**СОСТАВ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ
И ТЕМПЕРАТУРА РУДООБРАЗОВАНИЯ НА ЛЮБАВИНСКОМ
ЗОЛОТОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ**
(по данным изучения газово-жидких включений в минералах)

В. М. ВОЛКОВ

(Представлена профессором А. М. Кузьминым)

Любавинское золоторудное месторождение размещается на юге Центрального Забайкалья в области Даурской мобильной зоны, характеризующейся интенсивным развитием мезозойского магматизма и блоковых дислокаций. В геологическом строении рудного поля принимают участие штоко- и дайкообразные тела гранитоидов кыринского комплекса и комплекс дайковых пород, прорывающих песчано-сланцевые отложения пермского возраста. Гидротермальные образования на Любавинском месторождении представлены кварц-полевошпатовыми жилами, иногда с шеелитом, молибденитом и халькопиритом и кварцево-золоторудными жилами с убогой сульфидной минерализацией. Все интрузивные и гидротермальные образования приурочены к зоне повышенной трещиноватости, так называемому Любавинскому глубинному разлому субширотного простирания.

Отложение минеральных образований в процессе формирования рудных тел происходило из гидротермальных растворов в несколько стадий, среди которых четко устанавливаются четыре: арсенопиритовая, кварцевая, золото-полиметаллическая и карбонатная. Из рудных минералов наиболее часто встречаются арсенопирит и пирит, реже — галенит, сфалерит, халькопирит и очень редко — тетраэдрит, сульфогалениты свинца и антимонит. В размещении минеральных ассоциаций как в отдельных рудных телах, так и в пределах рудного поля в целом наблюдаются, согласно классификации Д. О. Онтоева (1963), следующие морфологические типы зональности: а) вертикальная зональность в отдельных рудных жилах; б) продольная горизонтальная вдоль основного рудовмещающего разлома. Вертикальная зональность выражается в смене кварцево-арсенопиритовых руд в верхних частях кварцево-полисульфидными на нижних горизонтах жил. Продольная горизонтальная зональность на месторождении проявляется в смене кварцево-арсенопиритовых руд в жилах на восточном фланге рудного поля кварцево-полисульфидными на западном. В целом как продольную, так и вертикальную зональность следует рассматривать как «зональность повторных тектонических разрывов», обусловленную «приоткрыванием рудной полости в результате последовательных деформаций и выполнением этой полости новыми порциями минерального вещества иного состава» (Смирнов, 1960) в сочетании с внутримагматической зональностью отложения (Тимофеевский, 1972).

Одновременно с процессом рудообразования под воздействием гидротермальных растворов происходило метасоматическое изменение боковых пород. Последовательное наложение процессов окolorудных изменений, связанных с разными стадиями рудообразования, приводит к сложному комплексу метасоматических перерождений боковых пород, что, кроме того, усложняется различиями их первичного состава и физических свойств. В целом процесс изменения вмещающих пород приводит к образованию березитов, отмеченных многими исследователями как характерный тип окolorудноизмененных пород среднетемпературных месторождений небольших глубин (Курек, 1954; Бородаевский, 1960; Жариков и Омеляненко, 1965 и др.).

Ниже на основании изучения газовой-жидких включений в жильном кварце и окolorудноизмененных породах с помощью водных вытяжек приведены результаты определения состава и свойств минералообразующих растворов. Температура рудообразования определялась в основном методом декрепитации и частично — гомогенизации газовой-жидких включений.

