тем, что они формируются на глубинах, где происходит естественное выравнивание гидро- и литостатического давлений. Уменьшение градиента давлений должно привести к тому, что гидротермальные растворы из восходящего потока вынуждены превратиться в горизонтальный рассеивающий поток, подчиняющийся уже законам динамики подземных вод. Таким образом, наличие горизонтальных рудных столбов на вулканогенных месторождениях является прямым указанием, во-первых, на небольшие глубины формирования (~500 м);

во-вторых, на его слабую эродированность; в-третьих, сохраняет перспективу обнаружения рудных столбов другого типа на более глубоких горизонтах.

Бонанцы второго вида относятся к жильным образованиям. Небольшая бонанца, обнаруженная на одном из рудопоявлений Центральной Чукотки [158], заключена в маломощной (10—20 см) прерывистой жиле с простым метаколлоидными (метателурными) текстурами и представлена кварц-антимонитовой линзой, к зальбандам которой приурочена густая вкрапленность золота и сульфосолей серебра. Центральная часть сложена крупнокристаллическим антимонитом. За пределами бонанцы рудные минералы в жиле отсутствуют. Бонанца сравнительно резко оконтурена.

В качестве еще одного примера можно привести бонанцу месторождения серебро-аргентитового типа. Отличительными признаками этого месторождения являются, во-первых, приуроченность к зоне гидротермально-эксплозивного брекчирования; во-вторых, наличие признаков активного влияния на рудные жилы гранитоидного интрузивного тела. Это предопределило образование продуктивных минеральных ассоциаций двух типов. Более ранняя представлена кварц-хлорит-сульфидным парагенезисом, для которого характерно широкое развитие деформационных структур, неравномерное и часто очень высокое содержание серебра, и развита на верхних горизонтах месторождения. Наложение сульфидной минерализации на продукты гидротермальных эксплозий, последующее дробление и новый этап цементации кварц-полевошпатовым материалом привели к широкому развитию своеобразных руд с пятнистой кокардовой текстурой (рис. 50).

Поздняя кварц-родонит-родохрозитовая ассоциация, являясь продуктом деятельности гипабиссального плутона, характерна для нижних горизонтов месторождения и локализована в жилах выполнения симметрично-полосчатого строения. Эти руды также содержат серебро, но в значительно меньших концентрациях, чем ранние кварц-хлорит-сульфидные.

Формирование месторождения в условиях высоких температурных инверсий привело к переотложению и частичной перегруппировке рудного вещества. Переотложенное пленочное самородное серебро характерно для верхних частей рудных тел.

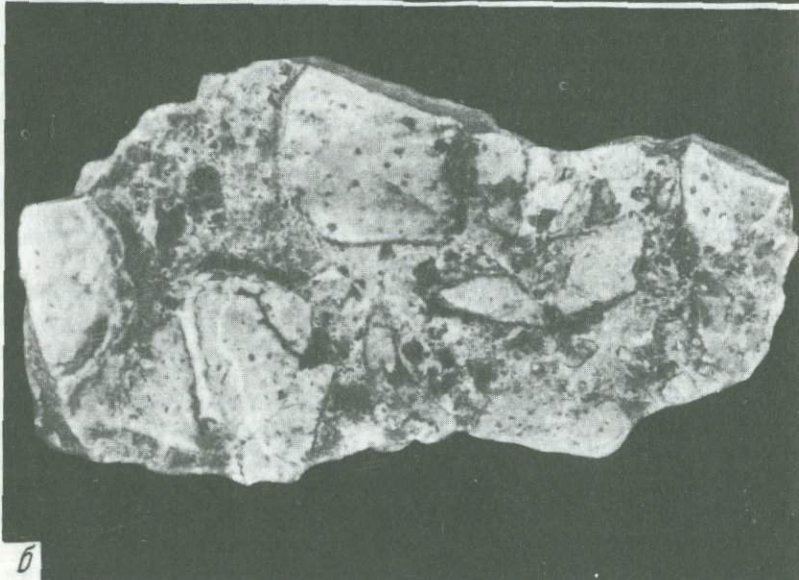
Рассматривая распределение оруденения в целом по месторождению, следует отметить, что его обогащенные полезными компонентами (бонанцевые) участки визуальнo не отличимы от безрудных и выделяются в основном только по данным опробования. При этом можно отметить, что максимальные скопления серебра свойственны интервалам брекчирования, а также участкам экранирования жильных тел осадочными породами.

Бонанцы третьего типа приурочены к участкам сравнительно глубоко сформированных жил, интенсивно обогащенных галенитом, сфалеритом, халькопиритом и резко выраженной ролью полнокристаллических агрегатов с поясовыми и друзовыми текстурами (рис. 51).

В качестве примера можно рассмотреть бонанцы одного из месторождений золото-сфалерит-галенитового типа. По данным В. И. Найбородина [118], в пределах месторождения установлено несколько десятков жил кварцевого, карбонат-кварцевого, сульфидно-карбонат-кварцевого состава, которые в той или иной степени золотоносны. Однако только в бонанцевой жиле установлены исключительно высокие концентрации полезного компонента. Бонанцевая жила является апофизой другой жилы, большей мощности и более пологого падения.



а



б

Рис. 50. Кокардовая (а) и брекчиевая (б) текстуры руд месторождений зо гидротермально-эксплозивного брекчирования (температурных пульсаций)

Руды бананцевой жилы отличаются от других жил месторождений высоким содержанием электрума; количество галенита, сфалерита, халькопирита, марказита в бананце местами достигает 15—20%. Отчетливо выделяются две генерации золота, отлагающиеся в одинаковых температурных условиях 230—250 °С [119].

Сопоставление текстур бананцевой и других многочисленных жил рудных

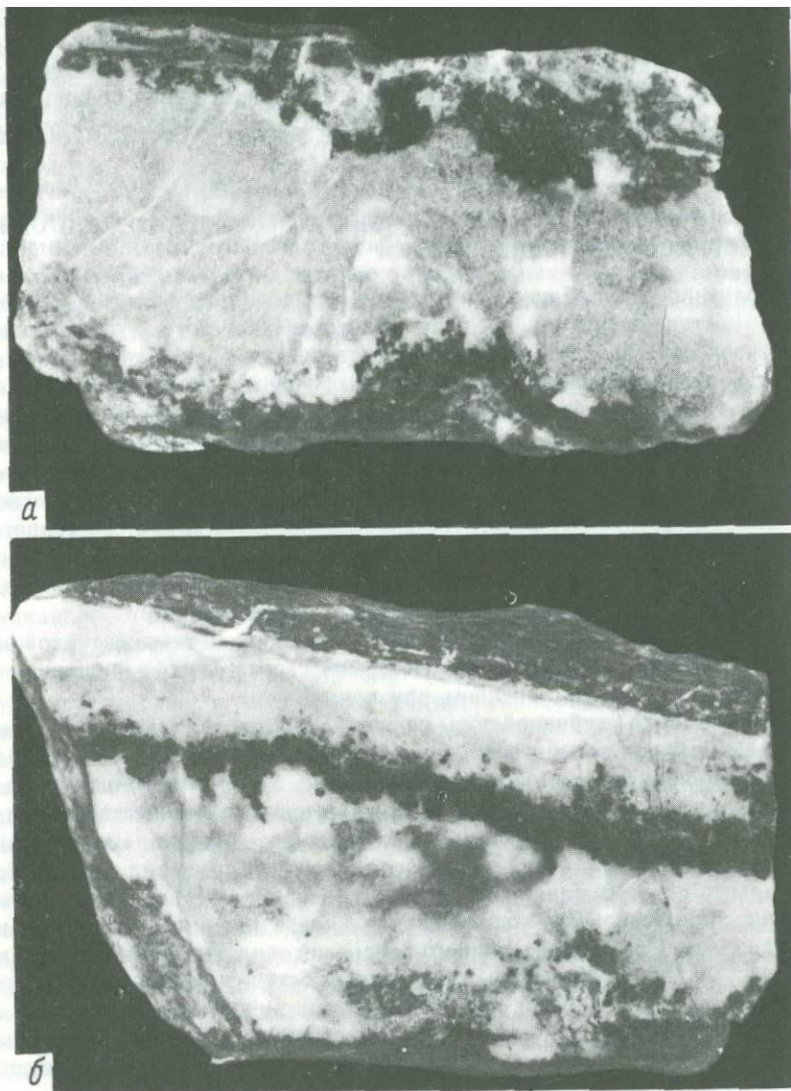


Рис. 51. Бонанцевые руды месторождений золото-сфалерит-галенитового типа (изотермическая зона)

поля показывает, что бонанца расположена ниже основной зоны развития агрегатов с метаколлоидными брекчиевыми текстурами. В общей вертикальной колонке текстурной зональности золото-серебряных месторождений бонанцы такого типа занимают крайне нижнее положение.

Изложенные представления о физико-химической зональности рудных тел отражают наиболее общие закономерности размещения руд. Естественно,

распределение оруденения для месторождений конкретных рудных полей и отдельных рудных тел носит более сложный характер, поскольку зависит от локальных структурных условий размещения, типа минерализации, поведения в пространстве зоны дресселирования, интенсивности проявления позднего гипабиссального магматизма. Влияние перечисленных факторов несомненно должно отразиться и на особенностях размещения бонанц. Сходные черты в распределении оруденения в пределах вулканоструктур Камчатки отмечены М. М. Василевским [28, 29].

## § 2. О ВНЕШНИХ ПРИЗНАКАХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПАЛЕОРУДООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ

Выполненное термобарогеохимическое исследование золото- и серебро-рудных месторождений в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его обрамления позволило установить физико-химическую зональность рудоотложения. Каждую из выделенных зон рудообразования характеризуют разнообразные минеральные типы золото- и серебрудных месторождений. О принадлежности месторождений к тем или иным зонам рудообразования можно судить не только по данным их термобарогеохимического исследования, но и по чисто внешним признакам: геологическому строению, структурно-морфологическим особенностям, характеру гидротермального метаморфизма вмещающих пород, минеральному составу жильных тел, текстурно-структурным особенностям руд, последовательности минералоотложения.

Месторождения, характеризующие зоны устойчивой температурной эволюции, температурных пульсаций и изотермического рудообразования, четко отличаются по комплексу внешних признаков.

**Месторождения глубинной зоны со стационарным температурным режимом.** Здесь следует рассмотреть две группы месторождений: 1) пространственно разобценные с интрузивными телами; б) расположенные в экзоконтактах интрузий. Месторождения первой группы преимущественно жильного типа в осадочных и туфогенно-осадочных породах фундамента вулканогенного пояса. Жилы обычно простого строения. Серия жил иногда образует жильную зону. Вмещающие породы слабо изменены. Изменения преимущественно околожильные: окварцевание, альбитизация, серицитизация, сульфидизация. Продукты вторичного изменения образуют маломощные (не более нескольких сантиметров) оторочки. Состав жил и жильных зон преимущественно кварцевый. На долю рудных минералов приходится не более 2—3% объема жильной массы. Текстуры жил обычно массивные, посовые, иногда деформационные. Структуры полнокристаллические, равно- и разнозернистые. В пределах рудных полей широким распространением пользуются безрудные жилы метаморфогенного кварца. Последовательность минералообразования однотипна для месторождений этой группы: в ранние стадии отлагалась основная масса кварца, продуктивная стадия характеризуется образованием кварц-сульфидных ассоциаций с золотом; послепродуктивные — кварцевые или кварц-карбонатные ассоциации.

Месторождения второй группы находятся в экзоконтактовых зонах гранитоидных интрузий вдоль окраинных частей жестких массивов и горстообразных поднятий и представлены секущими и межпластовыми рудными телами и контактово-метасоматическими залежами. Для них характерно широкое

развитие контактово-метаморфических и высокотемпературных гидротермальных фаций измененных пород: березитов, эпидот-гранат-турмалиновых метасоматитов, кварцитов. Жильные тела также существенно кварцевого состава, однако на долю рудных минералов приходится уже 10—15% объема жильной массы в отличие от месторождений первой группы. При этом характерными минералами рудных тел становятся различные силикаты (хлорит; альбит, турмалин, слюды), минералы висмута, теллура, вольфрама и молибдена. Текстуры руд, как правило, массивные, пятнистые, симметрично- и асимметрично-полосчатые. Структуры полнокристаллические, равномерно- и неравномернозернистые. Рудообразование носит отчетливо стадийный характер: допродуктивные стадии преимущественно кварц-турмалин-арсенопиритового состава; продуктивная — кварц-хлорит-сульфидная с золотом; послепродуктивная — чаще всего карбонатно-кварцевая.

Золото месторождений глубинной зоны со стационарным температурным режимом, как правило, содержит небольшое количество примесей. Пробность его находится в пределах 700—900, хотя на отдельных участках рудных тел развитием пользуется, высокосеребристое золото.

