

УДК 553.4 : 550.81 (479.25)

Г. М. СУЩЕВСКАЯ, С. С. ГРИГОРЯН, С. Н. КНЯЗЕВА, С. В. КОЗЕРЕНКО

## ГАЗОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Известно, что концентрация и, особенно соотношения газовых компонентов растворенных в гидротермальных растворах, играют большую роль для пояснения генетических вопросов рудообразующих растворов.

В работе методом газовой хроматографии изучался газовый состав гидротермальных растворов Зодского золоторудного месторождения. Среди измеренных газовых компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) постоянно преобладает углекислота. По данным кварца различных стадий четко прослеживается закономерное увеличение концентрации углекислоты в продуктивной этап рудообразования. В дорудный и пострудный этап минерализации, концентрация  $\text{CO}_2$  значительно ниже.

Хорошо известно, как из анализа состава газовой-жидких включений в минералах гидротермального генезиса, так и из данных по термальным водам и вулканическим эксгаляциям, что газовые компоненты и, в первую очередь, углекислота играют важную роль в составе гидротермальных растворов. Соотношение растворенных газовых компонентов, особенно различных форм углерода ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}$ ), отражает и регулирует окислительно-восстановительный потенциал—важнейший параметр гидротермальных растворов. Поэтому, вполне очевидна необходимость количественной оценки состава газовых компонентов минералообразующих растворов. В настоящее время информацию о газовом составе гидротерм мы можем получить исходя из анализа газовой составляющей газовой-жидких включений в минералах. Согласно проведенным ранее исследованиям по включениям в минералах, а также на основании данных по составу современных гидротерм установлено, что кроме углекислоты для гидротермальных растворов характерны метан, окись углерода, водород, азот, реже сернистые газы, углеводороды. Современные аналитические методы позволяют определить эти газы с достаточно высокой чувствительностью. Наиболее распространенным, удобным и надежным является метод газовой хроматографии. В работах О. Ф. Мирновой [7] и В. В. Малахова [5] были предложены методические разработки, позволяющие применить этот метод к анализу состава газовой-жидких включений в минералах. Этими же исследователями были разработаны конструкции ввода газов, извлеченных из включений, в хроматограф.

В настоящей статье приводятся результаты хроматографического анализа газового состава включений в кварцах Зодского золоторудного месторождения Севано-Амасийской структурно-металлогенической зо-

ны. Эта работа является продолжением минералотермометрического исследования месторождения, данные по которому публикуются [3].

Геолого-минералогические данные по месторождению можно найти в работе [1], поэтому здесь мы ограничимся его очень краткой характеристикой. Месторождение относится к золото—сульфидно-теллуровой формации. Выделяются следующие минеральные парагенезисы:

1. Дорудная кварцевая (иногда с магнетитом и пиритом).
2. Кварц—пирит-арсенопиритовая.
3. Полиметаллическая (кварц, карбонат, сфалерит, блеклая руда, галенит).
4. Золото-теллуровая (теллурувисмутит, алтант, теллуриды золота и серебра, самородное золото).
5. Кварц—кальцит-антимонитовая.
6. Пострудная кварц-кальцитовая.

*Методика исследования.* Измерения проводились на хроматографе марки ЛХМ—8Д—П, с использованием модифицированного варианта ввода газа в хроматограф типа, описанного в работе [5]. Подготовку проб к анализу вели следующим образом. Навеску чисто отобранного под бинолупой минерала фракции 0,25—0,5 мм обрабатывали соляной кислотой (1:1) при кипячении для удаления следов возможно присутствующих карбонатов, пропущенных при отборке. Далее проба отмывалась водой, просушивалась при 105°C. Навеску весом 1,0 г помещали в кварцевую трубку, которую соединяли с измерительной аппаратурой, после чего всю систему продували газом-носителем—гелием.

Первоначальный нагрев пробы проводили при ~150°C, система была открыта, так что газ, выделившийся при вскрытии вторичных включений, удалялся. Первичные и первично-вторичные включения вскрывали при нагреве в печи до 500°C, что на 50—70° выше температур гомогенизации первичных включений в наиболее высокотемпературном кварце. Выбор режима вскрытия проводили по одной из проб кварца месторождения (242).

