



УДК 553.065.12

ГАЗОВЫЙ СОСТАВ РУДООБРАЗУЮЩЕГО ФЛЮИДА ЗОЛОТОРУДНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ СИНИЛЬГА, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

Н. В. Сокерина, С. Н. Шанина, С. И. Исаенко

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
sokerina@geo.komisc.ru

Важнейшим компонентом минералообразующих систем являются газы. Нами проведено изучение газового состава флюидных включений методами газовой хроматографии и рамановской спектроскопии. Во включениях установлены такие компоненты, как вода, углекислый газ, азот, метан и угарный газ. Для включений в золоторудном кварце характерно повышенное содержание углекислого газа, что свидетельствует о его активной роли при формировании проявления.

Ключевые слова: золото, газовая хроматография, рамановская спектроскопия.

GAS COMPOSITION OF THE ORE-FORMING FLUID OF SINILGA GOLD DEPOSIT, POLAR URALS

N. V. Sokerina, S. N. Shanina, S. I. Isaenko
Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

Gases are the major components of the mineral-formation systems. Gas composition of fluid inclusions was determined by gas chromatography and Raman spectroscopy. Water, carbon dioxide, nitrogen, methane and carbon monoxide were identified. The highest content of carbon dioxide is typical for inclusions in gold ore quartz of secant veins that indicate on its active role in the deposit formation.

Keywords: gold, gas chromatography, Raman spectroscopy.

В рудообразующем флюиде важную роль играют газы. Их состав и соотношение зависят от температурного режима минералообразования, литологического состава вмещающих пород, гипсометрического уровня рудного тела и других факторов. Гидротермальные растворы, формировавшие рудные и безрудные участки золотопроявлений, как правило, четко различаются по количественным соотношениям газовых компонентов. Поэтому изучение газового состава включений позволяет решать металлогенические задачи, определять условия миграции и отложения рудного вещества.

Геологическое строение участка

Синильга относится к проявлениям золото-кварц-сульфидного формационного типа [2]. Оно расположено в центральной части Приполярного Урала, в верховье р. Пелингиной. Проявление приурочено к экзоконтакту Народинского гранитного массива. Вмещающие породы представлены сланцами пуйвинской свиты среднего рифея, которые Я. Э.

Юдович [12] относит к слабографитистым сланцам.

На территории проявления наблюдаются большое количество кварцевых жил. Широко распространены кварцевые, карбонат-кварцевые, карбонат-хлорит-кварцевые жилы, залегающие согласно сланцеватости (согласные жилы). Они наиболее ранние по времени образования, имеют линзовидные, линзовидно-четковидные, извилистые формы. Мощность их колеблется в широких пределах, достигая 3.0 м. Контакты жил с вмещающими породами резкие, нарушенные. Наблюдаются околожильные ореолы гидротермального изменения пород, которые рассланцованы, иногда хлоритизированы, мусковитизированы. В согласных жилах часто присутствует ильменит, иногда обнаруживается пирит. Эти жилы, как правило, не содержат золото-рудную минерализацию.

Рудная минерализация приурочена к секущим кварцевым жилам. Они более поздние по времени образования, чем согласные, имеют плитовидную форму. Мощность секущих жил обычно составляет 0.3–0.5, редко достигает 1.0 м. По

простираению отдельные жилы прослеживаются на несколько десятков метров. Контакты с вмещающими породами резкие, нарушенные. Наблюдаются околожильные ореолы гидротермального изменения шириной 1.0–1.5 м. Измененные породы более пористые, серицитизированные. На многие секущие кварцевые жилы наложена золото-сульфидная минерализация. В их составе также присутствуют галенит, пирит, арсенопирит, мусковит, анкерит, халькопирит, пирротин, сфалерит, марказит, магнетит, рутил, ильменит, анатаз, хлорит, ортоклаз, гетит, гидрогетит, церрусит, англезит, сера, плюмбозит, ковеллин, малахит, скородит, гематофонит. Сведения о детальном геологическом строении, составе рудных тел, о содержании золота изложены в ряде работ [4, 6, 10, 11].

Методы исследований

Для изучения газового состава флюидных включений нами были использованы методы газовой хроматографии и рамановской спектроскопии. Газовый состав индивидуальных включений изучался методом рамановской спектроско-



пии. Спектроскопическое исследование образцов жильного кварца проводилось в полированных сколах пород на высококоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре. Для регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм, размер конфокального отверстия составлял 300, щель — 100 мкм, мощность возбуждающего излучения Ar⁺ лазера — 120 мВт (514.5 нм).

