

Для служебного пользования  
экз. № 48

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО  
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

ГРИГОРЯН САМВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ

УДК 550.4(41):553.23(3/4)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ  
ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АРМЯНСКОЙ ССР

Специальность 04.00.02 - геохимия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Москва - 1983

Работа выполнена в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР.

Научные руководители :

член-корреспондент АН СССР, профессор В.Л.Барсуков  
кандидат геолого-минералогических наук С.В.Козеренко

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук, профессор  
Г.Б.Наумов

доктор геолого-минералогических наук М.М.Константинов

Ведущее предприятие - Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Министерства геологии СССР.

Задита диссертации состоится "11" мая 1983 г.  
"10<sup>30</sup>" часов на заседании специализированного совета по геохимии Д.002.59.02 при Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР по адресу: г.Москва, II7334,  
ул.Косыгина, 19.

Автореферат разослан "11" апреля 1983 г.

ученый секретарь  
специализированного совета  
кандидат геолого-минералогических наук

Жидикова

А.П.Жидикова

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы и цель работы. Геолого-поисковые и научно-исследовательские работы, проведенные на территории Армянской ССР, привели за последние три десятилетия к открытию целого ряда месторождений и рудопроявлений золота. К настоящему времени накоплен огромный фактический материал по особенностям геологического строения и геологической истории формирования этой группы месторождений. В то же время, представления о физико-химических процессах, приведших к формированию месторождений, и об основных термодинамических параметрах гидротермального раствора (температура, давление, кислотность растворов, окислительно-восстановительный потенциал и т.д.), остаются на уровне качественных представлений.

В настоящей работе поставлена задача выяснения вышесотмеченных важнейших геохимических характеристик процессов гидротермального рудообразования с применением двух комплексов методов:

а) изучение флюидных включений в минералах (температура гомогенизации и декрепитации, водно-солевой и газовый состав растворов -  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), а также определение концентраций  $\text{Au}$  и  $\text{Ag}$  инверсионно-вольтамперометрическим методом;

б) изотопные исследования кислорода, углерода и серы в главнейших типах рудовмещающих пород и минералах руд, а также выяснение состава и характера органического вещества в них.

Совместное рассмотрение результатов исследований по комплексу вышеперечисленных методов позволяет получить достаточную надежную информацию о составе, характере и особенностях эволюции гидротермальных рудообразующих растворов.

Основные защищаемые положения. I. Гидротермальный процесс, сформировавший минеральные ассоциации исследуемых месторождений, проходил на фоне снижения температуры гидротермального раствора, повышения кислотности раствора и некоторого повышения окислительно-восстановительного потенциала среды минера-



лообразования. На всех исследуемых нами месторождениях формирование продуктивных минеральных ассоциаций происходило в достаточно узком интервале температур 320–250°C.

2. В формировании химического облика гидротермальных растворов значительное участие принимали осадочные и магматические породы рудного поля, которые служили источником серы, углерода и органического вещества.

3. Значительную роль в формировании рудной минерализации месторождения играло окислительно-восстановительное взаимодействие восстановительных форм углерода и сульфатной серы, что приводило к образованию сероводорода (восстановленная форма серы) и окисленных форм углерода (углекислоты).

Научная новизна. Исследования автора позволили выяснить температуры формирования основных минеральных ассоциаций рудных тел Зодского, Меградзорского и Тейского месторождений. Для Зодского месторождения определен состав флюидных включений в кварцах. По данным изучения флюидных включений показаны основные направления эволюции растворов и основные отличия растворов, сформировавших продуктивные минеральные ассоциации месторождений. Определены концентрации золота и серебра в составе флюидных включений в кварцах и кальцитах. Впервые для золоторудных месторождений прослежено изменение концентраций золота и серебра по стадиям минералообразования. Отмечена положительная корреляция между концентрациями золота и серебра и сульфидной серы, на основании чего высказано соображение о ведущей роли гидросульфидных комплексов золота в гидротермальных растворах, сформировавших рудные тела месторождения. Проведено изучение газового состава флюидных включений и установлены повышенные содержания углекислоты во включениях, сингенетичных с золотой минерализацией. Впервые для изучаемых объектов проделаны определения изотопного состава серы сульфидов и углерода карбонатов. На основании полученных данных высказаны соображения о наиболее вероятных источниках этих элементов в гидротермальных растворах.

Практическая ценность работы. Выявленные физико-химиче-

ские параметры рудообразующих растворов сделали возможным наметить критерии оценки продуктивности рудных тел и оценить перспективы месторождений в целом.

Методами термобарогеохимических исследований установлено, что для кварцев продуктивных минеральных ассоциаций всех трех исследованных месторождений характерен достаточно узкий интервал температур гомогенизаций флюидных включений – 320–250°C. Распределение температур гомогенизации кварцев в пределах рудных тел месторождений указывает на то, что приведенный интервал температур является четким типоморфным признаком кварцев продуктивных участков.

Повышение концентраций углекислоты и наличие трехфазных включений с жидкой углекислотой в кварцах и кальцитах, сингнетичных с золотой минерализацией, создает принципиальную возможность оценки продуктивности рудных тел по результатам газового анализа флюидных включений.

Исследованиями по изотопному составу углерода карбонатов Зодского месторождения установлено облегчение изотопного состава углерода в карбонатах продуктивных минеральных ассоциаций. Появление относительно изотопно легкого углерода в составе карбонатов является индикатором продуктивной золотой минерализации месторождения.

Изучение рассеянного в рудных телах органического вещества указывает на большую степень окисленности органического вещества из продуктивных минеральных ассоциаций по сравнению с органическим веществом из допродуктивной и постпродуктивной ассоциаций, что также может использоваться в качестве одного из критериев оценки рудных тел.

Установлена устойчивость основных геохимических признаков (оптимальная температура гомогенизации и изотопных характеристик) золотого оруденения в вертикальном разрезе рудных тел, что, по-нашему мнению, указывает на перспективность глубоких горизонтов месторождения.