В связи с тем, что измеренные количества воды в ряде проб оказались очень низкими, была проведена серия измерений с повышением температуры вскрытия до 600°C. Предполагалось, что при очень малом размере включений, какие характерны для изучаемого материала, перегрев на 50—70° по сравнению с температурой гомогенизации газожидких включений может быть недостаточен для растрескивания зерен кварца и вскрытия всех включений. Это следует и из кривых дескриптации исследуемых препаратов кварца, на которых максимум растрескивания регистрируется при температуре 500°C, а конец растрескивания при температуре 550—600°C [3]. Полученные для 600°C данные (таблица 1) оказались существенно выше по содержаниям H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> результатов полученных при 500°C. Разница в измеряемых величинах в ряде случаев составляет два порядка, при этом особенно возрастают количества выделившейся углекислоты. Столь резкое увеличение содержаний вряд ли можно объяснить до вскрытием включений. Даже если бы проис-

ходило недовскрытие половины всего количества включений, то следовало бы ожидать возрастание содержаний воды и углекислоты в 2—3 раза, а не на два порядка. Видимо, причина состоит в термическом преобразовании и разрушении органического вещества, присутствие которого в количестве от 0,01 до 0,1 вес % постоянно отмечается в рудных телах исследуемого месторождения [2]

Таблица 1

Зависимость выхода  $H_2O$  и  $CO_2$  от температуры вскрытия включений в кварце (мг/100 г кварца)

№ № обр.	$H_2O$	$CO_2$
Т 500 °С		
138	23,08	1,13
153а	9,35	3,95
159	6,87	0,18
233	15,77	0,75
241	27,30	0,90
266	9,60	0,72
Т 600 °С		
138	31,20	272,30
153а	24,20	151,97
159	72,73	455,36
233	116,00	27,40
241	20,70	154,70
266	62,40	6,59

Вопрос о количественной оценке роли органического вещества в формировании золоторудного, да и вообще гидротермальных месторождений, к сожалению, очень слабо изучен. В связи с трудностью учета вклада количеств воды и углекислоты, образующихся за счет разложения органического вещества в общую сумму содержаний этих компонентов, регистрируемую в анализе, мы сочли более правильным привести данные, полученные при температуре вскрытия 500°С, т. е. при той температуре, при которой еще не происходит разложение органического вещества. Но необходимо иметь в виду, что установленные концентрации и соотношение газовых компонентов, возможно, несколько отличаются от реально существовавших.

очевидно, в сторону завышения, что, как уже говорилось выше, связано с недовскрытием включений при этой температуре. Анализ цифрового материала, полученного при температуре 500°С и 600°С показывает, что характер основных закономерностей при этом сохраняется.

Рассмотрим данные таблицы 2, в которой полученные результаты пересчитаны на гомогенный раствор включений.

Среди измеренных газовых компонентов в растворах включений постоянно преобладает углекислота, что, как известно и из других работ, характерно практически для всех гидротермальных месторождений. Из других газов постоянно присутствуют метан, окись углерода. Во многих пробах установлены азот и водород. Если рассмотреть данные по кварцу различных стадий, то четко прослеживается закономерное увеличение концентрации углекислоты в продуктивный этап рудообразования в кварцах из ассоциаций полиметаллической и золототеллуровой (рис. 1). В дорудный и пострудный этапы концентрации  $CO_2$  значительно ниже и составляют в среднем 77,2 и 59,4 г/л. В поведении  $CH_4$ ,  $CO$  и  $H_2$  такой четкой закономерности не наблюдается. Азот фиксируется в дорудный и пострудный этапы. Отметим также, что концентрации  $CO$  и  $H_2$  значитель-

но превышают значения предельных равновесных концентраций, рассчитанных для оловоносных гидротермальных растворов при  $T$  300°C в работе [8]. Можно полагать, что для растворов, формировавших основные минеральные ассоциации исследуемого месторождения, равновесные концентрации  $CO_2$  и  $H_2$  близки или, во всяком случае, того же порядка, что и для оловоносных растворов.