Валовый состав газов был проанализирован на газовом хроматографе «Хром-5» с приставкой для термического вскрытия включений, для анализа использовались навески кварца массой 0.5 г, фракции 0.25–0.5 мм. Проба предварительно в течение 30 мин. продувалась гелием при температуре 100 °С. Декрепитация включений производилась при температуре 500 °С. Чувствительность метода по основным компонентам составила: для азота, метана и угарного газа 10⁻²; для углекислого газа 2·10⁻² и для воды 10⁻³ мкл. С целью сравнения данных хроматографического анализа с данными рамановской спектроскопии полученные результаты были пересчитаны на молярные проценты. При пересчете учитывалась только газовая фаза.

Результаты исследований и их обсуждение

В процессе работы нами было проведено изучение газового состава флюидных включений в незолоторудных (согласных) и золоторудных (секущих) кварцевых жилах. В согласных жилах

исследовались включения в жильном кварце, в секущих — в кварце двух генераций: жильном кварце и кристаллах горного хрусталя. Однако нам удалось проанализировать только одну пробу из горного хрусталя в связи с трудностью отбора образцов, поскольку эта генерация кварца в основном представлена мелкими шетками и лишь иногда встречаются относительно крупные кристаллы.

Состав индивидуальных включений определялся методом рамановской спектроскопии. Предварительно было проведено визуальное изучение флюидных включений (рис. 1).

В кварце из секущих жил встречены одно-, двух- и трехфазовые включения. Однофазовые включения заполнены газом либо водным раствором. В двух- и трехфазовых, как правило, наблюдаются водный раствор и углекислота (жидкая и газообразная). Редко встречаются трех-четырефазовые включения с твердой фазой, диагностика которой нами не проводилась, но можно предположить, что она представлена минералом-хозяином либо кальцитом. В кварце из согласных жил наблюдаются одно-двухфазовые включения. Однофазовые включения в основном заполнены водным раствором, двухфазовые — водным раствором и газом.

Для рамановской спектроскопии газовой фазы были отобраны несколько преимущественно сингенетичных включе-

ний. Мы установили, что газовая фаза этих включений в основном состоит из углекислого газа (табл. 1), содержание которого в них увеличивается в направлении от наиболее ранних к наиболее поздним генерациям кварца. Минимальное среднее количество углекислого газа зафиксировано во включениях в жильном кварце согласных жил, максимальное — в кристаллах горного хрусталя (табл. 1). Чистая углекислота встречается крайне редко и наиболее характерна для включений в самой поздней генерации кварца — в кристаллах горного хрусталя из секущих жил. В основном в газовой фазе наблюдается смесь нескольких газов.

Чаще всего в виде примеси к углекислому газу встречается азот. Его содержание во включениях уменьшается в направлении от наиболее ранних к наи-

Таблица 1

Состав газов во флюидных включениях кварца по данным рамановской спектроскопии, мол. %

Номер образца	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂ /CH ₄
Жильный кварц секущих жил				
0608-2	94.3	5.1	0.6	—
-//-	52.4	42.6	5.0	—
-//-	87.0	132.0	0.0	—
-//-	92.4	7.3	0.3	—
-//-	93.6	5.5	0.8	—
-//-	70.0	27.3	2.7	—
-//-	49.0	45.3	5.7	—
0608	86.7	13.3	0.0	—
-//-	46.5	48.2	5.3	—
-//-	89.3	10.7	0.0	—
-//-	28.9	63.6	7.5	—
Среднее	71.8	25.6	2.5	28.7
Горный хрусталь				
060	91.0	8.2	0.8	—
-//-	88.6	10.9	0.5	—
-//-	86.9	12.6	0.5	—
-//-	88.3	11.7	0.0	—
-//-	95.1	4.9	0.0	—
-//-	100.0	0.0	0.0	—
-//-	100.0	0.0	0.0	—
-//-	96.8	2.8	0.4	—
-//-	92.1	7.3	0.6	—
-//-	91.3	8.1	0.6	—
Среднее	93.0	6.7	0.3	310.0
Жильный кварц согласных жил				
604	74.8	23.1	2.1	—
-//-	70.0	26.6	3.4	—
-//-	51.5	44.3	4.2	—
Среднее	65.4	31.3	3.2	20.4