Фактический материал. Объектами исследований явились три золоторудных месторождения Армянской ССР (Зодское, Меградзорское, Тейское), причем основной объем работ выполнен по

Зодскому месторождению как наиболее интересному с точки зрения разнообразия минерального состава руд "геолого-структурных условий локализации".

В основу работы положен фактический материал, собранный автором в период проведения полевых экспедиционных работ в 1975-1978 гг. на всех трех месторождениях.

Личный вклад автора. Автором были просмотрены и описаны около 200 полированных и 150 прозрачных шлифов, на основании чего собранный каменный материал был генетически осмыслен. Было описано более 300 прозрачных пластинок с целью выяснения характера флюидных включений в кварцах и кальцитах. Из всего объема собранного материала были выделены наиболее представительные и генетически однородные пробы, по которым в дальнейшем выполнялись исследования флюидных включений. Всего сделано около 100 групп определений температур гомогенизации газово-жидких включений в кварцах и кальцитах, представляющих все минеральные ассоциации месторождений. На более чем 100 препаратах определены температуры дегревитации газово-жидких включений.

Совместно с сотрудниками института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР Н. Н. Еарановой, Т. Г. Дарьиной, Н. Н. Коллаковой, С. Н. Князевой, Т. М. Сущевской нами были выполнены определения концентраций золота и серебра в составе флюидных включений в кварцах и кальцитах Зодского и Меградзорского месторождений (20 определений), концентраций солевых компонентов (30 определений), концентрации сульфидной серы (20 определений), газового состава включений (30 определений).

Исследования по химическому составу органического вещества, изотопии углерода и кислорода проводились нами совместно с Л. А. Банниковой (ГЕОХИ), а серы - с В. А. Гриненко (ГЕОХИ). Всего выполнено 25 определений изотопного состава углерода карбонатов, 25 - кислорода и 90 - серы сульфидов и имеющих пород.

Апробация работы. Результаты исследования докладывались на ежегодном совещании экспериментаторов в 1977 году (ГЕОХИ,

москва) и Всесоюзном совещании по термобарогеохимии (Владивосток, 1978).

Основные положения диссертации докладывались на Ученом Совете ИГН АН Армянской ССР и на заседаниях семинара лаборатории "Теоретических основ прикладной геохимии" ГЕОМИ АН СССР.

Материалы диссертации изложены в шести научных статьях.

Объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав и выводов. Текстовой материал изложен на страницах, проиллюстрирован 17 таблицами, 20 рисунками и 18 фотографиями. Список литературы включает 140 наименований.

Исследования были выполнены в институте геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского АН СССР и в институте геологических наук АН Арм. ССР под руководством чл.-корр. АН СССР проф. Барсукова В.Л. и кандидата геолого-минералогических наук Козеренко С.В., которым автор искренне признателен за постоянное внимание к его работе. Автор благодарен сотрудникам института и других организаций Банниковой Л.А., Епарновой Н.Н., Гриненко В.А., Дарьиной Т.Г., Князевой С.Н., Колпаковой Н.Н., Манучарянцу Б.О., Сущевской Т.М. активно помогавшим своим участием в получении результатов и их обсуждении. Ценные советы по диссертации автор получил от чл.-корр. АН Арм. ССР Асланяна А.Т., Амиряна М.О., Волосова А.Г., Ивановой Г.Ф., Казаряна Г.А., Карапетяна К.А., Меликяна Л.С., Меликестяна Б.М., Мелконяна Р.Л., Мироновой О.Ф., Наумова В.Б., Рыженко Б.Н., Саркисяна Г.А. При проведении полевых работ большую помощь в сборе и обработке материала для исследования автору оказали сотрудники объединения "Армзолото", Зодской, Меградзорской и Мегринской геолого-разведочных экспедиций Антонян Г., Батикян Б.Л, Григорян Г.С., Матевосян А., Мкртчан Р.А, Торосян Р.А. Всем указанным лицам автор выражает свою глубокую благодарность.

## ГЛАВА I. КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

По специфике геологического строения, характеру магматизма и металлогенеза И.Г.Магакьяном на территории Армянской ССР выделены три структурно-металлогенические зоны: Алаверди-Кафанская, Памбак-Занげзурская и Севано-Амасийская. Изученные нами месторождения локализуются в пределах Памбак-Зангеизурской и Севано-Амасийской зон.

### I.1. Геолого-тектоническая позиция золоторудных месторождений Севано-Амасийской и Памбак-Зангеизурской металлогенических зон

По тектоническому районированию А.Т.Асланина упомянутые две зоны входят в состав Севанского оротектонического пояса, в геологическом строении которого преобладают вулканогенные, вулканогенно-осадочные, осадочные и метаморфические образования палеозойского, мелового и третичного возраста.

В обоих тектоно-магматических зонах золоторудная минерализация относится к гидротермально-вулканогенным образованиям (Константинов, 1973; Карапетян, 1977) и представлена золото-сурьмяными, золото-сульфидными, золото-серебряными и золото-теллуровыми типами руд (Амирян, 1973).

### I.2. Краткие сведения о геологическом строении, характере рудных тел и околоврудных изменений на исследуемых месторождениях.

Зодское золоторудное месторождение расположено в центральной части Севано-Амасийской структурно-металлогенической зоны.

В геологическом строении района принимают участие верхнемеловые и третичные породы различного состава. Верхнемеловые отложения пересечены интрузивами ультраосновного и основного составов, в пределах которых и залегают рудные тела месторождения. Золоторудная минерализация парагенетически связана с доплиоценовыми дайками кварцевых липаритов, диоритов и диорит-порфиров (Амирян, 1973; Мадотян, 1974). Комплекс гидротермальных изменений, предшествующих и сопутствующих золотому оруденению Зодского месторождения, относится к трем крупным метасоматическим формациям гидротермального генезиса.