**Месторождения среднеглубинной зоны с инверсионным температурным режимом.** Месторождения, характеризующие эту зону, носят сложноформационный характер и располагаются по внешнему краю Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (в его пределах или на некотором удалении). Двойственная природа этих месторождений нашла отражение практически во всех их внешних признаках.

Вулканогенно-плутоногенные месторождения, располагаясь в вулканитах, вместе с тем пространственно и генетически увязываются с гранитоидными интрузивными телами. Для большинства рудных полей этого типа интрузивный магматизм завершает формирование вулканоплутонических комплексов. Влияние интрузивных тел сказывается как в метаморфизирующем воздействии их на ранее образовавшиеся минеральные ассоциации, имеющие вулканогенную природу, так и в усложнении их состава флюидами, возникающими за счет отделения их от гранитоидного очага. Поэтому при сохранении многих черт, типичных для вулканогенных месторождений (пространственная связь с вулканитами и субвулканическими интрузивными телами; развитие ритмично-полосчатых и колломорфных жильных тел; распространенность полевых шпатов, имеющих жильное происхождение; высокая серебристость руд), отчетливо проявляются признаки плутоногенных месторождений (приуроченность к экзоконтактам интрузивных тел; развитие специфического комплекса высокотемпературных минералов — граната, турмалина, эпидота, волластонита, других силикатов; теллуридов золота, молибдена, вольфрамиты; полнокристаллический, часто грубозернистый характер руд). Важнейшим внешним признаком вулканогенно-плутоногенных месторождений, кроме того, является широкое развитие рудных брекчий, причем брекчированию подвергаются не только вмещающие породы, но и жильный материал. Еще одним отличительным признаком этих месторождений является интенсивность развития поздних безрудных минеральных сообществ кварцевого и кварц-карбонатного состава, что может явиться причиной существенного разубоживания руд этих месторождений при их разработке.

**Месторождения близповерхностной зоны со стационарным температурным режимом.** Подзона изотермического рудообразования. Месторождения,

которые характеризуют эту подзону, являются наименее глубинными, легко уничтожаются эрозионными процессами, и поэтому многочисленные рудопроявления, встречающиеся в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и по комплексу признаков отвечающие изотермической подзоне, представляют собой корневые части подобных месторождений. Имеющиеся примеры хорошо сохранившихся месторождений, отвечающих изотермической подзоне рудообразования, характеризуются набором следующих внешних признаков.

Месторождения полностью располагаются в полях развития вулканитов и ассоциируют с субвулканическими интрузиями и гидротермально измененными породами низко- и среднетемпературных фаций метасоматоза. Для гидротермально измененных пород характерна вертикальная зональность. При этом верхняя часть метасоматической колонки представляет собой аргиллитовую «шляпу», располагающуюся над рудными телами. Аргиллиты могут вмещать вкрапленную киноварную и антимонитовую минерализацию. Золото-серебряное оруденение для этих пород не характерно: оно здесь затухает. Аргиллитовые «шляпы» яркого оранжево-красного цвета и хорошо картируются на местности.

Минерализация на месторождениях этого типа имеет золото-серебряный характер с широкими вариациями отношений этих компонентов, хотя серебро всегда преобладает над золотом. Рудам верхних горизонтов месторождений свойственны колломорфные текстуры. Широко развиты ритмично-полосчатые и каркасно-пластинчатые агрегаты. С увеличением глубины руды становятся полнокристаллическими, масштабы развития колломорфных агрегатов уменьшаются. Состав жильных тел кварц-адуляр-карбонатный. При этом роль карбонатов растет, а адуляра падает с увеличением глубины. В определенной зависимости от глубины образования находится и степень развития рудной минерализации. На глубинах около 1 км доля рудных минералов иногда составляет 10—15% от жильной массы, причем преобладают сульфиды свинца, цинка, железа, меди. На верхних горизонтах месторождений доля рудных минералов сокращается на 2—3%, и среди них наибольшим развитием пользуются сульфиды и сульфосоли серебра, а также пирит.

Распределение золота и серебра для месторождений этого уровня рудообразования носит резко выраженный гнездовый, бананцевый характер. При этом опять-таки видна зависимость от глубины минералообразования: с ее увеличением размер гнезд уменьшается, но концентрации полезных компонентов в них растут. Формирование месторождений подзоны изотермического рудообразования также носит отчетливо стадийный характер. Однако если для относительно глубоко сформированных золото-сфалерит-галенитовых месторождений образование жил протекает в три стадии — допродуктивную, продуктивную и послепродуктивную, то для малоглубинных золото-сульфоантимонитовых допродуктивная стадия соответствует формированию околорудных и наджилых метасоматитов. Жильное минералообразование начинается сразу же с отложения продуктивного парагенезиса.

Как видно из приведенных данных, золото- и сереборудные месторождения краевых вулканогенных поясов обладают вполне определенным глубоко специфичным набором внешних признаков, которые с учетом данных проведенных исследований позволяют судить о физико-химических условиях формирования и о принадлежности их к той или иной зоне рудообразования в разработанной региональной схеме зональности гидротермальных систем.

### § 3. ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕКРЕПТОМЕТРИИ В ВУЛКАНОГЕННЫХ РАЙОНАХ

Термобарогеохимическими исследованиями последних лет убедительно показано, что физико-химический анализ процессов минералообразования, основанный на данных изучения газовой-жидкой включений в минералах, имеет большое значение не только как эффективный способ познания генезиса месторождений, но и как региональный метод решения задач прикладного характера. В этой связи особенно важное значение имеет декрепитационный метод анализа включений. Опубликованные данные свидетельствуют, что применение метода растрескивания включений вполне оправдано при решении весьма широкого круга прикладных геологических задач, связанных, в частности, с прослеживанием известных и поисками новых рудных тел в пределах месторождений. Разработанные Н. П. Ермаковым и другими исследователями теоретические основы применения декрепитационного метода при поисковых и разведочных работах привлекли внимание геологов относительной простотой проведения анализа, оперативностью получения и обработки информации. Метод базируется на представлении об ореолах пропаривания вмещающих пород, возникающих в процессе формирования жильных тел.

Автором предпринята попытка изучить характер декрепитационной активности пород Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, вмещающих рудные тела золото-серебряных месторождений; выявления возможности применения этого метода при поисково-разведочных работах. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности термометрического трассирования как заведомо известных рудных полей, так и потенциально рудоносных вулканогенных комплексов.

Отбор проб на декрепитационный анализ проводился по горным выработкам (поверхностным и подземным) по профилям на различных горизонтах. Интервалы отбора проб от 0,5 до 20 м. Сгущение пробоотбора производилось с приближением к жильным телам и определялось в каждом конкретном случае частотой встречаемости жил и прожилков. Для анализа отбирался материал вмещающих пород весом 150—200 г. Декрепитации подвергалась фракция 0,5—1 мм объемом 1 см<sup>3</sup>. Анализ осуществлялся на установке САИГИМС конструкции М. Т. Божко, В. С. Польшковского и др. [25]. Пробы нагревались от 20 до 700 °С. Регистрирование импульсов осуществлялась через каждые 20 °С нагрева.

При интерпретации результатов использованы различные декрепитационные характеристики, такие, как температуры начала и конца растрескивания, температурные точки максимумов, декрепитационная активность и интенсивность при основном максимуме. Под декрепитационной активностью породы понимается суммарное количество импульсов взрывания включений во всем интервале нагрева. Интенсивность декрепитации — это количество импульсов взрывания в интервале изменения температуры в 20 °С.

При проведении декрепитационных исследований преследовались две цели: во-первых, выявление различий вулканитов рудного поля и его окружения по декрепитационным характеристикам и, во-вторых, решение вопроса об использовании данных декрепитации при детальном поисковании участков локализации жильных тел.

Выполнение исследования золото-сульфоантимонитового месторождения показали принципиальную возможность проведения поисков очагов раз-

грузки гидротермальных систем методом растрескивания включений минералов. Вполне очевидно, что участки разгрузки металлоносных гидротерм в общем должны обладать аномальными, резко превышающими фоновые значениями декрепитационной активности в интервалах декрепитации, сдвинутых в область повышенных температур. Последнее обстоятельство связано с тем, что температуры растворов длительно живущих глубинных термоаномалий всегда выше температур растворов, принимавших участие в процессе регионального гидротермального метаморфизма. Проверка этого положения показала, что на участках, расположенных в зонах развития регионального гидротермального изменения вдали от участков локализации жильных тел, декрепитационная активность пород достаточно стабильна и не превышает 5—10 импульсов (редко до 15—20) в интервале нагрева до 650—700 °С. Декрептограммы представляют собой достаточно пологие, без резких подъемов и спадов на всем интервале нагрева кривые. Максимум активности пород приходится на интервал 150—250 °С.

При приближении к участкам развития жильных тел характер декрептограмм резко меняется. Растрескивание включений в основном осуществляется в области температур 250—450 °С. Декрепитационная активность пород достигает значений нескольких сот и даже тысяч импульсов при интенсивности декрепитации до 150—200 импульсов. На общем фоне пологих кривых, характерных для безрудных (безжильных) участков, места локализации жильных тел выделяются на декрептограммах резко выраженными пилообразными графиками с перепадами между максимумами до 100—150 импульсов. Следовательно, поля развития жильных тел, по данным декрепитационного анализа, выделяется достаточно определенно.

Использование эффекта растрескивания включений целесообразно не только при проведении региональных поисков, но и при осуществлении детальных поисково-разведочных работ. С этой целью автором проведены исследования в зонах развития рудных тел золото-сульфоантимонитового месторождения.

Декрепитационному анализу подвергались породы, вмещающие жилу по четырем горизонтам и четырем пересечениям, а также рудные тела участка Центрального. Декрепитационная активность, определяющая фон гидротермально измеренных пород рудного поля, составляет 10—15 импульсов. Несмотря на существенные различия в составе вулканических пород (например, андезита и липарита), фон декрепитационной активности образовавшихся по ним метасоматитов примерно одинаков. Вместе с тем встречаются участки, характеризующиеся резко отличными в большую или меньшую сторону от фоновых значениями декрепитационной активности. Распределение таких участков в зонах развития рудных тел достаточно закономерно.

Проведенное декрептометрическое трассирование горных выработок в поле развития вулканитов показало, что в большинстве случаев жильные тела, расположенные на участках с аномально высокой декрепитационной активностью пород, приурочены к узким интервалам аномального понижения последней. Так, на всех горизонтах главной жилы при приближении к рудному телу декрепитационная активность пород вначале резко увеличивается до значений на 1—2 порядка выше фоновой. Причем максимум активности наблюдается по обе стороны жильного тела на расстоянии от 0,5 до 10 м. Участки же вмещающих пород, непосредственно примыкающих к жильному телу, как правило, характеризуются весьма низкими значениями

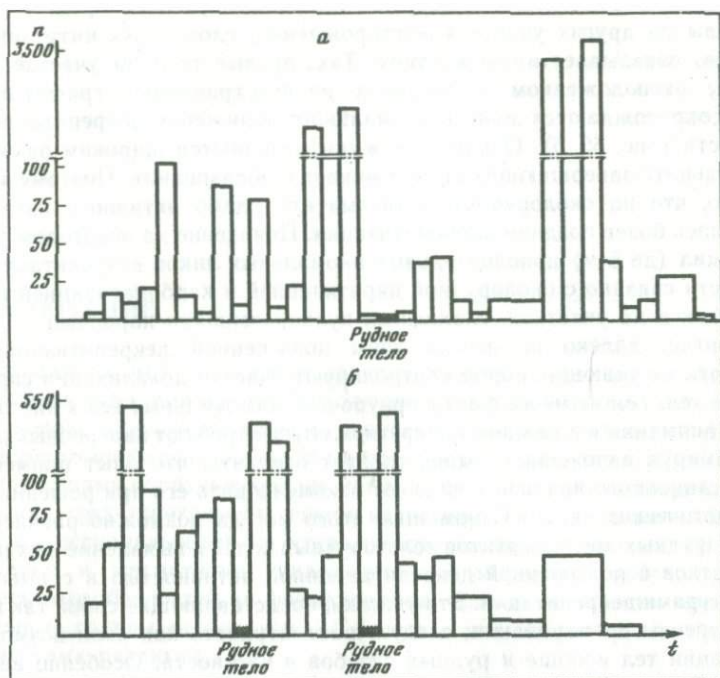


Рис. 52. Декрепитометрические профили по породам, вмещающим жилы тела золото-сульфоантимонитового месторождения

а — по дацитам и липаритам; б — по гранит-порфирам; оси:  $n$  — депрепитационная активность горных пород;  $z$  — простираание профиля

декрепитационной активности, часто не достигающими и фоновых величин (10—15 импульсов) (рис. 52, а).