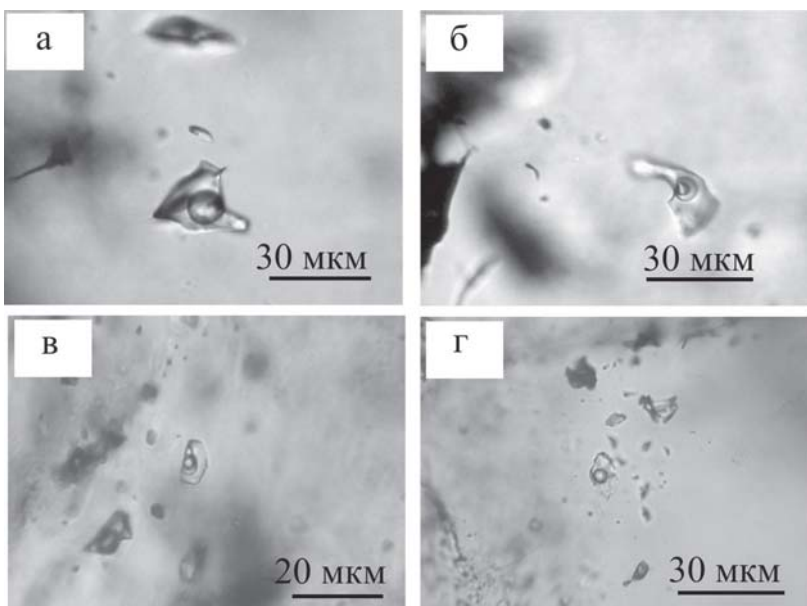


Рис. 1. Флюидные включения: а — двухфазовое и б — трехфазовое включения в кристаллах горного хрусталя; в — четырехфазовое включение в жильном кварце из секущих жил; г — двухфазовое включение в жильном кварце из согласных жил

более поздним генерациям кварца. Максимальное среднее количество азота характерно для включений в кварце согласных жил, минимальное — в жильном кварце секущих жил и кристаллах горного хрусталя.

Кроме того, в составе газовой фазы присутствует метан, но в очень незначительном количестве. Его содержание, как и в случае с азотом, снижается в направлении от наиболее ранних к наиболее поздним генерациям кварца. Наибольшее среднее количество метана характерно для включений в жильном кварце согласных жил, наименьшее — для включений в кристаллах горного хрусталя (табл. 1). Для определения степени окисления минералообразующей среды обычно используется соотношение CO_2/CH_4 [1, 7, 13]. По данным рамановской спектроскопии в изученных нами включениях оно варьирует от 20.4 до 310.0, наименьшее значение отмечается в кварце

согласных жил, наибольшее — в кристаллах горного хрусталя из секущих жил. Во включениях жильного кварца из секущих жил CO_2/CH_4 равно 28.7. Угарный газ во включениях методом рамановской спектроскопии не обнаружен.

Валовый состав включений был проанализирован методом газовой хроматографии (табл. 2), который в отличие от рамановской спектроскопии, позволяет определять количественное содержание воды. В результате мы установили, что наибольшее количество воды присутствует во включениях в кварце согласных жил, наименьшее — в кварце секущих жил. Значение соотношения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ в пробах в среднем равно 0.4 и 1.4 соответственно.

При подсчетах количественных соотношений различных газов в составе флюидных включений нами было установлено, что хроматографический анализ в основном подтверждает данные раманов-

ской спектроскопии. Как уже было сказано выше, газовая фаза флюидных включений в основном состоит из углекислого газа (рис. 2).

Максимальное его количество характерно для включений в кристаллах горного хрусталя, минимальное — в кварце согласных жил.

Вторым по значимости газом в составе флюидных включений является азот. Максимальное его содержание фиксируется в жильном кварце секущих жил, минимальное — в кристаллах горного хрусталя.