Для производства водных вытяжек автором было отобрано 29 проб из жильного кварца и окolorудноизмененных пород (табл. 1). Пробы весом по 100 г каждая вначале дробились на воздухе (+1—2 мм), а затем истирались в бидистилляте (pH = 6,2—6,5) (с целью сокращения потерь газовой фазы включений) до размера частиц 0,1—0,05 мм и выстаивались в сушильном шкафу в течение 1—1,5 часа в 250 мл бидистиллята при температуре 50—70° С. Полученные растворы очищались на центрифуге и анализировались на следующие компоненты: Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Fe⁺², Fe⁺³, NH₄⁺, F⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄⁻², NO₃⁻, NO₂, CO₂. Щелочи определялись методом пламенной фотометрии, а остальные — методами аналитической химии (Резников и др., 1963; Сушевская, 1968). Одновременно определялись pH водных вытяжек. При расчете анализов газовой-жидких включений вводились поправки на растворимость минералов путем производства повторных вытяжек из материала одной и той же пробы по известной методике (Хитаров, 1968; Мязь и др., 1968). Исследования А. Ф. Коробейникова и А. Д. Назарова подтверждают возможность применения этой методики и доказывают, что «водорастворимый комплекс в вытяжках при учете растворимости минерала-хозяина не является функцией растворения минералов породы, а дает общее представление о солевом составе исходного минералообразующего раствора». Водные вытяжки отражают не только качественный состав рудообразующих растворов, но и дают приближенные количественные соотношения ионов. Но при интерпретации результатов водных вытяжек нужно учитывать, что мы имеем валовый состав, образовавшийся в результате последовательного наложения гидротермальных растворов последующих стадий рудоотложения на ранее отложенные минеральные комплексы. Состав вмещающих пород существенного влияния на химизм газовой-жидких включений не оказывает (Масуренков, 1968, 1969; Коробейников, 1971).

В табл. 1 приведены результаты анализов водных вытяжек, которые с учетом химического и минерального состава руд и окolorудноизмененных пород позволяют выяснить некоторые особенности рудообразующих гидротерм. Из табл. 1 и рис. 1 видно, что состав растворов определяется соотношением основных ионов Na⁺—K⁺—Ca⁺², Cl⁻—SO₄⁻²—HCO₃⁻ и в меньшей мере Mg⁺², Fe⁺³, F⁻. При этом намечаются определенные закономерности изменения состава гидротерм во времени и пространстве как в предрудный период, так и в период рудоотложения.

Для изучения газовой-жидких включений в окolorудноизмененных

Результаты химических анализов водных вытяжек газовой-жидких включений

№ проб	рН	Анионы (мол. %)							
		$\frac{\sum \text{МГ экв}}{100 \text{ г в-ва}}$	Cl^-	F^-	HCO_3^-	SO_4^{-2}	NO_2	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{F}^-}$	$\frac{\text{SO}_4^{-2}}{\text{HCO}_3^-}$
1	7,4	0,897	52,4	сл.	44,6	3,0	0,067	1:0	1:14,9
2	7,4	0,615	11,4	—	53,6	34,8	0,16	1:0	1:1,5
3	7,6	0,600	33,3	—	66,7	—	0,03	1:0	0:1
4	6,9	0,520	38,5	—	38,5	23,0	0,04	1:0	1:1,7
5	6,2	0,750	—	—	—	100,0	0,03	—	1:0
6	6,7	0,760	45,5	—	11,3	43,2	0,03	1:0	3,8:1
7	6,9	0,960	—	—	20,8	79,2	0,02	—	3,8:1
8	7,6	0,951	21,0	1,2	42,0	35,8	0,01	19,2:1	1:1,2
9	7,4	1,280	46,9	—	46,9	6,2	—	1:0	1:7,6
10	7,9	0,725	6,9	1,4	45,5	45,5	0,72	3:1	1:1
11	7,4	0,485	20,6	сл.	61,9	17,5	0,06	1:0	1:3,5
12	6,9	0,921	—	2,3	21,7	76,0	0,02	0:1	3,5:1
13	6,7	0,397	50,5	28,9	—	20,3	0,3	1,8:1	1:0
14	7,5	0,800	50,0	—	50,0	—	0,08	1:0	0:1
15	7,4	0,961	62,5	—	31,2	6,2	0,12	1:0	1:5
16	8,0	0,603	16,5	2,5	66,3	14,0	0,7	6,6:1	0:1
17	7,0	0,832	48,1	3,8	48,1	—	0,02	12,6:1	0:1