Микроскопическое изучение пород позволило выявить причины различия в их депрепитационной активности. Установлено, что во всех случаях повышенная депрепитационная активность связана с обогащением пород карбонатами и сульфидами (пиритом), т. е. аномально активными являются интенсивно карбонатизированные и сульфидизированные породы; пассивными породами являются сильно окварцованные (до монокварцитов) и адуляризованные разновидности метасоматитов. Это подтверждается и особенностями изменения химического состава пород, которое характеризуется увеличением содержаний углекислоты и сульфидной серы на некотором удалении от заландов жилы. Сопоставление данных химического анализа и депрепитации показывает практически полную аналогию кривых распределения сульфидной серы и углекислоты и депрептограмм пород.

Выявленные особенности распределения вмещающих пород с установленными депрепитационными характеристиками свойственны для большинства пересечений на всех горизонтах изученных участков. Таким образом, депрепитометрическое трассирование горных выработок в пределах этих участков позволяет выявить зоны карбонатизации и сульфидизации вмещающих пород, сопровождающие места локализации рудоносных жил.

Необходимо отметить, что декрепитационное изучение пород, вмещающих жилы на других участках месторождения, сложенных интрузивными породами, показывает иную картину. Так, рудные тела на участке Центральном, расположенном в пределах распространенных графит-порфиров, не сопровождаются зонами аномального понижения декрепитационной активности (рис. 52, б). Однако эти жилы отличаются широким развитием в них кальцита завершающих стадий минералообразования. Поэтому вполне вероятно, что на околорудные метасоматиты слабо активного интервала наложилась более поздняя карбонатизация. Появление на некотором удалении от жил (до 5 м) дополнительных аномальных пиков декрепитационной активности связано с околорудной пиритизацией и карбонатизацией пород, так же как и на участках, сложенных вулканогенными породами.

Вероятно, далеко не всегда зоны повышенной декрепитационной активности вмещающих пород контролируют участки локализации скрытых жильных тел. Тем не менее факты приуроченности жильных тел к ним заслуживают внимания и в каждом конкретном случае требуют заверочных работ.

Резюмируя изложенное выше, следует отметить, что опыт применения декрепитационного анализа позволяет рекомендовать его при решении многих геологических задач. С помощью этого метода возможно расчленение зон околорудных метасоматитов золоторудных полей и выявление в их пределах участков с повышенной декрепитационной активностью и с высокими температурами декрепитации. Эти участки, представляющие собой так называемые ореолы пропаривания, следует рассматривать как поля возможной локализации тел вообще и рудных столбов в частности. Особенно важное значение при декрепитометрическом трассировании ореолов пропаривания в вулканогенных породах имеет обнаружение интервалов с аномально низкими значениями декрепитационной активности (ниже фоновой), к которым чаще всего приурочены жильные тела. вполне вероятно также выявление «слепых» рудных тел по надрудному ореолу пропаривания.

Установленные закономерности строения ореолов пропаривания позволяют производить оперативный поиск рудных тел в горных выработках, а также по керну буровых скважин (декрептокаротаж скважин).

Наиболее эффективное использование данных декрепитационных исследований в практике поисково-разведочных работ возможно при комплексном изучении их с результатами геохимических работ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в пределах краевых вулканогенных поясов широким распространением пользуются находящиеся в определенной генетической соподчиненности вулканогенные, вулканогенно-плутоногенные и плутоногенные месторождения золота и серебра, которые вместе с вмещающими их вулканоструктурами образуют единую магматогенно-гидротермальную систему. Выделение трех генетических групп месторождений основано на анализе их связи с региональными структурами определенного класса, соотношения оруденения и магматизма, минералого-геохимических свойств, физико-химических особенностей их формирования. Отличаясь по этим признакам, выделенные группы месторождений вместе с тем обладают многими близкими чертами развития.

**Вулканогенные месторождения** пространственно и генетически связаны со становлением Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, полностью располагаясь в его пределах, и контролируются полями развития лав, пирокластов и субвулканитов. Формирование месторождений было тесно сопряжено и даже нередко перемежалось во времени и пространстве с вулканическими процессами. К этой группе отнесены сурьмяно-ртутные (антимонит-киноварные) золотосодержащие и золото-серебряные (золото-сульфоантимонитовые и золото-сфалерит-галенитовые) месторождения. Все месторождения преимущественно жельного типа. Важнейшей особенностью их является широкое развитие кварц-адуляровых метакolloидных агрегатов и колломорфный облик руд. Наиболее распространенными текстурами жил являются ритмично-полосчатые. Распределение полезных компонентов носит неравномерный характер. Глубины формирования месторождений этого типа не превышают 1 км.

**Вулканогенно-плутоногенные месторождения** тяготеют к внешнему краю Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, располагаясь в его пределах и на территории примыкающих мезозонд.

Главнейшей особенностью месторождений этого типа является совмещенность неоднородных минеральных ассоциаций в жильных телах. По набору минеральных ассоциаций подобные месторождения обладают признаками нескольких рудных формаций, хотя и с преобладанием одного какого-либо вида минерализации над другими. В группу вулканогенно-плутоногенных отнесены месторождения золото-серебряной (золото-аргентитовый, серебро-аргентитовый, золото-пиритовый типы), золото-медно-молибденовой и золото-мышьяк-сурьмяной рудных формаций. Сложноформационный характер этих месторождений объясняется их двойственной природой. С одной стороны, они обладают теми же признаками, которые свойственны группе собственно вулканогенных месторождений, а с другой — многие

их особенности носят плутоногенный характер. От вулканогенных эта группа месторождений отличается проявлением наложенного высокотемпературного гидротермального метаморфизма вмещающих толщ; образованием скарно-подобных минеральных ассоциаций; проявлением молибденовой, вольфрамовой, оловянной минерализаций; развитием гидротермально-эксплозивного брекчирования; сочетанием метаколлоидных, ритмично-полосчатых, концентрически-зональных и других текстур руд, свойственных вулканогенным месторождениям, с полнокристаллическими поясовыми и симметрично-полосчатыми текстурами, характерными для плутоногенных месторождений. Черты плутоногенности определены возникновением на поздних этапах орогенного развития региона очагов гранитоидного магматизма и становлением гранитоидных интрузивов на глубинах, примерно соответствующих формированию рудных тел месторождений. Интервал развития месторождений по глубине от 1 до 2,5 км.

**Плутоногенные месторождения** в пределах Северо-Востока СССР разделены на две группы. В одну из них входят не рассматриваемые в работе месторождения, формирование которых связывается с раннеорогенным этапом развития мезозой; другая представлена месторождениями, образование которых отражает заключительную фазу развития Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (позднеорогенный этап).

Вулканогенные месторождения Охотско-Чукотского вулканогенного пояса приурочены к структурам внешнего обрамления его, располагаясь в осадочных и туфогенно-осадочных породах верхоянского комплекса. По положению относительно интрузивных массивов выделяются две группы месторождений: а) расположение в экзо- и эндоконтактных зонах интрузивных тел и парагенетически с ними связанные; б) удаленные от них.

В первую группу входят золото-редкометалльные месторождения, на которых изучены золото-тетрадимит-висмутовый и золото-кобальтиновый типы. Вмещающие породы на месторождениях претерпели интенсивный контактовый метаморфизм. Рудные тела — жилы и контактово-метасоматические залежи. Состав их преимущественно сульфидно-кварцевый. Помимо сульфидов свинца, цинка, меди, мышьяка, пользуются распространением теллуриды, висмутиды, минералы кобальта, молибденит, вольфрамит. Руды полнокристаллические с массивными, вкрапленными и полосчатыми текстурами. Глубина формирования золото-редкометалльных месторождений по расчетам не менее 2000 м.

Другая группа месторождений с существенно золотым оруденением располагается обычно на удалении от крупных гранитоидных массивов, хотя и в одних структурах с ними. Вмещающие породы слабо изменены. Связь оруденения с интрузивной деятельностью слабо проявлена. Однако пространственная совмещенность высокосеребристого золотого оруденения с габбро-диорит-гранодиорит-гранитным комплексом, который в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса также маркирует золото-сереброносные вулканоструктуры, указывает на существование определенных связей если не с самими интрузивными телами, то с периферическими магматическими очагами, их породившими. Для Охотско-Чукотского вулканогенного пояса связь высокой сереброносности его внешней зоны с развитием периферических базальтоидных очагов через эффузивно-интрузивные комплексы и вулканоструктуры не вызывает сомнений. А в состав эффузивно-интрузивных комплексов также входит габбро-диорит-гранодиорит-гранитный интрузив.

живный парагенезис. Рудные тела — полнокристаллические существенно кварцевые жилы и минерализованные зоны. Содержание сульфидов очень мало (2—3%). Золото повышенной серебртости. Формирование рудных тел месторождений носит стадийный характер. Глубина формирования месторождений этого типа может достигать 3000 м.

Основные отличия плутоногенных месторождений мезозоид от аналогичных месторождений, связанных с развитием вулканогенного пояса, сводятся к высокой степени раскристаллизации жильного материала, образованию в рудах полевого шпата только натриевого состава (в плутоногенных месторождениях пояса развитием пользуется также калиевый полевой шпат), кристаллизации основной массы сульфидов (арсенопирит, пирит) в ранние допродуктивные стадии гидротермального процесса, к высокой пробности золота, отсутствию в рудах серебряных минералов и электрума.

*В размещении золото- и сереборудных месторождений в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса установлена горизонтальная и вертикальная зональность.* Горизонтальная зональность выражена в смене вулканогенных месторождений на вулканогенно-плутоногенные и далее на плутоногенные по направлению к внешнему краю пояса; вертикальная — в увеличении глубины образования месторождений физико-химических условий их формирования. По комплексу физико-химических признаков выделены три зоны наиболее интенсивного рудообразования: глубинная со стационарным температурным режимом, среднеглубинная с инверсионным режимом (температурных пульсаций) и близповерхностная со стационарным температурным режимом с подзонами изотермического и градиентного рудообразования.

**Глубинная зона рудообразования (от 1500 до 3000 м)** со стационарным температурным режимом объединяет месторождения с существенно золотым и золото-редкометалльным оруденением. Для них характерны средние и высокотемпературные условия минералообразования; высокотемпературные условия минералообразования; высококонцентрированный хлоридный для месторождений, приуроченных к интрузивным телам, и малосолёный гидрокарбонатно-хлоридный для удаленных от интрузивных тел состав гидротермальных растворов; исключительно высокие концентрации углекислоты. На устойчивость в течение длительного времени температурного режима минералообразования указывают полнокристалличность и нередко грубозернистость руд, поясовый и массивный характер текстур, значительный объем жильного материала, отложившегося в данном температурном интервале, равномерное распределение включений в минералах и их большие размеры.

**Среднеглубинная зона (от 800 до 2500 м)** с инверсионным температурным режимом (температурных пульсаций) вмещает некоторые золото-серебряные (золото-аргентитовый, серебро-аргентитовый и золото-пиритовый минеральные типы), золото-медно-молибденовые и золото-мышьяк-сурьмяные месторождения. Формирование месторождений этой группы связано с деятельностью активно развивавшихся тепловых источников — на ранних этапах глубинного вулканического, а на поздних — гипабиссального плутонического. Двойственная природа этих месторождений нашла отражение и в физико-химических условиях их формирования, поскольку флюидный режим ранних и поздних этапов развития периферического очага характеризуется своими генетическими особенностями. Месторождения этой зоны средне- и высокотемпературные. При этом температурный режим минерало-

образования отличается исключительным непостоянством. Температурные инверсии носят не только межстадийный, но внутростадийный характер, достигая 100—150 °С. Резкое изменение температур растворов той или иной стадии минералообразования отмечается даже для одного горизонта, что, вероятно, связано с непостоянством режима давления. Изменение давления также носит пульсирующий характер. Максимальные давления месторождений этой зоны рудообразования достигают 1400 атм, минимальные — 20 атм. Инверсии давлений выражены даже более резко, чем инверсии температур, достигая нескольких сот атмосфер. Таким же непостоянством отличается состав жидкой фазы гидротермальных растворов, их газовой составляющей, концентрации солей в них.

**Ближеповерхностная зона (до 1000 м)** со стационарным температурным режимом. Подзона изотермического рудообразования объединяет месторождения сурьмяно-ртутные золотосодержащие, некоторые золото-серебряные (золото-сульфоантимонитовый и золото-сфалерит-галенитовый типы). Месторождения сформированы в средне- и низкотемпературных условиях. При этом чем глубже локализованы жильные тела, тем более высокими температурами образования они характеризуются. Такой же зональный характер носит и изменение давления минералообразования: от 280 атм на глубине до первых атмосфер в приповерхностной части месторождений. Состав растворов гидрокарбонатный, гидрокарбонатно-хлоридный. Приповерхностный интервал этой зоны рудообразования обогащен кислородом, концентрации которого уменьшаются с ростом температуры. Солевые концентрации растворов невелики и, как правило, не превышают 200 г/л.