Метан содержится в очень незначительных количествах, что также подтверждено данными рамановской спектроскопии. Максимальные содержания этого газа отмечаются во включениях в жильном кварце согласных жил, минимальные — в жильном кварце секущих жил. Определены средние значения соотношений CO_2/CH_4 , по данным хро-

Таблица 2

Состав газов во флюидных включениях по данным газовой хроматографии

Номер образца	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CO ₂ /H ₂ O	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	CO ₂ /CH ₄
	мкг/г						мол. %				
Жильный кварц из секущих жил											
4093	9.1	1.9	0.4	70.2	37.3	1.9	2.1	3.9	1.5	92.5	63.8
4094	1.4	1.3	0.3	38.3	17.2	2.2	5.1	4.7	1.9	88.3	46.5
4325	11.3	1.2	0.5	68.3	27.4	2.5	19.9	2.1	1.5	76.5	49.7
4068	3.5	2.0	0.4	63.9	59.3	1.1	7.5	4.3	1.5	86.8	58.2
4333	4.6	1.8	0.3	35.1	37.2	0.9	15.7	6.2	1.8	76.3	42.6
4337	12.9	4.0	0.5	67.1	12.6	5.3	21.3	6.6	1.5	70.6	48.7
4218	7.6	1.2	0.4	34.5	101.2	0.3	24.2	3.8	2.2	69.8	31.3
4077	3.2	1.1	0.2	38.0	25.7	1.5	11.1	3.8	1.2	83.9	69.3
4095	5.7	4.0	0.2	53.1	31.2	1.7	13.0	9.1	0.8	77.1	96.4
4208	7.6	1.4	0.4	111.3	29.6	3.8	9.4	1.7	0.9	88.0	101.1
4211	6.0	1.2	0.6	65.8	61.0	1.1	12.0	2.4	2.1	83.5	40.0
4206	2.4	2.5	0.3	16.1	20.8	0.8	15.2	16.5	3.3	65.0	19.5
Среднее, мас. %	6.3	2.0	0.4	55.1	38.4	1.4	14.3	4.5	1.6	79.6	50.0
	6.1	1.9	0.4	54.0	37.6	—	14.3	4.6	1.6	79.6	50.4
Горный хрусталь из секущих жил											
4208а, мас. %	3.9	1.9	0.5	65.2	57.1	1.1	8.1	3.9	1.8	86.1	47.3
	3.03	1.48	0.39	50.70	44.40	—	—	—	—	—	—
Жильный кварц из согласных жил											
4216	1.1	1.0	0.2	12.3	8.9	1.4	10.7	9.7	3.4	76.2	22.3
4214а	1.6	3.5	0.2	12	22.9	0.5	12.2	26.8	2.7	58.4	21.9
4133	2.4	1.4	0.3	20.9	48.7	0.4	13.6	7.9	3.0	75.5	25.3
4134	1.8	0.2	0	10.4	8.7	1.2	20.9	2.3	0.0	76.8	—
4212	1.4	0.7	0.3	8.8	6.6	1.3	17.0	8.5	6.4	68.1	10.7
4213	2.7	2.4	0.2	14.9	27.7	0.5	18.1	16.1	2.3	63.5	27.1
4210	1.6	1.0	0.2	8.9	17.2	0.5	18.6	11.6	4.1	65.8	16.2
4215	3.0	1.5	0.7	20.2	216.2	0.1	16.2	8.1	6.6	69.2	10.5
4224	0.0	2.3	0.2	11.3	9.5	1.2	0.0	23.4	3.6	73.1	20.5
4224а	0.0	0.9	0.2	8.89	10.6	0.8	0.0	13.0	5.1	81.9	16.2
4215а	0.0	3.0	0.2	8.5	9.7	0.9	0.0	34.3	4.0	61.8	15.4
Среднее, мас. %	1.4	1.6	0.2	12.5	35.2	0.4	12.4	14.3	3.8	69.5	18.1
	2.8	3.2	0.5	24.5	69.1	—	—	—	—	—	—

Прочерк — подсчет не проводился.

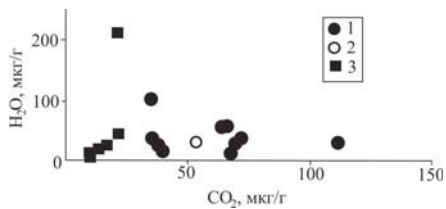


Рис. 2. Зависимость между содержанием углекислого газа и воды:

1 — в жильном кварце из секущих жил, 2 — в горном хрустале из секущих жил; 3 — в жильном кварце из согласных жил

маатографического анализа, максимальное значение установлено для жильного кварца секущих жил, минимальное — для жильного кварца согласных жил (50.0 и 18.1 соответственно).