са: пропилитовой, лиственитовой, аргиллизитовой (Саркисян, 1971).

Меградзорское золоторудное месторождение находится на стыке Севано-Амасийской и Памбак-Зангезурской структурно-металлогенических зон. В геологическом строении месторождения принимают участие палеозойские метаморфические сланцы, меловые известняки, вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования эоцена, которые прорваны дайкообразными интрузивными телами гранодиорит-сиенит-порфирового состава. С последними парагенетически связана золоторудная минерализация. Наиболее распространенным видом изменения пород является пропилитизация, аргиллизация (Амирян, 1972; Карапетян, 1977).

Тейское золото-полиметаллическое месторождение находится в Памбак-Зангезурской структурно-металлогенической зоне и локализовано в пределах Мегринского гранитоидного plutона. Золоторудная минерализация на Тейском месторождении парагенетически связана с дайками монцонитовой фазы. Оруденение представлено кварц-полиметаллическими и кварц-арсенопиритовыми жилами с золотой минерализацией. Золотая минерализация сопровождается кварц-карбонат-серicitовым изменением вмещающих пород (Амирян, Тунян, 1971).

1.3. Минеральный состав руд, парагенетические ассоциации минералов и последовательность их образования. Формирование рудных зон начинается с образования безрудных кварц-карбонатных жил и прожилков. Проявления золотой минерализации обычно наблюдаются в двух (Тей) или трех ассоциациях (Зод, Меградзор) минералов.

Рудные тела Зодского месторождения представляют собой сложные полиминеральные образования: 1. Дорудная кварцевая, представленная кварцем с узкой вкрапленностью пирита.

2. Кварц-карбонат-пирит-арсенопиритовая. 3. Кварц-карбонат-сульфидная и 4. Кварц-карбонат-золото-теллуровая. Отмеченные минеральные ассоциации, как правило, встречаются в рудах совместно и представлены пиритом, сфалеритом, халькопиритом, блеклой рудой и теллуритами. 5. Кварц-карбонат-антимонитовая и 6. Кварц-карбонат-реальгаровая. 7. Гидротермальный процесс

завершается формированием безрудных кварц-кальцитовых жил.

Близость по времени и наличие постепенных переходов между образованиями первых трех сульфидных минеральных ассоциаций (пирит-арсенопиритовая, золото-сульфидная и золото-теллуровая) позволили нам объединить их в единую раннесульфидную стадию, а две последующие (кварц-карбонат антимонитовая и кварц-карбонат-реальгаровая) в позднесульфидную стадию.

Минеральный состав руд и последовательность выделения минеральных ассоциаций, отмеченная нами на Меградзорском и Тейском месторождениях хорошо согласуются с данными предыдущих исследователей Ш. О. Амиряна, А. И. Карапетяна и Г. А. Туняна.

Близкий минеральный состав руд и сходство в последовательности смен минеральных ассоциаций позволяет говорить об определенном генетическом родстве изучаемых месторождений.

## ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, ФОРМИРОВАВШИХ ЗОЛОТОРУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ)

В настоящей главе приведены результаты исследований, на основе которых получены количественные физико-химические характеристики минералообразующих растворов, их изменения в пространстве и во времени.

П. I. Температурные исследования газово-жидких включений. На основе микроскопического изучения газово-жидких включений в кварцах и кальцитах основных минеральных ассоциаций выявлены следующие основные типы включений (по классификации Н. П. Ермакова):

1. Двухфазовые первичные газово-жидкие включения.
2. Трехфазовые первичные газово-жидкие включения с жидкой углекислотой отмечаются только в кварцах и кальцитах продуктивной стадии.
3. Однофазовые газовые включения.
4. Вторичные двухфазовые и однофазовые жидкие включения.

Температуры оценивались методом гомогенизации и декрепитации.

Результаты измерения температуры гомогенизации и декрим-  
тации включений. Из анализа цифрового материала установлено,  
что наиболее высокие температуры гомогенизации 380–360°С от-  
мечены в линзах и прожилках дорудного кварца Зодского место-  
рождения. Температуры гомогенизации включений в кварцах  
кварц–карбонат–пирит–арсенопиритовой ассоциации показывают  
более низкие температуры гомогенизации 350–330°С. Для квар-  
цев, ассоциирующих с продуктивной минерализацией месторожде-  
ния, характерны две группы включений: двухфазовые и трехфазо-  
вые с жидкой углекислотой. Последние здесь достаточно часты,  
иногда даже преобладают. Первичные включения по зонам роста  
имеют размеры 5–10 мкм, реже до 30 мкм. В кальцитах включения  
изометричной формы с газовой фазой объемом до 40%. Температу-  
ры гомогенизации этих включений в обоих минералах 320–290°С.  
Нам не удалось обнаружить какой-либо разницы в температурах  
гомогенизации включений в образцах сульфидной и золото–теллу-  
ровой минерализации. Вероятно, формирование этих двух ассо-  
циаций происходило почти одновременно или по крайней мере в  
условиях постоянства температур минералообразующих растворов.  
В кварцах и кальцитах из прожилков с антимонитом обнаружены  
двуухфазовые газово–жидкие включения, гомогенизирующиеся при  
температуре 240–220°С. Газово–жидкие включения кварц–карбо-  
нат–реальгаровой ассоциации показывают температуру гомоге-  
низации 210–190°С. Минералообразование завершается образова-  
нием безрудных кварц–кальцитовых жил, где температуры гомо-  
генизации газово–жидких включений лежат в интервале от 180  
до 150°С.

Обращает на себя внимание тот факт, что температуры гомо-  
генизации газово–жидких включений, соответствующих дорудной  
и раннесульфидной стадиям достаточно близки, в то время как  
между раннесульфидной и позднесульфидной стадиями наблюдается  
разрыв в температурах гомогенизации, составляющий примерно  
50–60°С. Такой характер распределения температур гомогениза-  
ции свидетельствует, по нашему мнению, в пользу того положе-  
ния, что формирование позднесульфидных ассоциаций месторожде-  
ния связано с поступлением новых порций гидротермального

раствора.