Важнейшей особенностью этой зоны рудообразования является узкий температурный интервал отложения продуктивного парагенезиса в пределах локальных блоков. При этом для малоглубинных месторождений (золото-сульфоантимонитовый тип) в пределах бананцевых-руд температурный градиент вертикальный и горизонтальный) очень мал и практически не фиксируется, в то время как за пределами этих блоков он достигает нормальных для вулканогенных районов значений (до 30° на 100 м). Образование термостатированных структур является одной из интереснейших особенностей ближеповерхностного минералообразования.

**Градиентная поздона** отвечает интервалу формирования приповерхностных гидротермальных метасоматитов, изменение температур гидротермальных растворов в пределах которой, установленное по включениям в минералах, характеризуется шагом 20—30° на 100 м.

*В пределах краевых вулканогенных поясов установлена группа месторождений, формирование которых происходило в прогрессирующем гидротермальном режиме.* Наряду с месторождениями, формирование которых протекает в условиях общего понижения температур от ранних стадий к поздним, известны месторождения, на которых гидротермальная система сохраняет свою активность и в заключительные стадии их формирования, обеспечивая образование таких же или даже более высокотемпературных минеральных ассоциаций, чем допродуктивные или продуктивные.

Месторождения прогрессирующего режима развития наиболее характерны для вулканогенно-плутоногенного, в меньшей степени для вулканогенного золото-серебряного оруденения и представлены золото-аргентитовым, серебро-аргентитовым, золото-пиритовым и золото-сульфоантимонитовым минеральными типами. На аномальный характер развития этих месторожде-

ний указывают следующие признаки: образование нетипичных высокотемпературных парагенетических минеральных ассоциаций; их проявление в поздние стадии гидротермального процесса; общее повышение температур, давлений, концентраций гидротермальных растворов от ранних стадий к поздним; развитие околорудного высокотемпературного метаморфизма вмещающих пород. Главнейшей причиной, обусловившей формирование месторождений прогрессирующего режима развития, явилась активизация периферического очага базальтовых магм после их дифференциации на расплавы кислого и основного состава, приведшая к внедрению гипабиссальных гранитоидных интрузивов и образованию многочисленных свит син- и пострудных даек в пределах полей с незавершенным гидротермальным этапом.

Глубина формирования золото- и сереборудных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и зон его обрамления не одинакова. К близповерхностным могут быть отнесены только собственно вулканогенные месторождения. Максимальные глубины характерны для месторождений с существенно золотым и золото-редкометальным оруденением глубинной зоны со стационарным температурным режимом (до 3 км), минимальные — для месторождений подзоны изотермического рудообразования (до 350—400 м). При этом абсолютные глубины формирования месторождений, относящиеся к различным зонам рудообразования, могут быть близки, поскольку интервалы распространения этих зон на совмещенной схеме располагаются с перекрытием. Интервал 350—500 м от палеоповерхности является естественной верхней границей оруденения и определяется объективно существующими закономерностями изменения динамики гидротермального потока в эндогенных условиях.

*Повышенная сереброносность золоторудных месторождений вулканогенных поясов, вероятно, связана со специализацией базальтоидных магм периферических магматических очагов на серебро и с особенностями поведения золота и серебра в гидротермальных растворах.* Поведение некоторых других компонентов (Si, CO<sub>2</sub>, Na, K) определяется оптимальным сочетанием температур, давлений, pH и концентрацией их в растворах в той или иной зоне рудообразования.

Исследованиями вулканологов [196, 17] показано, что формирование вулканогенных поясов связано с развитием находящихся под ними периферических базальтоидных очагов. Замечено, что магмы подобного состава являются наилучшими концентраторами серебра [90] и золота [227]. Понижение давления на пути продвижения магмы к поверхности приводит к образованию щелочных оливиновых базальтов [204]. Изливающиеся на поверхность базальты выносят с собой рассеянное в магме золото и серебро, не способствуя локализации этих элементов в рудных телах.

Падение же температуры при сохранении высоких давлений является, согласно тем же авторам, причиной дифференциации базальтовой магмы в расплавы среднего и кислого состава. В процессе такой эволюции отделяющийся от расплава флюид наряду с другими элементами обогащается золотом и серебром, которые затем при благоприятных условиях образуют рудные скопления.

На поведении золота и серебра в гидротермальных растворах принадлежность месторождений к той или иной зоне рудообразования сказывается мало. В условиях глубинного рудообразования при надкритических темпера-

турах основная часть золота и серебра, вероятно, мигрирует в виде простых комплексных ионов или же в атомарном состоянии.

В гидротермальных растворах зоны температурных пульсаций золото и серебро должны находиться преимущественно в виде комплексов Au(I) и Ag(I). При этом в кислых хлоридных растворах, насыщенных  $\text{CO}_2$ , должны преобладать хлорокомплексы, если растворы не содержат сульфидной серы; в нейтральных-слабощелочных растворах — хлорогидрокси- и гидросульфидные комплексы. При низких концентрациях хлорида и серы в растворах должны преобладать гидроксоформы. При этом серебро проявляет склонность к образованию полиядерных гидроксидных форм, что может обеспечить существенное повышение концентрации этого элемента в гидротермах.

Относительно высокие температуры, низкие содержания хлорида и сульфидной серы в растворах, нейтральная-слабощелочная среда подзоны изотермического рудообразования должны обеспечить максимальное образование гидроксо соединений золота и серебра.

Образование металлического золота в рудах месторождений всех уровней рудообразования связано с повышением pH растворов и последующим необратимым разрушением гидроксокомплексов или же гидросульфидных соединений, а также с диспропорционированием комплексов Au(I). В роли восстановителя золота при отсутствии других восстановителей при высоких температурах может выступать вода.

Появление в рудах металлического серебра, возможно, связано с восстановлением его из окиси, которая может возникнуть в условиях высокого окислительного потенциала. Минералы серебра образуются при достижении их произведения растворимости в соответствующих физико-химических условиях. При высоких температурах (свыше  $200^\circ\text{C}$ ) комплексы серебра значительно более устойчивы, чем соответствующие комплексы золота.

Соотношение в рудах золота и серебра находится в зависимости от многих физико-химических факторов. Прямые корреляционные связи установлены для золота с хлоридом, для серебра с гидрокарбонатом. Месторождения серебряного типа более высокотемпературные, чем золотого. Для всех генетических групп месторождений отложение минералов серебра и золота происходит при температурах не выше  $350^\circ\text{C}$  в сравнительно узком температурном диапазоне  $20\text{--}40^\circ$ . Преобладание в рудах серебра над золотом, возможно, объясняется способностью его связываться в многоядерные комплексы.

В рудных телах золото и серебро постоянно находятся в ассоциации с кварцем, полевым шпатом и карбонатами. Кварц является сквозным минералом для всех зон рудообразования. Однако на плутоногенных месторождениях глубинной зоны со стационарным температурным режимом в обстановке высокой углекислотности кварц кристаллизуется преимущественно из истинно-молекулярных растворов, образуя крупнокристаллические агрегаты. В зонах температурных пульсаций, где эпизодические эксплозии и газоотделение приводят к локальному ошелачиванию растворов, вызывая глубокую полимеризацию кремнекислоты, кристаллизация кварца происходит как из истинно-молекулярных, так и из коллоидно-дисперсных растворов. Это приводит к формированию минеральных сообществ со сложными текстурно-структурными особенностями. В подзоне изотермического рудообразования максимальным развитием пользуются коллоидно-дисперсные

растворы с невысокой концентрацией углекислоты и возникают специфические тонкополосчатые метакolloидные агрегаты кварца. Завершение ритмов мелкогребенчатыми кварцевыми агрегатами объясняется кристаллизацией их из растворов, выделяющихся в процессе синерезиса гелей. Вместе с тем образование полосчатого метагелевого и мелкогребенчатого кварца, как показывают эксперименты, могло происходить в изотермических условиях из одних и тех же коллоидных растворов.

Образование в жильных телах полевых шпатов (альбита и адуляра) зависит от многих причин. На глубоких горизонтах при высоком потенциале углекислоты кристаллизуется альбит, поскольку натрий в этих условиях обладает более высокой активностью, чем калий. На месторождениях верхних зон рудообразования, где роль углекислоты невелика, более активным становится калий и происходит кристаллизация адуляра. Влияние температуры в интервале 200—300 °С и рН среды в области нейтральных-щелочных растворов на вероятность образования альбита или адуляра сказывается мало.

Масштабы развития карбонатов определяется главным образом интенсивностью отделения  $\text{CO}_2$  в зоне температурных пульсаций, а также в пределах расположенного выше интервала дегазации и парообразования в изотермической зоне.

Роль углекислоты, когда она непосредственно не принимает участия в минералообразовании, сводится к контролю рН растворов.

Выявленные закономерности размещения и физико-химические особенности рудообразования свидетельствуют о наличии определенных пространственных и генетических связей между рассмотренными типами месторождений. Установленные формы связи нашли отражение в предложенной систематике золото- и сереборудных месторождений.

*Магматогенно-гидротермальные системы вулканогенных поясов содержат по крайней мере три структурных этажа оруденения, положение которых определяется размещением соответствующих зон рудообразования со свойственным им комплексом минералого-геохимических и физико-химических признаков. В пределах двух верхних зон рудообразования оруденение носит бонанцевый характер; глубинная зона характеризуется относительно равномерным распределением полезных компонентов.*

Рудные столбы верхнего горизонта развиваются непосредственно под экраном слабопроницаемых измененных пород в изотермической подзоне рудообразования и представлены ритмично-полосчатыми, часто колломорфными образованиями с неравномерным (бонанцевым) распределением полезных компонентов. Для бонанцев этого этажа характерно горизонтальное или пологое залегание.

Рудные столбы второго этажа приурочены к зоне температурных пульсаций и представлены штокверкообразными телами и оруденелыми брекчиями. Образование их может быть вызвано следующими причинами: быстрым падением давления в транзитной зоне гидротермальной колонны (адиабатическое расширение растворов, эффект дросселирования); увеличением щелочности растворов вследствие смещения ювенильных и метеорных вод; тепловым воздействием формирующихся на этом же уровне гранитоидных тел, которые, с одной стороны, приводят к образованию высокотемпературных ассоциаций, с другой — вызывает переотложение и рассеивание ранее сформировавшихся сообществ. Жильный материал сложных колломорфных и неравномернозернистых структур. Оруденение резко выраженное

гнездовое. В межбананцевых участках концентрация полезных компонентов падает до непромышленных содержаний. Совмещение разноэтажного оруденения, обеспечивая большеобъемность рудных скоплений, вместе с тем приводит к разубоживанию руд за счет интенсивного нерудного минералообразования заключительных стадий развития месторождений.

Рудные тела третьего, наиболее глубинного этажа, формируются в зоне устойчивого температурного режима и характеризуются полнокристаллическими рудами с относительно равномерным распределением полезного компонента.

Выявленные типы рудных столбов четко отличаются по визуальным признакам, что может быть использовано в поисково-разведочных целях.

*Физико-химическое состояние минералообразующих сред в пределах выявленных зон рудообразования на глубине нашло четкое выражение во внешних признаках оруденения, что позволяет использовать их при поисках и прогнозной оценке различных генетических типов золото-серебрудных месторождений.* Такими внешними признаками могут служить характер гидротермального и контактово-метаморфического изменения вмещающих пород, состав минеральных ассоциаций, текстурно-структурные особенности жильных тел.

Степень гидротермальной переработки вмещающих пород может быть установлена с помощью декрептометрии по их температурным характеристикам и водонасыщенности.

Перспективными для поисков жильных тел в полях развития вулканитов являются интервалы гидротермально измененных пород с аномально низкими значениями декрепитационной активности, а в пределах интрузивных массивов, напротив, аномально высокими.

Таким образом, результаты изучения физико-химических условий формирования золото- и серебрудных месторождений краевых вулканогенных поясов Северо-Востока Азии позволили существенно расширить и развить сложившиеся представления о гидротермальном рудообразующем процессе в пределах вулканогенных поясов.

Выполненное исследование следует рассматривать как попытку дальнейшего развития одной из наиболее слабоисследованных проблем учения о рудных месторождениях: проблемы гидротермального рудообразования в пределах краевых вулканогенных поясов и зон их внешнего обрамления.