Места отбора проб: 1 — жила Ново-Евграфовская-3, кварц (II горизонт, 3 пробы); Ново-Евдокиевская, кварц (I горизонт); 5 — там же (II горизонт); 6 — там же (III жила с сульфидами и сульфосолями; 9 — там же, кварцевая жила без сульфидов (не II — измененные граниты из экзоконтакта жилы Ново-Евдокиевской; 12 — участок М. кварцевая жила с антимонитом; 14 — кварц-полевошпатовая жила без сульфидов (2 пробы); 16 — измененные алевриты из экзоконтакта кварц-полевошпатовой жилы (2 пробы);

Рис. 1. Диаграммы соотношения анионов и катионов в водных вытяжках. Номера проб см. в табл. 1

и pH гидротермальных образований Любавинского месторождения

Катионы (мол. %)								
$\sum \frac{\text{мг экв}}{100 \text{ г в-ва}}$	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Fe^{+3}	NH_4^+	$\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$	$\frac{\text{Ca}^{+2}}{\text{Mg}^{+2}}$
0,802	38,3	7,8	41,6	7,2	0,8	4,5	4,9 : 1	5,8 : 1
0,666	35,2	9,1	22,2	30,1	—	3,4	3,8 : 1	1 : 1,4
0,614	25,5	3,8	63,7	—	—	7,0	6,7 : 1	1 : 0
0,530	74,0	7,0	—	—	—	19,0	10,6 : 1	—
0,914	16,4	12,0	32,9	32,8	—	5,9	1,4 : 1	1 : 1
0,702	24,2	25,6	28,5	17,1	2,3	2,3	1 : 1,1	1,7 : 1
0,866	15,0	33,5	40,4	—	0,5	8,1	1 : 2,2	1 : 0
1,096	7,1	9,1	35,5	47,8	—	0,5	1 : 1,3	1 : 1,3
1,336	50,7	3,6	29,8	—	6,3	9,8	14 : 1	1 : 0
0,717	12,7	28,9	30,0	23,3	сл.	5,1	1 : 2,3	1 : 1,3
0,578	10,4	55,4	8,7	17,3	0,9	7,4	1 : 5,3	1 : 2
0,857	53,8	23,4	17,9	—	2,0	2,9	2,3 : 1	1 : 0
0,423	26,0	5,9	23,6	28,4	1,9	14,2	4,4 : 1	1 : 1,2
0,764	42,4	18,4	28,2	—	3,1	7,9	2,3 : 1	1 : 0
0,847	35,5	25,4	26,7	8,0	2,2	2,2	1,4 : 1	3,3 : 1
0,628	51,2	21,3	6,9	6,9	1,4	12,0	2,4 : 1	1 : 1
0,789	38,0	41,8	12,7	—	3,3	4,2	1 : 1,1	1 : 0

2 — там же (III горизонт, 3 пробы); 3 — жила Секущая, кварц (1 проба); 4 — жила горизонт); 7 — там же (IV горизонт); 8 — участок Евграфовский, кварц-карбонатная золотоносная); 10 — измененные сланцы из экзоконтакта жилы Ново-Евграфовской-3; Федоровский, зона березитизации и окварцевания алевролитов; 13 — участок Южный, пробы); 15 — кварц-полевошпатовая жила с халькопиритом и молибденитом (2 пробы), 17 — пегматитовая жила.