Судя по данным декрепитации кварцев и характеру большинства кривых декрепитации процент вторичных включений невелик. Исключение составляют некоторые кварцы, извлеченные из обогащенных золотом участков рудного тела. Вероятно, образование обогащенных участков сопровождается неоднократным развитием процессов трещинообразования и поступлением гидротермальных растворов, с чем и связано присутствие в одном препарате кварца нескольких генераций газово-жидких включений.

Газово-жидкие включения кварцев основных минеральных ассоциаций Меградзорского месторождения по формам и размерам аналогичны к описанным для Зодского месторождения. Температуры гомогенизации газово-жидких включений кварцев из продуктивной полиметаллической ассоциации дают температуры 280–230°C. Несколько более низкими температурами гомогенизации (240–200°C) обладают кварцы из рудных тел с золото-теллуровой минерализацией. Газово-жидкие включения из кварц-пиритовой ассоциации дают температуры гомогенизации 310–290°C. Температуры гомогенизации включений в кварцах из безрудных кварц-кальцитовых жил 180–160°C. Все типы включений гомогенизируются в жидкую фазу. Замеры температур гомогенизации газово-жидких включений из дорудных кварцев дали достаточно высокие температуры 360–330°C. Таким образом, основная часть рудного процесса укладывается в температурный интервал 200–300°C.

Для минеральных ассоциаций Тейского месторождения, наиболее высокие температуры гомогенизации газово-жидких включений отмечены в кварцах из дорудных (360–340°C). Несколько более низкие температуры из пирит-халькопиритовых жил (320–290°C). В кварцах галенит-сфalerитовых рудных тел газово-жидкие включения гомогенизируются при температуре 280–230°C. Газово-жидкие включения из кварцев постпродуктивной арсенопиритовой ассоциации показывают температуры гомогенизации 220–200°C. И, наконец, кварц из пострудных кварц-кальцитовых жил содержит газово-жидкие включения, гомогенизирующиеся при температурах 180–160°C. Из полученных данных видно, что

осаждение золота в исследуемых месторождениях происходит в узком интервале температур 320–250°С.

П.2. Особенности состава золотосодержащих гидротермальных растворов (по результатам изучения газово-жидких включений). Существуют две группы методов исследования состава газово-жидких включений: I) исследование состава включений без их нарушения и 2) – путем их вскрытия.

Так как в кварцах и кальцитах изучаемых нами месторождений размер газово-жидких включений не превышает 20 мкм, а в среднем составляет 3–10 мкм, то практически единственным методом изучения состава включений является метод водной вытяжки. Метод водной вытяжки дает возможность определить валовый усредненный солевой состав включений.

а) Изучение солевого состава растворов включений. В водных вытяжках определяли следующие компоненты: K, Na, Ca, Mg, NH<sub>4</sub>, F, Cl, HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>.

Состав флюидных включений из кварцев дорудной стадии характеризуется преобладанием Mg, Ca, HCO<sub>3</sub>, Cl. В целом это согласуется с минеральным составом дорудных кварцевых жил, характеризующихся присутствием талька, анкерита и доломита в призальбандовых частях дорудных кварцевых прожилков.

Судя по составу газово-жидких включений в кварцах продуктивных ассоциаций, растворы, формировавшие продуктивные рудные тела, характеризуются повышенными, по отношению к более ранним растворам, концентрациями калия и натрия. Растворы из кварцев позднесульфидной минеральной ассоциации отличаются прежде всего повышенной концентрацией Ca, HCO<sub>3</sub> и характеризуются Na, Ca, HCO<sub>3</sub> солевым составом.

Для изучаемого материала характерны низкие концентрации фтор-иона в растворах, образовавших продуктивные минеральные ассоциации. Другой отличительной чертой является отсутствие в составе растворов сульфат-иона.

В целом солевой состав растворов включений на исследуемом месторождении, характеризуется преобладанием Na и K ионов, значительной ролью Ca и Mg, преобладанием HCO<sub>3</sub> и Cl ионов, мал F.

б) Концентрация сульфидной серы в растворах газово-жидких включений. Определение сероводорода проводилось потенциометрическим методом. Полученные данные показывают, что растворы флюидных включений дорудных кварцев характеризуются низкими концентрациями сероводорода (около  $10^{-4}$  М). Во флюидных включениях, отвечающих раннесульфидным ассоциациям отмечается заметное повышение концентраций сульфидной серы в составе включений. Содержание сульфидной серы в этих рудах составляет около  $10^{-2,5}$  М. При формировании основных продуктивных ассоциаций месторождения, отмечается дальнейший рост концентраций сульфидной серы ( $10^{-2,2} - 10^{-1,3}$  М).

Самые высокие содержания сульфидной серы (от 10 - 1,7 до 10 - 0,9 М) зафиксированы во флюидных включениях в кварцах и кальцитах позднесульфидной минеральной ассоциации.

в) Определение концентраций золота и серебра в составе газово-жидких включений. Для анализа включений на содержание в них золота и серебра были использованы кварцы и кальциты Зодского и Меградзорского месторождений. На обоих месторождениях максимальные содержания золота ( $7,8 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л) и серебра ( $6,3 - 4,8 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л) зарегистрированы во включениях в кварцах ранней дорудной ассоциации, минимальных в образцах из пострудных кварц-кальцитовых жил ( $\text{Au} 9,6 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л и  $\text{Ag} 2,24 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л).

Из вышесказанного следует, что по мере падения температуры минералообразования, т.е. с затуханием процесса, наблюдается постепенное снижение концентрации золота и серебра от дорудных к пострудным этапам минералообразования. Однако, для Зодского месторождения отмеченная закономерность нарушается. Наиболее высокие концентрации золота и серебра обнаруживаются в растворах включений в кварцах отчетливо более поздних (кварц-кальцит-антимонитовая ассоциация) по отношению к основной массе золото-сульфидной минерализации. Повышенные концентрации рудных компонентов в растворах отмеченной ассоциации объясняются либо поступлением новых порций растворов, богатых рудными компонентами, либо, что более вероятно, заимствованием золота и серебра богатыми сульфидной

ассоциации.