Разработанная геолого-геохимическая и термобарогеохимическая модель эндогенного рудообразования, с одной стороны, раскрывает внутренние связи магматизма и оруденения, что имеет большое теоретическое значение, а с другой стороны, позволяет с новых позиций подойти к промышленно-экономической оценке краевых вулканогенных поясов на золото и серебро.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Ушакова Н. Н. Справочное пособие по аналитической химии. М.: Изд-во МГУ, 1977. 104 с.
2. Апелцин Ф. Р., Савельев А. К. Особенности геологического строения Эргеляхского редкометалльно-золоторудного месторождения. — Сов. геология, 1960, № 9, с. 57—72.
3. Бабкин И. П. Ртутоносные провинции Северо-Востока СССР. Новосибирск: Наука, 1975. 161 с. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 54).
4. Бабкин П. В., Гончаров В. И., Сидоров А. А. Физико-химический анализ процессов формирования вулканогенных месторождений — В кн.: Новые данные по геологии Северо-Востока СССР. Магадан, 1973, с. 185—191. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 55).
5. Бабкин П. В., Ичетовкин Н. В., Сидоров А. А. Основные золотоносные районы и зоны Охотско-Чукотского вулканического пояса. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Магадан: СВТУ, 1974, вып. 21, с. 8—15.
6. Бабкин П. В., Сидоров А. А. Рудные формации Охотско-Чукотского вулканического пояса. — ДАН СССР, 1968, т. 183, № 4, с. 897—900.
7. Бабкин П. В., Сидоров А. А., Шило Н. А. Некоторые особенности металлогении Северо-Востока СССР. — В кн.: Актуальные проблемы геологии золота на Северо-Востоке СССР. Магадан, 1972, с. 16—27. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; вып. 44).
8. Баранова Н. Н., Барсуков В. Л. Экспериментальное исследование гидросокомплексов золота (I). — В кн.: Условия образования и размещения золоторудных месторождений Сибири. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975, с. 109—110.
9. Барнс Г. Л. — В кн.: Тр. конф. «Проблемы постмагматического рудообразования». Прага: Изд-во АН ЧССР, 1965, с. 456—457.
10. Барнс Г. Л., Чаманский Г. К. Растворимость и перенос рудных материалов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: 1970, с. 286—324.
11. Баррер Р., Уайт Е. Гидротермальная химия силикатов. Синтетические кристаллохимические алюмосиликаты натрия. — В кн.: Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1957, с. 226—251.
12. Бартон П. В. Некоторые пределы возможного состава рудообразующих растворов. — В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 9—53.
13. Бацаков С. С., Соколов М. М., Ручкин Е. Д. Смешанные галогениды золота. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 9, с. 109—115.
14. Башарина Л. А. Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, вып. 19, с. 69—80.
15. Белеванцев В. И. Термодинамические характеристики галогенокомплексов золота (III) в водных растворах: Автореф. дис... канд. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1969. 17 с.
16. Белеванцев В. И., Колонин Г. Р., Ряховская С. М. Исследование гидролиза иона  $AuCl_4^-$  в интервале температур 21—90 °С. — ЖНХ, 1972, т. 7, № 9, с. 2429—2497.
17. Белый В. Ф. Стратиграфия и структуры Охотско-Чукотского вулканического пояса. М.: Наука, 1977. 172 с.
18. Берман Ю. С. Золото-аргентитовая ассоциация как один из признаков золото-серебряных близповерхностных месторождений. — Тр. ЦНИГРИ, 1969, вып. 86, ч. 1, с. 39—43.
19. Бетехтин А. Г. О процессах формирования руд в жильных гидротермальных месторождениях. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 276—309.
20. Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 122—272.
21. Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шалдун Т. Н. Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат, 1958. 436 с.
22. Блох А. М. О находке галенита в нижнекаменноугольных известняках Подмосковья. — ДАН СССР, 1954, т. 99, № 5, с. 835—837.
23. Блох А. М. Водородные связи в воде и их значение для геологических интерпретаций. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 3, с. 42—43.
24. Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. 216 с.
25. Божко М. Т., Польшковский В. С.,

- Переходцев А. В., Хатунцев Г. В. Малогабаритная декрепитационная установка модели САИГИМС-2. — В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по минерал. термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов. М.: Изд-во МГУ, 1968, с. 259—260.
26. Бородаевский Н. И. Генетические типы гидротермальных золоторудных месторождений СССР. — В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. М.: Наука, 1964, т. 7, с. 375—376.
27. Брагин И. К. О глубинах образования некоторых эндогенных рудных формаций Узбекистана. — В кн.: Эндогенные рудные формации Узбекистана. Ташкент: Фан, 1967, т. 2, с. 82—85.
28. Василевский М. М. Вулканизм, пропилитизация и оруденение. М.: Недра, 1973. 280 с.
29. Василевский М. М., Тараченко Т. В., Харченко Ю. И., Кутыев Ф. Ш. Вулканы как индикаторы долгоживущих магматических и металлогенических центров. — В кн.: Геодинамика, магнезиальное образование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 167—174.
30. Вельдяков Ф. Ф., Рябов А. С., Старников Ю. Г., Умитбаев Р. Б. Новый тип эпitherмального золото-серебряного месторождения. — В кн.: Рудоносность вулканогенных образований Северо-Востока и Дальнего Востока. Магадан: Кн. изд-во, 1967, с. 58—69.
31. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.
32. Власов Г. М. Рудные формации вулканических зон Тихоокеанского побережья. — В кн.: Тр. лаб. палеовулканологии Каз. НИИ минер. сырья. Алма-Ата; Изд-во АН Каз ССР, 1963, вып. 2, с. 141—155.
33. Власов Г. М. О рядах рудных формаций и магматогенно-рудных системах. — Геология руд. месторождений, 1975, т. 17, № 5, с. 18—24.
34. Власов Г. М., Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н. Равновесие в системе  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  при повышенных температурах. — Геохимия, 1972, № 5, с. 631—642.
35. Гавриш М. Л., Галингер Н. С. Комплексные соли галогенидов серебра и меди в водных растворах при 300°C. — ЖНХ, 1964, т. 9, вып. 5, с. 1289—1290.
36. Ганев И. Г. Растворимость и кристаллизация кремнезема в хлоридных растворах. — ДАН СССР, 1975, т. 221, № 6, с. 1427—1430.
37. Гаррелс Р. М. Минеральные равновесия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 265 с.
38. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
39. Геология Кочбулакского рудного поля/ С. О. Валайшо, П. И. Голошуков, М. Н. Мансуров и др. — В кн.: Рудные формации и основные черты металлогении золота Узбекистана. Ташкент: Фан, 1969, с. 46—57.
40. Гончаров В. И. К вопросу о концентрациях и солевым составе гидротермальных растворов, сформировавших золото-серебряные месторождения Северо-Востока СССР. — Колыма, 1973, № 7, с. 38—40.
41. Гончаров В. И. О химическом составе гидротермальных растворов золото-серебряных месторождений. — В кн.: Новые данные по геологии Северо-Востока СССР. Магадан, 1973, с. 174—185. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 55).
42. Гончаров В. И. Режим давлений и глубины формирования некоторых золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР. — Колыма, 1973, № 12, с. 35—37.
43. Гончаров В. И. Результаты инфракрасной спектроскопии золото-серебряного кварца и некоторые особенности минералообразования на вулканогенных месторождениях. — В кн.: Минералогия и геохимия рудных месторождений Северо-Востока СССР. Магадан: Кн. изд-во, 1978, с. 34—44.
44. Гончаров В. И., Еремин Р. А., Сидоров А. А. Условия образования продуктивных минеральных ассоциаций золото-серебряных месторождений СВ СССР. — В кн.: Симпоз. по минералогии и геохимии золота. Владивосток: Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1974, с. 1—8.
45. Гончаров В. И., Козлов В. К. О поведении золота в хлоридных гидротермах. — В кн.: Материалы Всесоюз. совещ. по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск: Наука, 1976, с. 39—40.
46. Гончаров В. И., Козлов В. К. Влияние pH на поведение серебра в хлоридных растворах. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск, 1977, т. 3, с. 68—70.
47. Гончаров В. И., Литвин О. Н. Газы

- палеогидротерм золото-серебряных месторождений СВ СССР. — В кн.: Минералогия и геохимия рудных месторождений Северо-Востока СССР. Магадан: Кн. изд-во, 1978, с. 24—34.
48. Гончаров В. И., Найборodin В. И., Сидоров А. А. Некоторые физико-химические особенности формирования субвулканических золото-серебряных месторождений СВ СССР. — В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по минералогии, термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов. М.: Изд-во МГУ, 1968, с. 73—75.
  49. Гончаров В. И., Найборodin В. И. О температурных условиях формирования Хаканджинского золото-серебряного месторождения. — Колыма, 1969, № 1, с. 34—36.
  50. Гончаров В. И., Найборodin В. И., Сидоров А. А. Температурные особенности формирования субвулканических золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР. — В кн.: Рудообразующая среда во включениях в минералах. М.: Недра, 1972, с. 124—132.
  51. Гончаров В. И., Сафронов Д. Н., Козлов В. К. О природе термостатированных зон рудоотложения на некоторых вулканогенных месторождениях. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1977, т. 2, с. 117—118.
  52. Гончаров В. И., Сидоров А. А. Физико-химические особенности вулканогенного рудообразования. — В кн.: Тез. докл. к VI съезду Всесоюз. минералог. о-ва. Л.: Наука, 1976, с. 14—15.
  53. Гончаров В. И., Сидоров А. А. Термобарогеохимические критерии плутоногенного и вулканогенного оруденения СВ СССР. — В кн.: Материалы VI совещ. по термобарогеохимии. Владивосток; Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1978, с. 1—12.
  54. Гончаров В. И., Сидоров А. А. Термобарогеохимия вулканогенно-плутоногенного оруденения СВ СССР. — Там же, с. 177—178.
  55. Гончаров В. И., Сидоров А. А. Термобарогеохимия вулканогенного рудообразования. М.: Наука, 1979. 220 с.
  56. Гончаров В. И., Сидоров А. А., Еремин Р. А., Найборodin В. И. Вертикальная зональность на золото-серебряных месторождениях как возможный критерий поисков скрытого оруденения. — Тр. Всесоюз. совещ. по поискам скрытого оруденения. Новосибирск: Наука, 1972, с. 87—95.
  57. Гончаров В. И., Сидоров А. А., Козлов В. К. О перекристаллизации кварца в условиях устойчивых температур. — В кн.: Материалы. Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Уфа, 1976, с. 159—160.
  58. Гончаров В. И., Сидоров А. А., Колпак Н. И., Гиматдинова Д. С., К термодинамическому анализу адулярсодержащих парагенезисов на золото-серебряных месторождениях. — В кн.: Геолого-геохимические особенности месторождений полезных ископаемых на Северо-Востоке СССР. Магадан: Кн. изд-во, 1976, с. 74—85.
  59. Гончаров В. И., Сидоров А. А., Литвин О. Н. Особенности газового состава гидротерм вулканогенных месторождений СВ СССР. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразования. М.: Наука, 1978, с. 167—170.
  60. Гончаров В. И., Сидоров А. А., Шаповалов В. Н. Декрепитационные исследования в золоторудных полях вулканогенных районов СВ СССР. — В кн.: Материалы IV совещ. по регион. процессам минералообразования. Ростов н/Д.: Изд-во РГУ, 1974, с. 261—263.
  61. Гребенчиков А. М. Температурные условия формирования палеозойских близповерхностных золоторудных месторождений Казахстана. — В кн.: Тез. докл. IV регион. совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов: Изд-во РГУ, 1973, с. 45—47.
  62. Дерягин Б. В., Ершова И. Г., Железный Б. А., Чураев Н. В. Исследование теплового расширения структурной воды в кварцевых капиллярах. — ДАН СССР, 1966, т. 170, № 4, с. 876—879.
  63. Долгов Ю. А. Роль коллоидов в образовании кварца колчеданных месторождений Среднего Урала. — В кн.: Проблемы геохимии. 1959, вып. 1, с. 280—295.
  64. Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш. Камера для исследования включений минералообразующих растворов и расплавов при высоких температурах. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965, с. 118—122.
  65. Долгов Ю. А., Шугурова Н. А. Исследование состава индивидуальных включений. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Изд-во