Рис. 2. Изменение состава водных вытяжек из околорудноизмененных пород (А) и руд (Б): 1 — березиты из надрудной части слепой жилы; 2 — околорудноизмененные породы около жилы Ново-Евграфовской-3 (существенно пирит-арсенопиритовая минерализация); 3 — околорудноизмененные породы около жилы Ново-Евдокиевской (полисульфидная минерализация); 4 — безрудная кварцевая жила; 5 — жила Ново-Евграфовская; 6 — жила Ново-Евдокиевская; 7 — кварц-карбонатная жила

породах было отобрано три пробы: из зоны березитизации над слепой кварцевой жилой (интенсивная докварцевая пирит-арсенопиритовая минерализация) (проба № 12, табл. 1); околорудноизмененные породы из экзоконтакта жилы Ново-Евграфовской-3 (в основном пирит-арсенопиритовая минерализация с золотом, небольшой примесью полисульфидов и довольно значительной поздней карбонатизацией) (проба № 10, табл. 1); из экзоконтакта с жилой Ново-Евдокиевской (сущест-

венно золото-полиметаллическая минерализация) (проба № 11). С определенной долей условности можно считать, что пробы отобраны из разведанной на настоящее время вертикальной колонки околорудноизмененных пород, где проба № 12 соответствует верхней (надрудной) части, проба № 10 — средней, а проба № 11 — нижней.

Растворы из околорудноизмененных пород сернисто-гидрокарбонатные с небольшим содержанием хлора и фтора. При этом наблюдаются следующие особенности: содержание хлора и гидрокарбонат-иона увеличивается от верхней части метасоматической колонки к нижней (рис. 2). Содержание фтора и сернистость растворов в этом же направлении уменьшаются. Среди катионов преобладают натрий, калий, кальций, магний; значительно реже встречаются NH_4^+ и Fe^{+3} . Соотношение Na:K изменяется от 2.3:1 в верхней части разреза до 1:5.3 — в нижней. В этом же направлении увеличивается содержание в растворах SO_4^{-2} .

Для изучения состава газовой-жидких включений в рудных телах было отобрано 15 проб (табл. 1): из безрудного кварца (проба № 9); рудный кварц из жилы Ново-Евграфовской с существенно пирит-арсенопиритовой минерализацией с золотом, небольшой примесью полисульфидов и довольно сильно карбонатизированного (пробы № 1 и № 2); рудный кварц из жилы Ново-Евдокиевской с минерализацией золото-полиметаллической стадии (пробы №№ 4—7); из кварц-карбонатной жилы с сульфоантимонитами свинца (проба № 8); и, наконец, взято по одной пробе из жилы Секущей (галенит-сфалеритовая минерализация) (проба № 4) и из жилы с богатой антимонитовой минерализацией (проба № 13).

Из результатов анализов водных вытяжек вышеперечисленных проб следует, что содержание хлора и натрия в растворах уменьшается от ранних стадий к поздним, а сернистость и содержание калия, наоборот, увеличивается к концу рудного процесса, при этом сернистость раствора достигает максимума в период отложения золотополиметаллической стадии (рис. 2). Содержание HCO_3^- также увеличивается, а NH_4^+ — уменьшается от первых стадий к концу рудного процесса.

Интересно отметить, что в рудных жилах Евграфовского участка и в жиле Ново-Евдокиевской наблюдается увеличение с глубиной роли калия в растворах (рис. 3). Имеется тенденция и к увеличению сернистости растворов в этом же направлении.

Рис. 3. Зависимость отношения Na: K от глубины жил в водных вытяжках из кварца Евграфовского (1) и Больше-Федоровского (2) участков

В водной вытяжке из жилы с богатой антимонитовой минерализацией обнаружен хлоридно-фторидно-сернистый состав с высоким содержанием кальция, магния и натрия (табл. 1).

Анализ водных вытяжек из дорудных кварц-полевошпатовых и пегматитовых жил (пробы №№ 14—17) показывает, что растворы в них хлоридно-гидрокарбонатные с небольшим содержанием фтора и сульфат-иона. Последний появляется в жилах с незначительной сульфидной минерализацией, представленной халькопиритом и молибденитом. Среди катионов в целом наблюдается соотношение $Na^+ > K^+ > Ca^{+2} > Mg^{+2}$ (табл. 1).