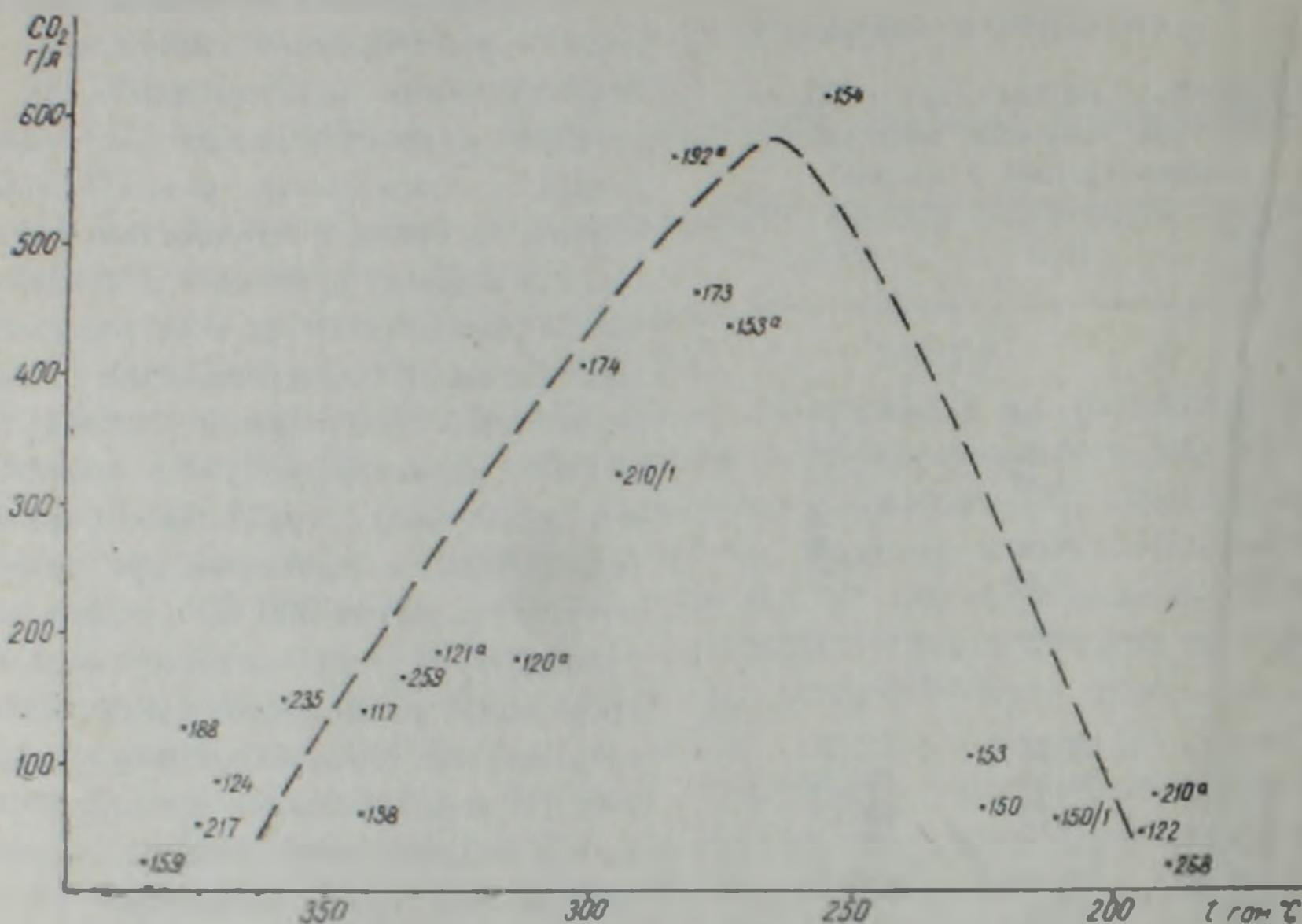


Рис. 1. Поведение  $CO_2$  в газовой-жидких растворах в зависимости от температуры вскрытия.

Небезынтересно сравнить полученные нами результаты по составам газовой фазы газовой-жидких включений с имеющимися в литературе для золоторудных месторождений. Трудность подобного сравнения состоит в двух моментах. С одной стороны среди опубликованных результатов нет данных для месторождений, аналогичных или хотя бы близких по минеральному составу к изучаемому нами, а с другой — для большинства опубликованных данных по золоторудным месторождениям не указаны методические подробности проведения анализа, а это, как известно, не дает возможности оценить уровень достоверности полученных результатов. Представляется, что имеет смысл привести сравнение наших результатов с результатами, опубликованными в сводной работе В. Г. Моисеенко [6], которые получены в Геологическом институте ДВНЦ с использованием того же, что и у нас, варианта методики вскрытия [5]. Можно также привлечь данные Б. О. Манучарянца и Э. А. Марковой [4] и Л. Г. Пальмовой с соавторами [9], которые также использовали метод термического вскрытия включений, но несколько иной вариант ввода газа в хроматограф.