- СО АН СССР, 1966, с. 173—182. (Тр. ИГиГ; Вып. 15).
66. Долгов Ю. А., Шугурова Н. А. Состав газов индивидуальных включений различных минералов. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, ч. 1, с. 290—298.
  67. Еремин Р. А., Найбородин В. И., Сидоров А. А. Гидротермальный метаморфизм в золоторудных полях Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. — В кн.: Проблемы науки на Северо-Востоке СССР. Магадан: Кн. изд-во, 1967, с. 134—146.
  68. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1950, 450 с.
  69. Звягинцев О. Е., Паульсен И. А. О растворимости золота в гидросульфидных щелочах. — Изв. сектора платины. М.: Изд-во АН СССР, 1940, вып. 17, с. 101—111.
  70. Зиборова Г. А., Наседкин В. В. Применение термического анализа и инфракрасной спектроскопии при диагностике кристобалита и тримимита. — В кн.: Термоаналитические исследования в современной минералогии. М.: Наука, 1970, с. 128—136.
  71. Иванов И. П. О природе «альбитизирующих растворов». — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 92—103.
  72. Иванов С. Н. Особенности образования рудных месторождений, связанных с гидротермами. — В кн.: Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала. Свердловск, 1969, с. 224—322.
  73. Иваненко В. В., Панфилова Л. А. Определение констант устойчивости хлоридных комплексов серебра методом растворимости при 60—160°C. — Геохимия, 1975, № 4, с. 566—575.
  74. Калюжный В. А. Измерение показателей преломления свободных жидкостей и маточных растворов, заключенных в минералах, на столике Федорова. — Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, 1954, № 3, с. 126—138.
  75. Кигай И. Н. О роли коллоидов в гидротермальном рудообразовании. — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974, с. 32.
  76. Козлов В. К., Гончаров В. И. Применение вольтамперометрии для изучения растворов при повышенных температурах и давлениях. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1977, т. 3, с. 25—28.
  77. Козлов В. К., Гончаров В. И. Изучение растворимости металлического серебра в хлоридных растворах при повышенных температурах. — В кн.: Материалы совещ. по эксперимент. минералогии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 75—77.
  78. Колонин Г. Р. О тиосульфатной гипотезе переноса тяжелых металлов. — Геология и геофизика, 1968, № 4, с. 129—134.
  79. Колонин Г. Р. Спектрофотометрический метод и его возможности при гидротермальных исследованиях. — В кн.: Тез. докл. к Всесоюз. совещ. по основным параметрам природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1977, т. 3, с. 46—47.
  80. Колонин Г. Р. Кислотность-щелочность рудообразующих растворов и возможные формы переноса металлов. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978, с. 27—34.
  81. Копелиович А. В. О структурном давлении водных растворов электролитов. — ЖСХ, 1961, т. 2, № 3, с. 279.
  82. Копытин В. И. Ртутное оруденение северной части Охотско-Чукотского вулканогенного пояса: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: ИМГРЭ, 1971. 25 с.
  83. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 232—450.
  84. Коржинский Д. С. Зависимость метаморфизма от глубинности в вулканогенных формациях. — В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в области активного вулканизма. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 5—11. (Тр. лаб. вулканологии; Вып. 19).
  85. Коржинский Д. С. Общие закономерности постмагматических процессов. — В кн.: Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании. М.: Недра, 1966, с. 7—15.
  86. Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 170 с.
  87. Коржилицин В. С. Рудные формации и процессы рудообразования Л.: Наука, 1973. 328 с.
  88. К особенностям вулканогенного гидротермального рудообразования/

- А. А. Сидоров, В. И. Гончаров, В. И. Найборodin и др. — ДАН СССР, 1975, т. 222, № 6, с. 1397—1399.
89. *Котляр В. Н.* Вулканогенные гидротермальные месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968, с. 491—544.
90. *Котляр И. Н., Колесниченко П. П., Найборodin В. И., Павлов П. П.* Основные закономерности распределения серебра в породах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. — В кн.: Геохимическая модель земной коры и верхней мантии в зонах перехода от континентов к Тихому океану: Материалы XIV Тихоокеан. науч. конгр. М.: ВИНТИ, 1979, с. 24—26.
91. *Краускопф К. В.* Горные породы как источник металлоносных флюидов. — В кн.: Геохимия рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 11—39.
92. *Крестов Г. А.* Термодинамическая характеристика структурных изменений воды, связанных с гидратацией ионов. — МСХ, 1963, вып. 3, № 2, с. 137.
93. *Крестов Г. А.* К вопросу о структуре растворов неэлектролитов. — ЖСХ, 1963, вып. 4, № 1, с. 18.
94. *Крестов Г. А.* Исследование взаимосвязи между термодинамическими характеристиками сольватации и строением растворителей: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1966. 40 с.
95. *Крюков П. А.* Некоторые вопросы исследования горных растворов. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2, с. 456—460.
96. *Кузнецов В. А., Васильев В. И., Оболенский А. А., Щербаев И. П.* Геология и генезис ртутных месторождений Алтае-Саянской области. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
97. *Кушнарев И. П.* Глубины образования эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1969. 150 с.
98. *Левицкий О. Д.* К вопросу о значении коллоидных растворов при рудоотложении. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 309—331.
99. *Летников Ф. А., Кащеева Т. В.* О влиянии генезиса гидротерм на их физико-химические свойства. — В кн.: Эндогенное оруднение Прибайкалья. М.: Наука, 1969, с. 163—164.
100. *Линдгрен В.* Минеральные месторождения. М.; Л.: ОНТИ, 1934, 350 с.
101. *Линдгрен В.* Дифференциация и рудоотложение в области Кордильер в Соединенных Штатах. — В кн.: Геология рудных месторождений западных штатов США. М.: ОНТИ, 1937, с. 168—200.
102. *Малахов А. А.* Опыт систематики эндогенных рудных формаций вольфрама, молибдена, олова, марганца, свинца и цинка, золота, ртути и сурьмы, флюорита, волластонита и адунита. — В кн.: Эндогенные рудные формации Узбекистана. Ташкент: Фан, 1967, т. 2, с. 35—38.
103. *Малинин С. Д.* Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М.: Наука, 1965, с. 40—95.
104. *Масалович А. М.* Возможные причины эволюции кислотности постмагматических растворов на основании экспериментальных данных. — В кн.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М.: Наука, 1970, с. 51—66.
105. *Мацус С.* О происхождении вулканических газов. — В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965, с. 61—67.
106. *Мейер Ч., Хемли Д.* Околорудные изменения вмещающих пород. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир., 1970.
107. Модифицированное состояние воды и других жидкостей/Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Н. Н. Федякин и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 10, с. 2178—2182.
108. *Моисеенко В. Г.* Условия образования золоторудных месторождений юга Дальнего Востока. — В кн.: Генетические типы и закономерности размещения месторождений золота Дальнего Востока. Новосибирск: Наука, 1976, с. 75—81.
109. *Моисеенко В. Г.* Химия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М.: Наука, 1977. 304 с.
110. *Морачевский Ю. В., Пирютко М. М.* О растворимости кремневой кислоты. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1956, № 8, с. 112—115.
111. *Мухин Ю. В.* Процессы уплотнения глинистых осадков. М.: Недра, 1965. 184 с.
112. *Набоко С. И.* Вулканические эксгальции и продукты их реакции. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 303—305. (Тр. лаб. вулканологии; Вып. 16).
113. *Набоко С. И.* Современные гидро-

- термальные процессы и метаморфизм вулканических пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961, вып. 19, с. 12—33.
114. *Набоко С. И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 172 с.
  115. *Набоко С. И.* Условия формирования и особенности современной гидротермальной метасоматической формации Камчатско-Курильской вулканической дуги. — В кн.: Молодые гидротермальные измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1969, с. 3—14.
  116. *Набоко С. И.* Роль наземного вулканизма в процессе рудообразования. — Геология и геофизика, 1970, № 1, с. 22—30.
  117. *Набоко С. И., Пийп Б. И.* Современный метаморфизм вулканических пород в районе Паужетских гидротерм (Камчатка). — Тр. лаб. вулканологии. М.: Изд-во АН СССР, 1961, вып. 19, с. 99—114.
  118. *Найбородин В. И.* Минералогическо-геохимические особенности и некоторые черты генезиса близповерхностного золото-серебряного оруденения (на примере Хаканджинского и Агатовского месторождений Северо-Востока СССР): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ИГЭМ, 1971. 25 с.
  119. *Найбородин В. И., Гончаров В. И.* Температурный режим формирования Агатовского месторождения. — Геология руды месторождений, 1970, № 6, с. 46—51.
  120. *Найбородин В. И., Гончаров В. И.* О температурных условиях двухэтапного формирования золото-серебряного месторождения. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1977, т. 2, с. 41—43.
  121. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 180 с.
  122. *Нарсеев В. А.* Эндогенная зональность золоторудных месторождений Казахстана. Алма-Ата: Изд-во КазИИМС, 1973. 238 с.
  123. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
  124. *Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 338 с.
  125. *Овчинников Л. Н.* Источники рудного вещества эндогенных месторождений и надежность критериев их установления. — В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, с. 100—120.
  126. *Ольшанский Я. И., Иваненко В. В.* Механизм переноса веществ при образовании гидротермальных месторождений сульфидов. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 80 с.
  127. *Ольшанский Я. И., Иваненко В. В., Хромов А. В.* О растворимости сернистого серебра в водных растворах, насыщенных сероводородом. — ДАН СССР, 1959, т. 124, № 2, с. 410—413.
  128. *Ольшанский Я. И., Рафальский Р. П.* О растворимости рудообразующих сульфидов в водных растворах. — ДАН СССР, 1956, т. 108, № 5, с. 882—884.
  129. *О'Нил Т. Ф.* Гидротермальное изменение полевых шпатов при температурах 250—400°C. — В кн.: Вопросы физикохимии в минералогии и петрографии. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 15—27.
  130. *О'Нил Дж. Р., Зильберман М. Л.* Соотношение стабильных изотопов в эпitherмальных месторождениях золото-серебряных руд. — В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 338—358.
  131. *Осилов А. П., Сидоров А. А.* Особенности и перспективы золото-редкометальной формации. — В кн.: Новые данные по геологии Северо-Востока СССР. Магадан, 1973, с. 163—173. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 55).
  132. *Павлов А. Л., Павлова Л. К.* Элементы термодинамики поведения золота в процессе рудообразования. — В кн.: Физика и физикохимия рудообразующих процессов. Новосибирск: Наука, 1971, с. 121—147.
  133. *Парк Ч. Ф., Мак-Дормид Р. А.* Рудные месторождения. М.: Мир, 1966. 546 с.
  134. *Петровская Н. В.* Типоморфизм самородного золота. — В кн.: Тр. Всесоюз. совещ. по типоморфизму минералов. М.: Наука, 1977.
  135. *Петровская Н. В., Бернштейн П. С., Мирчинк С. Г., Андреева М. Г.* Геологическое строение, минералогия и особенности генезиса золоторудных месторождений Балейского

- рудного поля (Восточное Забайкалье). — Тр. ЦНИГРИ, 1961, вып. 45, ч. 2, с. 129.
136. *Петровская Н. В., Сафонов Ю. Г.* Источники рудного вещества эндогенных месторождений золота. — В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, с. 307—320.
  137. *Пищевицкий Б. И.* Эффекты процессов замещения в комплексных соединениях золота и платины: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1969. 10 с.
  138. *Пищевицкий Б. И., Аношин Г. И., Еренбург А. М.* О химических формах золота в морской воде. — ДАН СССР, 1965, т. 162, № 4, с. 1924—1926.
  139. *Пищевицкий Б. И., Белеванцев Б. И.* Гидролиз хлорокомплексов Au (III). — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1969, № 2, вып. 1, с. 76—82.
  140. *Пищевицкий Б. И., Белеванцев В. И., Земсков С. В.* Новые данные по химии соединений золота в растворах. — СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1976, № 4, вып. 2, с. 24—25.
  141. *Пищевицкий Б. И., Еренбург А. М.* Устойчивость некоторых серусодержащих соединений золота (I) в водных растворах. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1979, № 9, вып. 4, с. 83—87.
  142. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
  143. *Плюснина И. И., Малеев М. К., Ефимов Г. А.* Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 9, с. 32—43.
  144. *Проскуряков А. А., Сотников В. И., Коробейников А. Ф.* Физико-химические условия формирования золоторудного месторождения Каульды. — В кн.: Термобарогеохимия и генетическая минералогия. Новосибирск: Наука, 1975, с. 103—110.
  145. *Пурбэ М.* Электродные потенциалы и рН гидратообразования в системах элемент—вода. — В кн.: Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964, т. 3, с. 764—765.
  146. *Раевская И. С., Калинин А. И., Наталенко В. Е.* О стадийности и этапности минералообразования на золото-серебряном месторождении. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР / СВТГУ. Магадан, 1977, вып. 23, с. 149—155.
  147. *Рафальский Р. П.* Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
  148. *Рафальский Р. П., Зарубин А. И.* К вопросу о режиме серы в гидротермальных растворах. — ДАН СССР, 1969, т. 187, № 3, с. 658—668.
  149. *Резников А. А., Муликовский Е. П., Соколов И. Ю.* Методы анализа природных вод. 2-е изд. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 220 с.
  150. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2. 836 с.
  151. *Рудные формации и основные черты металлогении золота Узбекистана.* Ташкент: Фан, 1969. 396 с.
  152. *Рыженко Б. Н.* Физико-химические данные по системе и некоторые приложения к гидротермальному процессу. — Геохимия, 1963, № 5, с. 443—460.
  153. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 220 с.
  154. *Самойлов О. Я.* К теории высаливания из водных растворов. I. Общие вопросы. — ЖСХ, 1966, вып. 7, № 1, с. 15.
  155. *Самойлович А. А.* Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М.: Изд-во ВНИИСИМС, 1969. 70 с.
  156. *Сахарова М. С., Батракова Ю. А., Ряховская С. К.* Изучение кинетики и механизма процесса соосаждения золота и серебра электрохимическими методами: Тез докл. к Всесоюз. совещ. по основным параметрам природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1977, т. 3, с. 78—79.
  157. *Сергеева В. Ф.* Высаливание и высаливание неэлектролитов. — Успехи химии, 1965, № 3, вып. 4, с. 717—733.
  158. *Сидоров А. А.* Золото-серебряное оруденение Центральной Чукотки. М.: Наука, 1966. 146 с.
  159. *Сидоров А. А.* Золото-серебряная формация окраинных вулканогенных поясов Северо-Востока Азии: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Магадан: СВКНИИ, 1973. 300 с.
  160. *Сидоров А. А., Гончаров В. И., Найборodin В. И., Еремин Р. А.* Особен-