С целью определения температуры рудообразования использовался комплекс методов геотермометрии: гомогенизация и декрепитация газозо-жидких включений, а также исследование минералов-геотермометров. Для выяснения наиболее общих закономерностей, касающихся температуры рудоотложения на месторождении, в качестве основного выбран метод декрепитации как наиболее экспрессный, дающий статистические результаты. Работа производилась автором на установке с пьезодатчиком и автоматической записью температуры и интенсивности растрескивания. Исследованию подвергался жильный кварц (фракция +0,1—0,25 мм) в интервале температур 20—550°C. С целью устранения случайных импульсов и помех анализировалось не менее трех навесок из одной пробы. Полученный материал изображен в виде

Рис. 4. Декрептограммы кварца из жил Евграфовского участка (I), Секущей (II), Больше-Федоровского участка (III), Антимонитовой (IV)

сводных декрептограмм (рис. 4), на которые наносились импульсы, подтвердившиеся не менее чем в двух анализах.

Для всех полученных таким образом декрептограмм характерна контрастная многовершинность, отражающая наложение минеральных ассоциаций в несколько стадий (рис. 4). На декрептограмме кварца из жил Евграфовского участка, сложенных в основном кварцем двух генераций и ранними сульфидами, максимальный пик отвечает температуре декрепитации $380\text{--}400^\circ\text{C}$, для кварца из жил Больше-Федоровского участка с минерализацией в основном золото-полиметаллической стадии характерен максимум в $200\text{--}220^\circ\text{C}$, кварц с богатой антимонитовой минерализацией дает максимумы декрепитации при $60\text{--}80^\circ\text{C}$ и при $240\text{--}260^\circ\text{C}$. Для кварца из жилы Секущей с минерализацией ранних сульфидов и непромышленным содержанием золота характерно отсутствие импульсов декрепитации в интервале $140\text{--}300^\circ\text{C}$.

Интерпретация результатов термометрии позволяет выделить следующие интервалы интенсивной декрепитации газовой-жидких включений в жильном кварце: интервал $60\text{--}180^\circ\text{C}$ соответствует отложению минеральных агрегатов карбонатной стадии; $200\text{--}320^\circ\text{C}$ — отложению золото-полиметаллической стадии и $320\text{--}420^\circ\text{C}$ соответствуют образованию основной массы кварца и ранних сульфидов. Более высокотемпературные пики (выше 440°C), отмеченные на декрептограммах, вероятно, отвечают взрывам мельчайших глубоко расположенных газовой-жидких включений, перегрев которых, как отмечает В. Б. Наумов (1968), достигает до 170°C и более. В свою очередь, выделенные интервалы имеют по два максимума с четкими ослаблениями интенсивности между ними, что, вероятно, соответствует отложению различных минералов (кварц и карбонаты в карбонатной стадии) или их генераций (две генерации кварца в кварцевой стадии) с внутретадийными перерывами, вызванными локальными внутретадийными тектоническими подвижками.

Непосредственное изучение газовой-жидких включений под микроскопом показало, что в подавляющем большинстве включения слишком малы для определения температуры минералообразования методом гомогенизации (диаметр порядка первых тысячных долей миллиметра). В случае более крупных размеров включений в большинстве их удается различить три фазы: газ — углекислота — водный раствор. Гомогенизация включений происходит при температурах, вполне сопоставимых с их декрепитацией. Так, исследования температур гомогенизации газовой-жидких включений в кварцевых жилах Любавинского месторождения позволили Ю. В. Ляхову и А. В. Пизньюру (1970) определить температуру образования ранних сульфидов в $270\text{--}240^\circ\text{C}$ при давлении порядка $800\text{--}1000$ атм; с золото-полиметаллической стадии в $260\text{--}205^\circ\text{C}$ при давлении $560\text{--}750$ атм. и карбонатной стадии от $220\text{--}200^\circ\text{C}$ до $80\text{--}50^\circ\text{C}$ при давлении, равном $200\text{--}400$ атм. Эти данные вполне сопоставимы с температурами, полученными нами методом декрепитации.