## Концентрация газовых компонентов в растворах включений

Ассоциация	Номер обр.	H <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub>		CO		CH <sub>4</sub>		H <sub>2</sub>		N <sub>2</sub>	
		мг/100 г	вес %	мг/100 г	г/л	мг/100 г	г/л	мг/100 г	г/л	мг/100 г	г/л	мг/100 г	г/л
Дорудная кварцевая	124	17,06	0,017	1,43	84,12	0,10	5,88	0,06	3,53	не опр.	—	не опр.	—
	188	3,0	0,003	0,35	116,7	сл.	—	сл.	—	"	—	"	—
	217	13,52	0,014	0,8	57,14	0,06	4,0	сл.	—	"	—	"	—
	235	27,65	0,028	4,5	160,7	0,48	17,14	0,18	6,43	"	—	"	—
	159	6,87	0,007	0,18	25,7	—	—	0,07	9,71	"	—	"	—
Пирит-арсенопиритовая	136	23,08	0,023	1,13	49,13	сл.	—	сл.	—	0,03	1,22	"	—
	117	20,42	0,021	2,80	133,3	0,6	0,57	0,05	2,14	0,06	2,7	сл.	—
	259	17,14	0,017	2,83	166,6	0,21	12,3	0,10	5,0	—	—	"	—
	120а	24,3	0,024	4,2	175,0	сл.	—	0,1	4,17	0,03	1,2	"	—
	121а	19,1	0,019	3,20	168,4	0,07	3,79	0,06	3,30	0,04	2,1	"	—
Полиметаллическая и золото—теллуровая	210/1	6,25	0,006	1,23	205,0	не опр.	—	не опр.	—	не опр.	—	не опр.	—
	153а	9,35	0,009	3,95	438,9	0,22	21,4	0,02	2,2	0,1	10,0	сл.	—
	154	14,2	0,014	8,40	600,0	0,22	24,4	0,02	1,4	0,095	10,5	"	—
	192а	8,72	0,009	5,00	555,6	0,22	24,4	0,02	2,2	0,1	10,0	"	—
	173	18,50	0,019	8,5	447,4	0,05	2,5	0,02	1,0	не опр.	—	0,09	4,7
	174	10,92	0,011	4,45	404,6	0,56	43,8	0,02	2,0	"	—	не опр.	—
Кварц-кальцит антимонитовая	153	3,32	0,003	0,32	106,67	0,26	86,67	0,005	1,9	0,08	25,0	"	—
	150	5,37	0,005	0,53	98,14	0,19	38,0	0,005	1,0	0,6	120,0	"	—
	150/1	1,27	0,001	0,001	76,90	0,52	20,0	0,005	0,4	0,6	600,0	"	—
	210а	13,32	0,013	0,013	4,54	0,56	43,8	—	—	не опр.	—	"	—
Кварц-карбонатная	268	20,0	0,020	0,34	16,2	не опр.	—	1,01	5,0	1,60	130,0	"	—
	241	27,3	0,027	0,90	33,3	0,07	2,44	0,02	0,85	0,06	2,2	0,07	2,44
	267	28,0	0,028	0,99	35,4	0,07	2,44	0,02	0,85	0,06	2,2	0,07	2,44
	266/1	24,0	0,024	1,50	62,5	0,06	2,50	0,05	2,0	0,19	7,8	0,18	7,63
	266/1	24,0	0,024	1,50	62,5	0,06	2,50	0,05	2,0	0,30	1,09	не опр.	—
	122	9,15	0,009	0,34	37,8	0,08	8,33	сл.	—	не опр.	—	0,84	93,3
	266	9,60	0,010	0,72	72,0	0,28	28,0	сл.	—	"	—	0,68	68,0

В работе [6], построенной на обширном аналитическом материале, рассмотрены различные золоторудные месторождения всех основных золоторудных формаций. Но следует иметь в виду, что и здесь, как уже упоминалось, нет объекта, достаточно близкого к изучаемому нами. Обратимся к данным таблицы 4, где приведены усредненные величины концентраций газовых компонентов в растворах включений в кварцах продуктивных ассоциаций по месторождениям различных формаций. Средние величины концентраций углекислоты в общем близки к тем, кото-