- ности вертикальной зональности золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР. — ДАН СССР, 1973, т. 209, № 2, с. 440—444.
161. Сидоров А. А., Гончаров В. И., Шаповалов В. С. Декрепометрическая съемка, как способ выявления скрытых жильных тел в рудных поясах районов. Материалы IV регион. совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов, 1973, с. 261—262.
162. Сидоров А. А., Гончаров В. И. Вулканогенные палеогидротермы и рудообразование (на примере Охотско-Чукотского вулканогенного пояса). — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1977, т. 2, с. 137—141.
163. Сидоров А. А., Гончаров В. И. О месторождениях с прогрессирующим развитием гидротермального процесса. — Колыма, 1979, № 4, с. 35—38.
164. Сидоров А. А., Гончаров В. И. О прогрессивном развитии гидротермального рудообразования (на примере месторождений Востока СССР). — Геология руд. месторождений, 1979, т. 24, № 3, с. 19—26.
165. Сидоров А. А., Гончаров В. И. Условия рудообразования в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2, с. 194—200.
166. Сидоров А. А., Найборodin В. И., Еремин Р. А., Гончаров В. И. К вопросу о формировании Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. — В кн.: Проблемы образования рудных столбов. Новосибирск: Наука, 1972, с. 70—75.
167. Сидоров А. А., Найборodin В. И. О типах золото-серебряных месторождений в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе. — ДАН СССР, 1969, т. 181, № 1, с. 168—191.
168. Сидоров А. А., Найборodin В. И., Гончаров В. И. Особенности генезиса вулканогенных месторождений. — В кн.: Геолого-геохимические особенности месторождений полезных ископаемых на Северо-Востоке СССР. Магадан, 1976, с. 42—57. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 69).
169. Сидоров А. А., Умитаев Р. Б. Перивулканические зоны вулканических поясов в северо-западном обрамлении Тихого океана и их металлогения. — В кн.: Металлогения рудных поясов и Тихого океана. М.: Наука, 1979, с. 36—37.
170. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1965. 685 с.
171. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1976. 688 с.
172. Смирнов В. И. На пятом симпозиуме Международной ассоциации по генезису рудных месторождений. — Геология руд. месторождений, 1979, № 2, с. 3—18.
173. Смирнов В. И., Дзоценидзе Г. С., Котляр В. И. Рудоносность вулканогенных формаций и вулканогенные месторождения. — В кн.: Эволюция вулканизма в истории Земли. М.: Недра, 1974, с. 29—33.
174. Смирнов Я. Б., Сугробов В. М., Сугрובה Н. Г., Тепловой поток, гидротермальная активность развития глубинных зон областей кайнозойского вулканизма. — В кн.: Геодинамика, магмообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974, с. 175—196.
175. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М.: Недра 1965. 150 с.
176. Справочник по растворимости солевых систем. М.: Госхимиздат, 1953. Т. 1. 671 с.
177. Стырикович М. А., Хайбуллин И. Х. Диаграммы фазовых равновесий  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ . — ДАН СССР, 1956, т. 109, с. 952—956.
178. Существенно серебряное месторождение золото-аргентитового типа/ В. Г. Брестовская, В. И. Гончаров, Р. А. Еремин и др. — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Магадан: СВГУ, 1974, вып. 21, с. 95—100.
179. Таусон Л. В. Гранитоидные магмы как источники рудного вещества эндогенных месторождений. — В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, с. 43—57.
180. Температуры формирования золото-серебряных рудопроявлений Чукотки/ В. И. Гончаров, А. А. Сидоров, Р. А. Еремин и др. — В кн.: Материалы Всесоюз. совещ. по термобарогеохимии. Уфа, 1976, с. 25—27.
181. Тернор Ф. Сравнительная характеристика главных рудных месторождений Центральной Боливии. — В кн.: Проблемы эндогенных место-

- рождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1964, вып. 2, с. 197—323.
182. *Тильман С. М.* Типы мезозоид Севера Тихоокеанского кольца. — В кн.: Тр. Междунар. Геол. конгр. 23 сес. М.: Наука, 1968, с. 26—31.
  183. *Тильман С. М., Бялобжеский С. Г., Чехов А. Д., Красный Л. Д.* Особенности формирования континентальной коры на Северо-Востоке СССР, — *Геотектоника*, 1975, № 6, с. 15—29.
  184. *Томсон И. П., Полякова О. П., Кочнева Н. Г.* Мегасвод восточного Забайкалья и связь с ним нижнемелового «эпitherмального» оруденения. — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974, с. 92—101.
  185. *П. Тулмин III, С. П. Кларк, мл.* Температурные условия рудообразования. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 367—389.
  186. *Тюрин Н. Г.* Растворимость рудообразующих минералов. — В кн.: Тр. VIII совещ. по эксперимент. и тектон. минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 201—205.
  187. *Тюрин Н. Г.* Растворимость золота в сульфидных растворах и его поведение в гидротермальном процессе. — В кн.: Минералогия и геохимия золота: Тез. докл. симпози. Владивосток, 1974, ч. 2, с. 103—105.
  188. *Тюрин Н. Г., Каковский И. А.* Исследование поведения золота и серебра в тиосульфатных растворах при повышенных температурах и давлениях. — В кн.: Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и благородных металлов. М.: 1960, с. 123—130. (Тр. ЦНИГРИ. Цвет. мет.: Вып. 4).
  189. *Тюрин Н. Г., Каковский И. А.* Об особенностях миграции некоторых металлов в земной коре. — Изв. вузов. Цвет. мет., 1962, № 1, с. 38—64.
  190. *Тюрин Н. Г., Холманских Ю. Б., Каковский И. А.* Лабораторный автоматический прибор для исследования кинетики гидротермальных процессов. — Изв. вузов. Цвет. мет., 1958, № 5, с. 69—72.
  191. *Уайт Д. Е.* Термальные источники и эпitherмальные рудные месторождения. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 28—32.
  192. *Уайт Д. Е.* Месторождения ртути и цветных металлов, связанные с термальными источниками. — В кн.: Геохимия гидротермальных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 479—529.
  193. *Уайт Д. Е., Уоринг Г. А.* Вулканические эманации. — В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965, с. 9—43.
  194. *Усов М. А.* Краткий курс рудных месторождений. Томск, 1933. 200 с.
  195. *Фатьянов И. И., Мельникова Л. В.* Температурные особенности растрескивания кварцев некоторых золоторудных месторождений и рудопроявлений Дальнего Востока. — В кн.: Вопросы геологии и океанологии советского сектора Тихоокеанского подвижного пояса. Владивосток, 1968, с. 234—241.
  196. *Федотов С. А.* О механизме глубинной магматической деятельности под вулканами островных дуг и сходных с ними структур. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 5, с. 25—38.
  197. *Ферман А. Е.* К геохимии золота. — ДАН СССР, Сер. А, 8, 1931, с. 428—431.
  198. *Фирсов Л. В.* Золото-кварцевая формация Яно-Колымского пояса: Автореф. дис ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1974. 48 с.
  199. *Фишер Р.* Несмесимость расплавов, содержащих окислы тяжелых металлов, силикаты и фосфаты и значение несмесимости для геохимии и учения о рудных месторождениях. — В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 411—458.
  200. *Фрейзе Ф.* Перенос золота подземными органическими растворами. — В кн.: Рудные месторождения. М.; Л.: Госгеолтехиздат, 1933, с. 46—54.
  201. *Хитаров Н. И.* Четырехсотградусная изотерма системы  $H_2O-CO_2$  в пределах давления до 4000 кг/см<sup>2</sup>. — *Геохимия*, 1956, № 1, с. 62—66.
  202. *Хитаров Н. И.* Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия с горными породами при повышенных температурах и давлениях. — *Геохимия*, 1967, № 6.
  203. *Хитаров Д. Н.* Некоторые методические вопросы определения химического состава газово-жидких включений в минералах с помощью водяных вытяжек. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2, с. 76—77.

204. Хитаров Н. И., Пугин В. А. Проблема происхождения базальтовых магм (в свете экспериментальных данных). — В кн.: Геодинамика, магнообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974, 259—272.
205. Холланд Г. Д. Жильные минералы в гидротермальных месторождениях. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 325—366.
206. Шаповалов В. Н. Состав и температурные условия формирования золотосных минеральных ассоциаций субвулканических рудопоявлений (Западная Чукотка). — В кн.: Геолого-геохимические особенности месторождений полезных ископаемых на Северо-Востоке СССР. Магадан, 1976, с. 67—73. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 69).
207. Шаповалов В. Н., Шавкунов Б. В. Температурные условия формирования золотосных проявлений баньского рудного узла на Западной Чукотке. — В кн.: Тез. докл. IV регион. совещ. по термобарогеохимии процессов минералообразования. Ростов: Изд-во РГУ 1973, с. 48—49.
208. Шеньо М. Вулканические газы Этны (Сицилия). — В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1975, с. 58—60.
209. Шер С. Д. Металлогения золота. М.: Недра, 1972. 295 с.
210. Шер С. Д. Металлогения золота. М.: Недра, 1974. 257 с.
211. Шило Н. А. Актуальные проблемы геологии коренных месторождений золота. — В кн.: Актуальные проблемы геологии золота на Северо-Востоке СССР. Магадан, 1972, с. 5—16. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 44).
212. Шило Н. А. Золоторудные месторождения метаморфогенной, плутоногенной и вулканической формаций. — В кн.: Геолого-геохимические особенности месторождений полезных ископаемых на Северо-Востоке СССР. Магадан, 1976, с. 3—41. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 69).
213. Шило Н. А., Сидоров А. А. Главнейшие черты золотого и золото-серебряного оруденения Восточно-Азиатских вулканогенных поясов. — В кн.: Проблемы металлогении Советского Дальнего Востока. М.: Наука, 1967, с. 80—82.
214. Шило Н. А., Сидоров А. А. Проблемы геологии эндогенных месторождений золота Северо-Востока СССР. — В кн.: Проблемы науки на Северо-Востоке СССР. Магадан, 1967, с. 96—105. (Тр. СВКНИИ ДВНЦ АН СССР; Вып. 55).
215. Шило Н. А., Сидоров А. А., Гончаров В. И. Условия образования рудных месторождений вулканических поясов. — Геология руд месторождений, 1978, т. 20, № 6, с. 1—12.
216. Шило Н. А., Гончаров В. И., Сидоров А. А., Козлов В. К. Особенности поведения золота в хлоридных растворах в стандартных условиях. — В кн.: Минералогия и геохимия рудных месторождений Северо-Востока СССР. Магадан, 1978, с. 44—54.
217. Шило Н. А., Гончаров В. И., Козлов В. К. Золото и серебро в вулканогенных гидротермах. — В кн.: Матер. XIV Тихоокеан. науч. конгр. М.: ВИНТИ, 1979, с. 55—57.
218. Шило Н. А., Гончаров В. И., Сидоров А. А. Зональность гидротермального рудообразования и термобарогеохимические критерии поисков скрытого оруденения в вулканогенных поясах. — В кн.: Методы геохимических поисков. Острава (ЧССР), 1979, с. 95—98.
219. Шило Н. А., Гончаров В. И., Сидоров А. А. Физико-химическая зональность гидротермальных рудообразующих систем краевых вулканогенных поясов. — В кн.: Матер. XIV Тихоокеан. науч. конгр. М.: ВИНТИ, 1979, с. 57—59.
220. Шило Н. А., Гончаров В. И., Сидоров А. А. Генетические типы и зональность размещения золотого и серебряного оруденения в пределах краевых вулканогенных поясов и сопряженных с ними структур. — В кн.: Вулканизм и вулканоструктуры. Тбилиси: Мецниереба, 1980, с. 21—23.
221. Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 501 с.
222. Щеглов А. Д. Основы металлогенического анализа. М.: Недра, 1976. 295 с.
223. Щеглов А. Д. Источники рудного вещества в области тектоно-магматической активизации. — В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, с. 58—65.
224. Щербина В. В. О геохимическом значении количественного отноше-