г) Изучение газового состава газово-жидких включений. Для определения газового состава включений нами использовался метод газовой хроматографии.

Среди измеряемых газовых компонентов в растворах включений постоянно преобладает углекислота. 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 (до 500 г/л). В дорудный и пострудный этап минералообразования концентрации  $\text{CO}_2$  значительно ниже (30 г/л). В поведении  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  такой четкой закономерности не наблюдается. Азот фиксируется в пострудный этап минерализации.

Следует отметить, что полученные величины отношений  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  для продуктивных образцов в несколько раз превышают таковые для образцов до- и послепродуктивных ассоциаций на исследуемом месторождении.

### ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА КИСЛЫХ КАРБОНАТОВ И СЕРЫ СУЛЬФИДОВ В СВЯЗИ С ВОПРОСАМИ ГЕНЕЗИСА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

III. I. Изотопный состав серы сульфидов и вмещающих пород Зодского месторождения. Для выяснения источника серы сульфидов месторождений и некоторых физико-химических особенностей процесса рудообразования был проведен изотопный анализ серы вмещающих пород и серы гидротермальных сульфидов.

Из приведенных данных по содержанию и изотопному составу общей серы пород видно (рис. I), что каждый тип изверженной породы характеризуется определенной средней величиной изотопного состава серы (ультраосновные  $+4,0 \pm 2,2\%$ , основные  $+0,4 \pm 1,4\%$ , кислые  $-3,1 \pm 2,8\%$ ). Обращает на себя внимание тот факт, что процесс гидротермального изменения ряда образцов пород дорудного этапа практически не оказал влияния на содержание и изотопный состав серы этих пород.

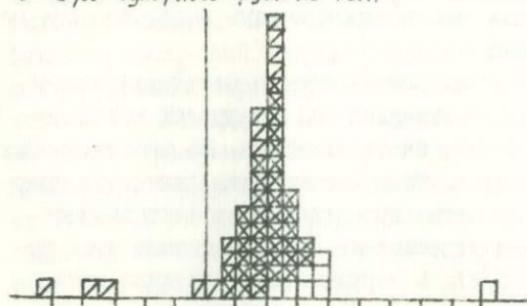
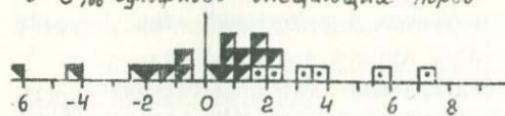
$\delta^{34}S\%$  сульфидов рудных тел. $\delta^{34}S\%$  сульфидов вмещающих пород

Рис. 1 Гистограммы распределения изотопов серы в сульфидных минералах рудных тел и вмещающих пород.

#### Сульфиды:

- дорудные;
- ▣ ранней сульфидной стадии;
- ▢ поздней сульфидной стадии;
- ▣ гипербазитов;
- ▢ липаритовых порфиров.
- ▢ габброидов

Все данные по изотопному составу серы сульфидов рудных тел показывают, что сульфидные минералы, как правило, имеют узкий диапазон величин  $\delta^{34}S$ . Более чем в 90% изученных образцов значения  $\delta^{34}S$  находятся в пределах от +3,9 до 0,0‰. В ряде образцов удалось проанализировать сосуществующие минералы, однако не наблюдается определенной разницы в величинах  $\delta^{34}S$  между парами минералов. Поскольку образование рассмотренных сульфидных пар происходило в небольшом температурном интервале, несистематические различия в значениях  $\delta^{34}S$  минеральных пар свидетельствуют об отсутствии изотопного равновесия при кристаллизации сульфидов.

Сопоставление изотопных данных по сере сульфидов разных минеральных ассоциаций с физико-химическими параметрами гидротермального раствора позволяет утверждать, что сера присутствовала в гидротермальных растворах на всех этапах преимущественно в сульфидной форме и величина  $\delta^{34}S$  суммарной серы, участвовавшей в этом гидротермальном процессе была близка к значению +0,5‰. Серы с таким изотопным составом наблюдается в основных породах. Поэтому можно предположить, что

циркулирующие гидротермальные растворы извлекали серу, из которой затем образовались сульфиды рудных тел именно из этих пород.

Ш.2. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов рудных жил и известняков района. Химический состав органического вещества, рассеянного в рудных телах месторождения. Для выяснения происхождения и роли углерода в процессе рудообразования был изучен изотопный состав углерода карбонатов, представляющий все минеральные ассоциации месторождений и изотопный состав углерода известняков района. Изучено также содержание и химический состав органического вещества, изъяленного из рудных тел месторождения. Изотопный состав углекислоты, образующейся за счет окисления органического вещества, значительно отличается от изотопного состава углекислоты любого другого происхождения. Даже небольшая добавка органогенной  $\text{CO}_2$  углерода, должна сдвигать изотопное отношение углерода в углекислоте гидротермальной системы в сторону более низких значений  $\delta^{13}\text{C}$ . Поэтому изучение эволюции изотопного состава углекислоты в ходе гидротермального процесса может быть одним из путей обнаружения окислительно-восстановительных реакций с участием органического вещества и выяснения влияния этих реакций на рудообразование.

Данные по изотопному составу углерода карбонатов показывают (рис. 2), что изменения характера растворов сопровождались изменением изотопного состава углерода углекислоты, присутствовавшей в системе. Карбонаты продуктивных ассоциаций, а также углекислота, присутствовавшие в системе во время отложения сульфидов и золота, обогащены легким изотопом углерода ( $\delta^{13}\text{C}$  от -2,6 до +0,1%) относительно до ( $\delta^{13}\text{C}$  от +3,2 до +6,9%) и послепродуктивных ( $\delta^{13}\text{C}$  от -0,1 до +1,7%) ассоциаций.