Таблица 3  
Соотношение  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  в растворах включений в кварце

	№№ обр.	$\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ (г/л)
Дорудный этап	235	25,03
	124	23,08
	159	2,6
Рудный этап	120а	42,0
	259	33,3
	121а	51,0
	117	62,3
	153а	199,5
	154	428,6
	192а	252,5
	173	447,4
	174	202,3
	229	205,0
	153	56,10
	150	98,14
	150 1	192,2
Пострудный этап	268	3,2
	241	39,2
	267	41,8
	266 1	31,2
	266 1	31,2

рые приводятся в работе [6], но эти средние величины получены по результатам, характеризующимся достаточно большим разбросом. Для образцов продуктивных золоторудных ассоциаций отмечается достаточно частое присутствие углекислоты в аномально высокой концентрации. Этот факт описан и в работе по золото-сурьмяному месторождению и в работе [9] по золото-кварцевому месторождению мало-сульфидной формации.

К сожалению, далеко не всегда, авторы, получая столь высокие аналитические данные по содержанию  $\text{CO}_2$ , предпринимают попытку их генетической интерпретации, а также приводят результаты микроскопического изучения включения. В некоторых работах, правда, указывается, что во включениях устанавливается жидкая углекислота. При тех средних величинах концентрации, которые приводятся авторами цитируемых нами работ, жидкая углекислота должна наблюдаться практически везде, во всяком случае для кварцев продуктивных ассоциаций (так как растворимость  $\text{CO}_2$  в водных растворах при комнатной температуре не может превышать величину порядка 50—60 г/л). В тех случаях, когда аналитически углекислота отмечается в количествах, превышающих ее растворимость в соответствующих условиях, а среди газовой жидких включений трехфазовые включения с жидкой углекислотой не отмечаются, есть все основания считать, что в этом случае повышенные содержания  $\text{CO}_2$  вызваны разложением карбонатов, либо органического вещества. Но необходимо иметь в виду, что включения с жидкой углекислотой могут быть пропущены при недостаточно хороших условиях наблюдения. Отсюда ясно, что ана-

литическое изучение включений должно сопровождаться их тщательным наблюдением под микроскопом.

В кварцах продуктивных ассоциаций исследуемого нами месторождения углекислота наблюдается достаточно часто [3], но и здесь возможно, что часть углекислоты, фиксируемая в анализе, образуется за счет разложения органического вещества. Карбонаты мы убираем из пробы, обрабатывая их соляной кислотой (см. выше). Однако, разложением органического вещества нельзя объяснить повышение содержания углекислоты в кварцах продуктивных ассоциаций исследуемого нами месторождения, поскольку, как установлено в работе [2], количества органического вещества в продуктивных участках рудных тел ниже, чем в среднем по рудному телу.

Таблица 4

Средние величины концентраций газовых компонентов в растворах включений в кварце продуктивных стадий золоторудных месторождений различных формаций (мол/кг H<sub>2</sub>O) (по В. Г. Монсееню, [6])

Компонент (М)	Малосульфидная формация	Умеренно-сульфидная формация	Убого-сульфидная формация
CO <sub>2</sub>	6,78	5,00	2,29
CO	0,86	0,12	0,11
CH <sub>4</sub>	—	0,04	0,09
N <sub>2</sub>	0,43	0,32	0,16
H <sub>2</sub>	—	—	0,01

Таким образом, на основании изучения газового состава включений в кварцах Зодского золоторудного месторождения выявлена четкая закономерность, выражающаяся в значительном возрастании концентрации преобладающего газа, углекислоты, в продуктивный этап минералообразования. Сравнение с данными, опубликованными в литературе, показывает, что подобная картина наблюдается и на ряде других золоторудных месторождений [4, 6, 9]. Однако, хотя и не столь часто, отмечаются и обратные соотношения. Так, в работе [6], для двух изученных месторождений установлено закономерное снижение концентраций углекислоты от дорудного этапа к пострудному, а для двух других характерно понижение концентраций углекислоты в продуктивный этап.