- ния AuAg. — Геохимия, 1956, № 3, с. 54—61.
225. Шербина В. В. Различия геохимических процессов, протекающих с участием калия и натрия. — Геохимия, 1963, № 3, с. 229—236.
226. Шербина В. В. Существуют ли тиосульфатные комплексы в гидротермальных растворах. — Геология руд месторождений, 1964, № 3, с. 110—115.
227. Шербаков Ю. Г. Распределение и условия концентраций золота в рудных провинциях. М.: Наука, 1967. 268 с.
228. Эллис А. Дж. Химия некоторых исследованных гидротермальных систем. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 389—427.
229. Ярмоленко А. С. Структурно-генетическая связь оруденения с корнями синийского палеовулкана. — В кн.: Палеовулканология и проблема вулканогенных формаций. Алма-Ата, 1963, с. 186—190. (Тр. лаб. палеовулканологии Каз. НИИ минер. сырья).
230. Ястремская П. С., Самойлов О. Я. Стабилизация структур водных растворов молекулами неэлектролита и диэлектрическая проницаемость. — ЖСХ, 1963, № 4, с. 844—848.
231. Akatsuka Kyûbe. Notes on the ore deposits of the Nakase mine, Hyôgo Prefecture, Japan. — J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. C 3, 1961, N 3/4, p. 425—455.
232. Akatsuka Kyûbê. On mineralization appeared on the Nakase mine, Hyôgo Prefecture, Japan. — J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. C 4, 1961, N 1, p. 1—34.
233. Barnes H. L., Ernst W. G. Ideality and ionization of hydrothermal fluids. The system  $MgO - H_2O - NaOH$ . — Amer. J. Sci., 1963, vol. 261, p. 129—150.
234. Barnes H. L. Environmental limitations to mechanisms of ore transport. — In: Symp. problems postmagmatic ore deposition. Pr., 1965, vol. 11, p. 129—150.
235. Bemmelen R. W. van. The geology of Indonesia. Vol. 2. Economic geology. Hauge, 1949.
236. Bjerrum N. The stability of the complex of gold in solution. — Bull. Soc. chim. belg., 1948, vol. 57, p. 432—495.
237. Buddington A. F. High-temperature mineral associations at shallow depths. — Econ. Geol., 1935, vol. 30, p. 205—222.
238. Callow K. J. The geology of the thanksgiving mine, Baguio District, Mountain Province, Phillipines. — Econ. Geol., 1967, vol. 62, N 4, p. 472—481.
239. Callow K. J., Worley B. W. jr. The occurrence of telluride minerals at the acupan gold mine, Mountain Province, Phillipines. — Econ. Geol., 1965, vol. 69, N 2, p. 251—268.
240. Choppin G. R., Buijs K. Near-infrared studies of the structure of water. II. Ionic solutions. — J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, N 8, p. 2042.
241. Cloke P. L., Kelly W. C. Solubility of gold under inorganic supergene conditions. — Econ. Geol., 1964, vol. 59, N 2, p. 259—270.
242. Denholm L. S. Structural and economic aspects of the Yatukoula caldera, Fiji. — Bull. vulcanol., 1966, vol. 29.
243. Denholm L. S. Geological exploration for gold in the Tavua basin, Viti Levu, Fiji. N. Z. — J. Geol. and Geophys., 1967, vol. 10, N 5.
244. Denholm L. S. Lode structures and ore shoots at Yatukoula, Fiji. — Proc. Australas. Inst. Mining and Met., 1967, N 222.
245. Dobrovolski J., Oglaza Z. Zastowanie izotopu  $Ag^{110}$  do badania rapuszcza-chosci srebra metalicznego i chloru srebra w roztworach wodnych siaroczanu cynku. — Nukleonika, 1963, t. 8, N 1, s. 79—81.
246. Dow D. B., Plane M. D. The geology of the Kainantu Goldfields. — Rept. Commonw. Austral. Dep. Nat. Develop. Bur. Miner. Resour., Geol. and Geophys., 1965, N 79.
247. Foge J. K., Benson S. W., Cope-land Ch. S. The dielectric constant of supercritical steam. — J. Chem. Phys., 1954, vol. 22, N 2, p. 209.
248. Frank E. U. Überkritisches Wasser als elektrolitisches Lösungsmittel. — Angew. Chem., 1973, N 10, 1—61, p. 309.
249. Callagher D. Albite and gold. — Econ. Geol., 1940, vol. 35, p. 698—736.
250. Gianella V. P. Period of mineralization of Comstock Lode Nevada. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1959, vol. 70, N 12, pt 2.
251. Henley R. Solubility of gold in hydrothermal chloride solutions. — Chem. Geol., 1973, vol. 11, N 2.
252. Helgeson H. A chemical and thermodynamical model of ore deposition in hydrothermal system. — Miner.

- Soc. Amer. Spec. Pap., 1970, vol. 3, p. 155—186.
253. *Krauskopf K. B.* The solubility of gold. — Econ. Geol., 1951, vol. 46, N 8, p. 858—870.
  254. *Kennedi G. C.* A portion of the system silica-water. — Econ. Geol., 1950, vol. 45, N 7.
  255. *Matsuo S.* On the origin of volcanic gases. — J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1960, vol. 8, N 2.
  256. *Monko H.* Mineralspectren (Aufgenommen mit dem Jenaer Spektrometer UR-102, 5.25). Berlin: Acad. Verl., 1962.
  257. *Nash J. T., Cunningham jr.* Fluid inclusion studies of the feldspar and gold deposits. Jamestown District, Colorado. — Econ. Geol., 1973, N 8.
  258. *Loughlin G. F., Behre C. H. jr.* Leadville mining district, Lake County. — Miner. Res. Colorado, Denver, 1947.
  259. *Loughlin G. F., Koschmann A. H.* Geology and ore deposits of the Cripple Creek, Colorado. — Colo. Sci. Soc. Proc., 1935, vol. 13, N 6.
  260. *Ogrysto S. P.* Hydrothermal experiments with gold. — Econ. Geol., 1935, vol. 30, p. 400—424.
  261. *Quist A. S., Marshall W. C.* Estimation of the dielectric constant of water to 800° — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, N 9, p. 3165.
  262. *Rabenau A., Rau H.* Hydrothermale Züchtung von Goldkristallen. — Naturwissenschaften, 1968, Jg. 55, H. 7, S. 336—339.
  263. *Radtke A. S., Scheiner B. J.* Studies of hydrothermal gold deposition. Carlin gold deposit, Nevada: the role of carbonaceous materials in gold deposition. — Econ. Geol., 1970, vol. 65, N 2.
  264. *Seward T. M.* Thio complex of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37, N 3, p. 379—399.
  265. *Seward T. M.* The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C. — Geochim. et cosmochim. acta, 1976, vol. 40, N 11, p. 1329—1341.
  266. *Shilo N. A., Sidorov A. A., Goncharov V. I., Naiborodin V. I.* The temperature conditions and depth of formation of gold ore deposits. Tokyo: IMA—IAGOD, 1971.
  267. *Shilo N. A., Sidorov A. A., Goncharov V. I., Naiborodin V. I.* The development of the classification of gold ore deposits on the base of explorations of gassy-fluid inclusions. Tokyo: IMA-IAGOD, 1971.
  268. *Sims P. K., Barton P. B. jr.* Hypogene zoning and ore genesis. Central City district, Colorado. — Geol. Soc. Amer. *Buddington Vol.*, 1962, p. 373—395.
  269. *Sillen L. G.* Stability constant of metal-ion complexes. L.: Burlington House, Spec. Publ. N 17, 1964.
  270. *Smith F. J.* The alkali sulphide theory of gold deposition. — Econ. Geol., 1943, vol. 7, p. 561—590.
  271. *Smith F. C.* Review of physico-chemical data the state of supercritical fluids. — Econ. Geol., 1963, vol. 48.
  272. *Stillwell F. L.* Occurrence of tellurides at Vatukoula. — Proc. Australas. Inst. Mining and Met., 1949, N 154/155.
  273. *Stillwell F. L.* Reflections on the gold occurrence at Bendigo. — Proc. Australas. Inst. Mining and Met., 1961, N 198.
  274. *Stringham B.* Relationships of ore to porphyry in the Basin and Range province. — Econ. Geol., 1958, vol. 53, p. 806—822.
  275. *Thompson G. A.* Geology of the Virginia City quadrangle, Nevada. — US Geol. Surv. Bull., 1956, N 1042-C.
  276. *Treadwell W. D., Schaufelberger F.* Zur Kenntnis der Löslichkeit aus Quecksilbersulfids. — Helv. chim. acta, 1946, Bd. 29.
  277. *Tödheide K.* Wäringe Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, H. 70, N 9/10, S. 1022.
  278. *Turekian K. K., Wedepohl K. H.* Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1961, vol. 72, p. 175—198.
  279. *Weissberg B. G.* Solubility of gold in hydrothermal alkaline sulphide solutions. — Econ. Geol., 1970, N 5, p. 551—556.
  280. *Weisbrod A., Roty B., Touret J.* Les inclusions fluides en géochimie pétrologie: tendances actuelles. — Bull. Soc. frans. minér. et cristallogr., 1976, vol. 99, N 2/3, p. 140—152.
  281. *Wilyams G. I.* — Econ. Geol. New Zealand, 1965.
  282. *Wyart J., Sabatier G.* — Bull. Soc. frans. minér. et cristallogr., 1956, vol. 79, p. 444—448.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Глава I. Золото-сереброрудные формации Охотско-Чукотского вулкано- генного пояса и зон его внешнего обрамления . . . . .	5
§ 1. Закономерности размещения золотого и серебряного оруденения . . . . .	6
§ 2. Парагенетические минеральные ассоциации главнейших типов золото- и сереброрудных месторождений и последовательность их образования . . . . .	7
Глава II. Термобарогеохимия золотого и серебряного оруденения . . . . .	21
§ 1. Методика исследований . . . . .	21
§ 2. Агрегатное состояние гидротермальных растворов по включениям в мине- ралах . . . . .	26
§ 3. Золото-серебросодержащие рудные формации . . . . .	29
§ 4. Золотосодержащие рудные формации . . . . .	74
Глава III. О состоянии золота и серебра в гидротермальных рас- творах по данным экспериментальных исследований . . . . .	79
§ 1. Методика исследований . . . . .	81
§ 2. Особенности поведения золота в хлоридных растворах . . . . .	83
§ 3. <sup>137</sup> Содержание данные о состоянии золота в серусодержащих хлоридных растворах . . . . .	90
§ 4. Особенности поведения серебра в хлоридных растворах . . . . .	97
§ 5. Выводы по результатам экспериментального исследования особенностей комплексообразования золота и серебра . . . . .	105
Глава IV. Геологические и физико-химические особенности рудооб- разования . . . . .	108
§ 1. Генетические типы оруденения: вулканогенные, вулканогенно-плутоноген- ные и плутоногенные месторождения . . . . .	108
§ 2. Температурный режим минералообразования на месторождениях и магма- тическая деятельность . . . . .	112
§ 3. Режим давлений и глубины формирования золотого и серебряного ору- денения . . . . .	130
§ 4. Гидротермальные растворы и минералообразование . . . . .	134
§ 5. Влияние физико-химических факторов на золото-серебряные отношения в рудах . . . . .	156
§ 6. Об источниках золота и серебра месторождений Охотско-Чукотского вул- каногенного пояса . . . . .	160
Глава V. Систематика золото- и сереброрудных месторождений и осо- бенности их развития в геологической истории . . . . .	163
§ 1. Систематика золото- и сереброрудных месторождений краевых вулкано- генных поясов и зон их внешнего обрамления на основе данных термо- барогеохимии . . . . .	163
§ 2. Сравнительный анализ условий формирования золото-сереброрудных месторождений в различные эпохи рудообразования . . . . .	174
Глава VI. Возможности использования данных термобарогеохимии при поисках и прогнозной оценке оруденения . . . . .	179
§ 1. Физико-химическая зональность термогидроколонны и особенности распре- деления оруденения по глубине на вулканогенных и вулканогенно- плутоногенных месторождениях . . . . .	179
§ 2. О внешних признаках физико-химического состояния палеорудообразую- щих систем . . . . .	188
§ 3. Опыт пользования декрептометрии в вулканогенных районах . . . . .	191
Заключение . . . . .	195
Литература . . . . .	203

**Владислав Иванович Гончаров**

**ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ  
РУДООБРАЗОВАНИЕ  
В КРАЕВЫХ  
ВУЛКАНОГЕННЫХ  
ПОЯСАХ**

*Утверждено к печати  
Северо-Восточным комплексным  
научно-исследовательским институтом  
Дальневосточного научного центра  
Академии наук СССР*

Редактор издательства *А.М. Гладкова*  
Художник *А.М. Драговой*  
Художественный редактор *С.А. Литвак*  
Технические редакторы *А.Л. Шелудченко,*  
*О.В. Аредова*  
Корректор *Т.И. Шеполова*

ИБ № 27367

Подписано к печати 05.09.83. Т — 16461  
Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Гарнитура литературная (фотонабор)  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,5 + 0,2 вкл.  
Усл. кр-отт, 13,8. Уч.-изд. л. 16,5  
Тираж 700 экз. Тип. зак. 315  
Цена 2р. 50 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,  
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

2 р. 50 к.

4032