Обогащение углекислоты легким изотопом углерода происходит параллельно с увеличением содержания углекислоты в составе флюидных включений в минералах. В то же время содержание органического вещества в минеральных ассоциациях падает. Это может рассматриваться как свидетельство того, что изменение



2005

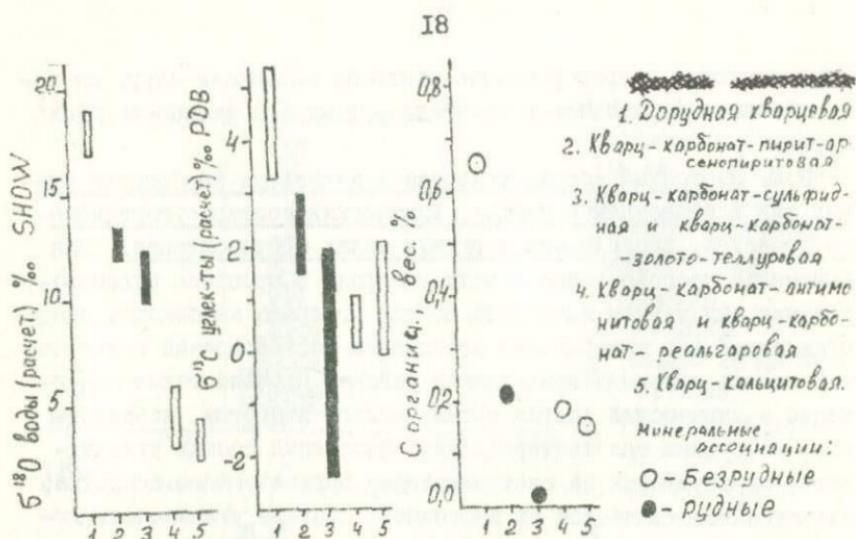


Рис.2. Изменение изотопного состава кислорода (а) и углерода (б) карбонатов и содержание органического вещества (в) по минеральным ассоциациям

изотопного состава карбонатов в продуктивную стадию связано с окислением части органического вещества рудных тел до  $\text{CO}_2$  (появление органогенной изотопно легкой  $\text{CO}_2$  в гидротермальной системе).

Проведено также изучение изотопного состава кислорода гидротермальных карбонатов, что дает возможность оценить изотопный состав кислорода воды гидротермальных растворов, равновесных с изученными минералами и позволяет сделать заключение о возможных источниках воды гидротермальной системы. Из полученных данных следует, что вода растворов сформировавшихся рудные ассоциации обогащена тяжелым изотопом кислорода (значение  $\delta^{18}\text{O}$  около +18‰). При формировании продуктивных ассоциаций в гидротермальной системе появляется изотопно более легкая вода (значение  $\delta^{18}\text{O}$  от +12,5 до +10‰). Минеральные ассоциации позднесульфидной стадии отлагались из воды с еще более легким изотопным составом кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$  от +6,2 до +3,5‰).

Расчетные величины  $\delta^{18}\text{O}$  воды гидротермальных растворов,

сформировавших продуктивные минеральные ассоциации указывают на то, что эти растворы являлись продуктом смешения изотопно тяжелых вод, отлагавших минералы дорудных ассоциаций, с более изотопно-легкими водами.

Исследование характера органического вещества. Для подтверждения предположения об окислении органического вещества в растворах, отлагавших рудную минерализацию, исследован химический состав этого вещества, извлеченного из минеральных ассоциаций месторождений. В органическом веществе определены содержания углерода, водорода и азота. После этого проведен групповой анализ вещества, который разделялся на три фракции — метано-нафтеновые углеводороды, бензольные смолы и спиртно-бензольная смолы.

Содержание органического вещества в рудных телах месторождения варьирует от 0,7% в рудных телах, представленных до-рудной минеральной ассоциацией до 0,01% в продуктивных участках рудных тел.

Данные по элементному и групповому составу битумоидов указывают на большую степень окисленности органического вещества из продуктивных минеральных ассоциаций. Процесс окисления органического вещества в продуктивную стадию отражается в изменении как элементного, так и группового состава битумоидов. Битумоиды из продуктивных ассоциаций содержат больше кислорода и спиртно-бензольных смол (наиболее окисленных полярных компонентов) по сравнению с битумоидом из безрудных ассоциаций. Характерно также отсутствие нафтеновоароматической фракции в составе углеводородов. Характерной чертой элементного состава этих битумоидов является отсутствие в них азота. В то же время параллельно с этим происходило обогащение гидротермальных растворов ионами  $NH_4^+$ .

#### ГЛАВА IV. ОБСУЖДЕНИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Минералогическое изучение руд и термометрические исследования указывают на то, что эволюция гидротермального раствора на всех трех объектах носила сходный характер. Минералооб-

разование шло на фоне снижающейся температуры минералообразующих растворов, повышения величин окислительно-восстановительного потенциала и роста кислотности раствора. Образование основной массы золотой минерализации на всех объектах по времени совпадает с заключительным этапом формирования раннесульфидной минерализации (полиметаллические и золото-теллуровые ассоциации). Отмеченное минералого-геохимическое родство изучаемых объектов, а также и то, что Зодское месторождение наиболее полно представляет минеральные ассоциации, характерные для других золоторудных месторождений района, позволяет нам распространить данные, полученные для Зода и на другие исследуемые месторождения.

Суммируя весь комплекс исследований можно предложить следующую схему формирования изучаемого типа месторождений, включающую соображения об источниках рудного вещества и гидротермальных растворов, условий переноса золота гидротермальными растворами и возможные причины отложения полезных компонентов.