ГЕОХИ АН СССР  
Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 18.III.1980

Տ. Մ. ՍՈՒՇԵՆՎՍԿԱՅԱ, Ս. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ն. ԿՆՅԱԶԵՎԱ, Ս. Վ. ԿՈՉԵՐՆԵՆԿՈ  
ՈՍԿՈՒ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐՈՒՄ ՀԱՆՔԱԲԵՐ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱԶԱՅԻՆ  
ԲԱՂԱԿՐԻՉՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ Մ

Հայտնի է, որ գաղափարն Բաղափարիչները, առաջին հերթին ածխածնի գաղափար, մեծ դեր են խաղում հիդրոթերմալ հանքավայրերի ծագումնաբանական հարցերի պարզաբանման մեջ:

Հողվածում քննարկվում է Ջոդի ոսկերեր հանքավայրում գազային բաղադրիչների կազմությունն ըստ քվարցի մեջ գտնվող գազա-հեղուկային ներփակումների: Վերջիններիս պայթեցումը կատարվել է մինչև 450°C և 600°C ջերմաստիճաններում: Տվյալ հանքավայրի հիդրոթերմալ լուծույթներին բնորոշ են հետևյալ գազային բաղադրիչները՝ ածխաթթու գազ, ածխածնի օքսիդ, մեթան, ազոտ, ջրածին:

Հիմնվելով հանքանյութերի միներալային կազմի վրա կարելի է ելրակացնել, որ ածխաթթու գազը որոշակի օրինաչափությամբ է տեղաբաշխվել միներալային ասոցիացիաներում: Պարզվում է, որ ածխաթթու գազի քանակը, ի հակադրություն մինչհանքային և հտհանքային էտապների, կտրուկ կերպով մեծանում է մինիերալառաջացման արդյունաբերական նշանակություն ունեցող էտապում:

T. M. SUSHCHEVSKAYA, S. S. GRIGORIAN, S. N. KNYAZEVA, S. V. KOZERENKO

## RESULTS OF A GOLD DEPOSIT ORE-FORMING SOLUTIONS GASEOUS COMPONENTS INVESTIGATION

### Abstract

The concentration and especially the ratio of gaseous components in hydrothermal solutions are of a great importance for clearing up the genetic problems of ore-forming solutions.

The gas composition of the Zod gold deposit hydrothermal solutions is investigated by means of gas chromatography method. The carbon dioxide constantly predominates over all the measured gas components ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ). According to data of different stages quartz investigation a regular increase of carbone dioxide concentration is revealed in the ore-formation productive stage. In pre-ore and post-ore stages of mineralization the  $\text{CO}_2$  concentration is significantly lower.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Амирян Ш. О., Фирмазян А. С. Минералогия, геохимия и условия образования рудных месторождений Армянской ССР. Изд-во АН Арм. ССР, 1974.
2. Банникова Л. А., Барсуков В. Л., Галимов Э. М., Козеренко С. В.  $\delta\text{C}^{13}$ ,  $\delta\text{O}^{18}$  гидротермальных карбонатов как индикатор условий рудообразования Сб. «Тезисы докладов VII Всесоюзного симпозиума по стабильным изотопам в геохимии». М., 1978.
3. Григорян С. С., Козеренко С. В., Манучарянц Б. О. Температурные условия формирования некоторых золоторудных месторождений Армянской ССР. Известия АН Арм.ССР. Науки о Земле, № 2, 1981.
4. Манучарянц Б. О., Маркова Э. А. Генетические особенности золотосурьмяного оруденения Якутии. Сов. геология, № 1, 1974.
5. Малахов В. В. Исследование газовой-жидких включений в минералах методом газовой хроматографии. Геохимия, № 8, 1977.

6. Моисеенко В. Г. Геохимия и минералогия золоторудных районов Дальнего Востока. «Наука», М., 1977.
7. Миронов О. Ф. Газохроматографический анализ включений в минералах. Журн. анал. химии, вып. 8, 1973.
8. Сущевская Т. М., Рыженко Б. Н., Князева С. Н., Малахов В. В., Барсуков В. Л. Окислительно-восстановительный потенциал оловоносных гидротермальных растворов. Геохимия, № 8, 1978.
9. Пальмова Л. Г., Копнева Л. А., Иванов П. А., Прусаков А. М. Физико-химическая характеристика золотоносных растворов. В сб. «Теория и практика термобаро-геохимии», «Наука», М., 1978.