О применимости методов гомогенизации и особенно декрепитации для определения температур минералообразования существуют различные мнения. Ряд экспериментов по сопоставимости результатов методов гомогенизации и декрепитации как между собой, так и с реальной температурой образования искусственных минералов, проведенных советскими и зарубежными исследователями, дает различные результаты от полного совпадения температур (Takeouchi, 1962) до завышения температуры декрепитации относительно гомогенизации в $70\text{--}80^\circ\text{C}$ (Kashiwagi и др., 1955) и даже для некоторых включений в 170°C и более (Наумов, 1968). Исходя из этого, мы не имеем права

отождествлять полученные нами результаты с температурами образования различных минеральных ассоциаций, но применение этих методов в комплексе помогает более четко определить последовательность в отложении минералов и позволяет приближенно оценить температурные интервалы рудообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородаевский Н. И. Лиственитизация как генетический комплекс гидротермальных изменений. В кн.: «Генетические проблемы руд». Госгеолтехиздат, 1960.
2. Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями. В кн.: «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях». «Недра», 1965.
3. Коробейников А. Ф., Назаров А. Д. О современном минералообразовании из глубинных минерализованных вод Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Изв. ТПИ, т. 237, 1972.
4. Курек Н. И., Курек А. И. Серицитсодержащие породы. В кн.: «Измененные околорудные породы и их поисковое значение». Госгеолтехиздат, 1954.
5. Ляхов Ю. В., Пизнюр А. В. Физико-химические закономерности процесса рудообразования на золото-молибденовых месторождениях Восточного Забайкалья. Сб. «Вопросы геологии месторождений золота». Томск, изд. ТГУ, 1970.
6. Масуренков Ю. П. и др. Геохимия остаточных метасоматических растворов по результатам изучения воднорастворимого комплекса. Сб. «Поровые растворы и методы их изучения». Минск, «Наука и техника», 1968.
7. Мязь Н. И. и др. О методике проведения и обработки результатов водных вытяжек. В сб.: «Минералогическая термометрия и барометрия». Т. II. «Наука», 1968.
8. Наумов В. Б. К вопросу об определении температур минералообразования методом декрепитации. Сб. «Минералогическая термометрия и барометрия. Т. II, «Наука», 1968.
9. Онтоев Д. О. О соотношении различных типов гипогенной зональности в некоторых редкометалльных месторождениях Восточного Забайкалья. В кн.: «Конференция. Проблемы постмагматического рудообразования». Т. I, Прага, Изд. Чехословацкой АН, 1963.
10. Резников А. А. и др. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1960.
11. Смирнов В. И. Типы типогенной зональности гидротермальных рудных тел. Сб. «Генетические проблемы руд». Госгеолтехиздат, 1960.
12. Сушевская Т. М. Сравнительная характеристика химического состава оловоносных гидротермальных растворов. «Наука», 1971.
13. Тимофеевский Д. А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. «Недра», 1972.
14. Хитаров Д. Н. Некоторые методические вопросы определения химического состава газовой-жидких включений в минералах с помощью водных вытяжек. В сб.: «Минералогическая термометрия и барометрия». Т. II, «Наука», 1968.
15. Kashiwagi T., Nishio Sh., Imai H. On the formation temperatures of minerals by thermal microscope and decrepitationen Method. I. Soc. Japan. Mine. Geol., 1955, 5, № 17.
16. Takenouchi Sukune. 2. Poliphase inclusions in the quartz from the Taushu Mine. Nagasaki Prefecture. I. Soc. Jap. Mine Geol. 1962.