**IV. I. Источники вещества гидротермальной системы.** В.Л.Барсуковым и И.Д.Рябчиковым показано, что преобладающую роль в качестве источника рудного вещества играет не магматический расплав, а уже закристаллизованная магматическая порода. Все чаще в качестве источника металлов рассматриваются также осадочно-метаморфические и осадочные породы. Вышесказанное подтверждается и нашими исследованиями. Данные по изотопному составу карбонатов дорудной стадии и рассчитанные на основании их значения  $\delta^{18}\text{O}$  воды этих растворов свидетельствуют о том, что эти воды находились в контакте с известняками и вулканогенно-осадочными породами района и имели метаморфогенную природу. Эти растворы выносили из названных выше пород углекислоту и органическое вещество.

Растворы, с которыми дорудные растворы смешивались в рудной зоне имели другой источник, о чем говорит изотопный состав кислорода и отличия в солевом составе.

По-видимому, отмеченные растворы контактировали с другими ти-

пами пород, вероятно, основными (габброидами, на что указывает изотопный состав серы), в результате чего происходило частичное окисление сульфидной серы этих пород до сульфатной в зоне смещения растворов. Окисление органического вещества до  $\text{CO}_2$  внесло вклад в карбонатную составляющую гидротермальной системы.

**IU.2. Характер гидротермальных растворов.** Растворы, отложившие минеральную ассоциацию дорудной стадии, характеризовались тяжелым изотопным составом кислорода воды и высокими концентрациями органического вещества и  $\text{CH}_4$  в газовой фазе, высокими концентрациями  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{Cl}$  и низким содержанием сероводорода. Углекислота этих растворов обогащена тяжелым изотопом углерода, а сульфиды — тяжелым изотопом серы. Температуры гомогенизации газово-жидких включений кварцев из этой ассоциации лежат в интервале 380–360°C. Судя по минеральному составу этой стадии, растворы отлагавшие эту минеральную ассоциацию носили слабо щелочной характер и обладали низким окислительно-восстановительным потенциалом. Причем, в процессе формирования минеральных ассоциаций, раствор эволюционировал в сторону снижения pH и некоторым повышением окислительно-восстановительного потенциала.

Во время формирования продуктивных ассоциаций в пределах рудных полей и области разгрузки гидротермальных растворов появляется вода с более легким изотопным составом кислорода. Эти растворы смешивались с растворами первого этапа формирования минерализованных зон и вступали с ними во взаимодействие. Смешение растворов фиксируется по изменению изотопного состава кислорода воды растворов рудной стадии, по изменению их солевого состава (сильно увеличивается концентрация в составе растворов ионов  $\text{K}$  и  $\text{Na}$ ). Окислительно-восстановительное взаимодействие, происходящее в гидротермальной системе фиксируется по изменению соотношений окисленных и восстановленных форм углерода и серы в гидротермальных растворах и изменением изотопного состава углекислоты и серы сульфидов системы, относительно дорудной стадии. В составе газовой фазы включений возрастает содержание углекислоты и падает содержание

$\text{CH}_4$ . Количество органического вещества падает и увеличивается степень его окисленности. Значительно снижается концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  иона в растворе и параллельно с этим происходит увеличение концентрации сероводорода в растворах, отложивших продуктивные минеральные ассоциации. Содержание золота и серебра в растворах продуктивной стадии падает, что вероятно связано с выпадением золота из раствора. Температуры гомогенизации газово-жидких включений кварцев из продуктивных минеральных ассоциаций составляет 320–290°С.

Минеральные ассоциации поздней сульфидной стадии имеют локальное развитие на месторождении (Зодское) и отличаются низкой продуктивностью на золото и серебро. Вода растворов, формировавшая эту стадию, обогащена легким изотопом кислорода относительно дорудной и раннесульфидной стадии. Это свидетельствует, видимо, о большом вкладе изотопно легкой воды в гидротермальную систему. Солевой состав растворов этой стадии характеризуется высокими концентрациями  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и очень низкими концентрациями  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  ионов. Содержание сероводорода во включениях самое высокое для всего процесса. В этих растворах появляется самая изотопно легкая сера сульфидов. Содержание золота и серебра возрастает и достигает уровня растворов дорудной стадии, что вероятно связано с растворением некоторой части ранее отложенного золота растворами с высокими содержаниями сульфидной серы. Температура гомогенизации газово-жидких включений кварцев этой стадии 230–160°С. Судя по газовому составу включений содержание углекислоты намного ниже, чем в растворах продуктивной минеральной ассоциации.

IV.3. О формах нахождения и переноса золота и серебра гидротермальными растворами. Из анализа цифрового материала по содержаниям золота и сульфидной серы в составе газово-жидких включений легко видеть, что тенденции изменения содержаний золота и сульфидной серы в ходе развития гидротермального процесса совпадают. На наш взгляд, это свидетельствует в пользу того, что основной формой нахождения золота в гидротермальном растворе в данном случае были гидросульфидные

комплексы. Вероятно, на разных этапах существования гидротермальной системы мог преобладать какой-то один из видов возможных комплексов. При перемене условий могла меняться и преобладающая форма нахождения золота в растворе. Так, на ранних этапах существования гидротермальной системы это могли быть гидроксильные или гидроксохлоридные комплексы золота, которые впоследствии (с ростом содержания сульфидной серы) могли сменяться гидросульфидными.

**IU.4. Условия осаждения золота из гидротермальных растворов.** Основываясь на полученных данных минеральных ассоциаций, характеру изменения температурного режима и эволюции гидротермальных растворов, изотопным данным мы считаем, что основной причиной отложения золота на исследуемых месторождениях были окислительно-восстановительные реакции с участием восстановленных и окисленных форм углерода. Для активного протекания такого рода реакций требуются достаточно высокие температуры. При снижении температуры минералообразующих растворов и замедлении окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию восстановительных геохимических барьеров, снижается и интенсивность осаждения золота. Этим, по нашему мнению, объясняется низкая по отношению к золоту продуктивность рудных тел, сложенных минералами низкотемпературной позднесульфидной стадии. Вероятно, в данном случае уже не окислительно-восстановительные процессы ответственны за осаждение золота, а процессы сорбции и соосаждения. Такое допущение хорошо согласуется и с минералогическими наблюдениями. Так, в ранних минеральных ассоциациях, даже при невысоких содержаниях золота в рудном теле, мы постоянно наблюдаем выделения самородного золота и теллуридов золота (средний размер частичек 10–40 мкм). В то же время, в рудных телах позднесульфидной стадии, нам не приходилось видеть выделений самородного золота. Золото здесь присутствует, главным образом, в ультрамикродисперсной форме (величина частиц менее 1 мкм) и достаточно равномерно распределено в минералах рудных тел.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Основные результаты работы могут быть представлены в виде следующих выводов:

1. Методами термобарогеохимических исследований установлены температуры формирования основных минеральных ассоциаций Зодского, Меградзорского и Тейского золоторудных месторождений. Показано, что для кварцев продуктивных ассоциаций характерен достаточно узкий интервал температур гомогенизации 320–250°C.

2. По данным изучения состава газово-жидких включений установлено, что минералообразующие растворы на месторождении, характеризуются кальциево-магниево-бикарбонатно-хлоридным солевым составом. Содержание сульфидной серы повышается от дорудных минеральных ассоциаций к продуктивным. Определены концентрации золота и серебра в составе газово-жидких включений в кварцах Зодского и Меградзорского золоторудных месторождений.

3. На основании изучения газового состава включений в кварцах Зодского золоторудного месторождения выявлена четкая закономерность, выражаящаяся в значительном возрастании концентрации преобладающего газа – углекислоты, в продуктивный этап минералообразования.

4. Исследования изотопного состава серы и углерода показали, что наиболее вероятным источником углерода и органического вещества рудных тел служили осадочные породы района. Источником серы – вмещающие изверженные породы, в первую очередь габброиды.

5. Исследования рассеянного в рудных телах органического вещества указывают на снижение его содержаний и большую степень окисленности в продуктивных минеральных ассоциациях по сравнению с органическим веществом до- и послепродуктивной ассоциации.

6. Установлено облегчение изотопного состава углерода в карбонатах продуктивных минеральных ассоциаций.

Высказано соображение, что облегчение изотопного состава

углерода связано с окислением органического вещества и поступлением дополнительных количеств углекислоты с изотопно легким углеродом в гидротермальный раствор.

Опубликованные работы по теме диссертации

1. К генезису некоторых золоторудных месторождений Армении (в соавторстве с Т.М.Сущевской, Э.С.Александровой, С.В.Козеренко, Н.Н.Колпаковой). В сб. Термобарогеохимия и рудогенез. т.2, Владивосток, 1978, стр.216.
2. Экспериментальные данные о концентрациях золота и серебра в гидротермальных растворах (по результатам анализа газово-жидких включений) (в соавторстве с Н.Н.Барановой, С.В.Козеренко, Т.Г.Дарьиной, Б.В.Савельевой). Геохимия, № 8, 1980, стр. II46-II57.
3. Температурные условия формирования некоторых золоторудных месторождений Арм.ССР (в соавторстве с С.В.Козеренко, Е.О.Манучарянцом). Изв. АН Арм.ССР, "Науки о Земле", № 2, 1981, стр.65-73.
4. Результаты изучения газовых компонентов рудообразующих растворов золоторудного месторождения (в соавторстве с Т.М.Сущевской, С.Н.Князевой, С.В.Козеренко). Изв. АН Арм. ССР "Науки о Земле", № 3, стр.45-33, 1981.
5. Распределение изотопов серы в сульфидах золоторудного месторождения и вмещающих их породах (в соавторстве с В.А.Гриненко). Изв. АН Арм. ССР,"Науки о Земле", № 3, 1982, стр. 20-27.
6. Влияние окислительно-восстановительных реакций с участием углерода на формирование золоторудного месторождения Армянской ССР. (в соавторстве с Л.А.Банниковой, В.Л.Барсуковым, В.В.Волковым). Геохимия, № 7, 1982, стр.

ПЕОХИ АН СССР

Подписано к печати 25.03.83

Заказ 04      Тираж 102      Объем 1,0 уч.-изд.л.

## ПЛАН ОПИСАНИЯ РУДОНОСНОЙ ФОРМАЦИИ

## I. План описания рудоносных формаций.

I.1. Геолого-структурное положение формации, обоснование ее возраста (геологические и радиологические данные).

I.2. Краткое петрологическое описание членов формации и их взаимоотношений. При описании обязательно привести аналитические данные в виде диаграмм:

I.2.1. А-Р-М,  $Q-Af-An$ ,  $Q-An-C_2$ ,  $Sil_2-Na_2O+K_2O$ , а для вулканитов еще и диаграмму по Куно.

I.2.2. Геохимические особенности сложнодифференцированных плутоников отразить с помощью диаграммы коэффициентов накопления интересных элементов.

I.3. Краткое описание месторождений, рудопоявлений, связанных рассматриваемой формацией.

## I.4. Критерии рудоносности магматических формаций.

При написании этого раздела необходимо отразить:

- дифференцированность расплава и многофазность интрузивов;
- насыщенность расплава флюидами и присутствие порфировых вкраплениников;
- принадлежность гранитоидов к  $J$  или  $S$  типам по классификации Чапелла и Уайта;
- длительность формирования интрузивов из расплавов, близких к котектике;
- проявление автометаморфических процессов (полевошпат-кварцевые метасоматиты и др.);
- появление собственных акцессорных минералов и минералов-узников во включениях для элементов, на которые специализирован интрузив;
- коэффициенты накопления для дифференцированных интрузивов;
- присутствие первичных сверхконцентрированных включений-рассолов;
- увеличение содержаний интересующих элементов в породообразующих кварцах из пород, соответствующих последовательным дифференциатам;
- изотопные данные по кислороду, водороду, сере.

## 2. Заключение.

2005