Отличие результатов хроматографического анализа от результатов рамановской спектроскопии заключается главным образом в содержании угарного газа (рис. 3), который, как было отмечено выше, в отдельных включениях методом рамановской спектроскопии обнаружен не был. В то же время газовая хроматография диагностировала незначительное количество этого газа во всех проанализированных пробах. Это может быть связано с тем, что его концентрация в отдельных включениях невелика и чувствительность рамановского спектрометра не позволяет его определить. Возможна и другая причина, обусловленная проведением хроматографического анализа: несмотря на то, что используемые нами установка для пиролиза и методика проведения анализа минимизируют синтез отдельных газов во время нагрева пробы, полностью исключить это явление невозможно.

Таким образом, можно предположить, что формирование золоторудной минерализации на рудопроявлении Синильга происходило при активном участии углекислотного флюида. Постоянство связи золота с углекислотой в минералообразующих растворах констатировали многие исследователи [3, 8, 9 и др.]. Эта же закономерность наблюдается и на данном рудопроявлении. Участие остальных газов весьма несущественно. Кроме того, повышенное содержание метана и азота (в сингенетических включениях) прежде всего характерно для согласных (более ранних) жил, имеющих гидротермально-метаморфогенное происхождение, поэтому можно предположить, что его источником являются вмещающие породы, представленные углеродсодержащими сланцами пуйвинской свиты. Известно, что при повышенных температурах в углеродсодержащих вмещающих породах возможна реакция вза-

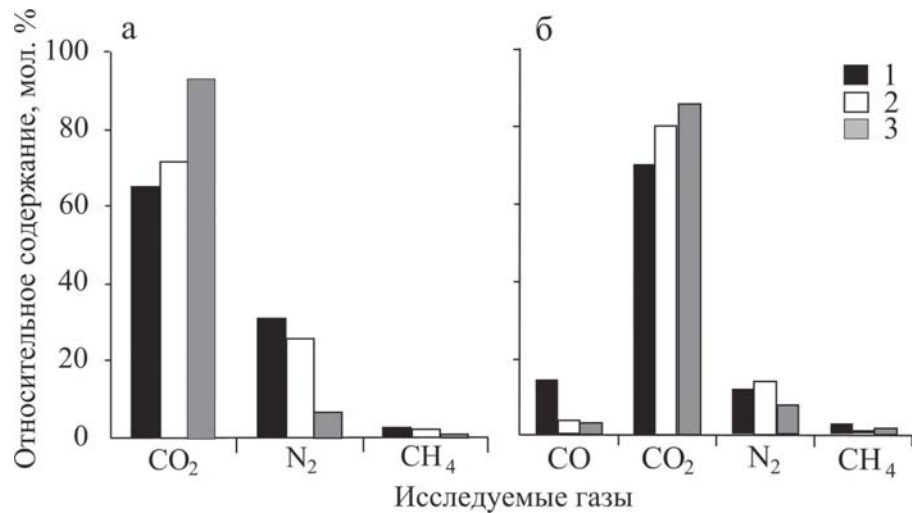


Рис. 3. Относительные содержания газов во включениях по данным рамановской спектроскопии (а) и газовой хроматографии (б): в жильном кварце согласных жил (1) и секущих жил (2), в кристаллах горного хрустала (3)

имодействия графита и аммиака вмещающих пород с образованием метана и азота [7, 13]. Метан и азот могут появиться вследствие метаморфизма при взаимодействии углерода и воды. Кроме того, метан и углекислый газ могут выделяться при взаимодействии углерода и воды, причем сначала образуется преимущественно метан, затем — углекислый газ как конечный продукт окисления углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ 1310.2012.5, программ: УрО и ДВО РАН № 12-С-5-1006, Президиума РАН № 12-П-5-1027, ОФИ УрО РАН № 11-5-20-НДР.

Литература

1. Банникова Л. А. Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. М.: Наука, 1990. 207 с.
2. Гранович И. Б., Тарбаев М. Б. Минерально-сырьевая база золота Республики Коми и пути ее освоения // Руды и металлы, 1996. № 4. С. 5—15.
3. Долгов Ю. А., Томиленко А. А., Гибиер Н. А. Флюидный режим формирования и термобарогеохимические критерии золотоносности кварцевых жил в метаморфических породах // Термобарогеохимия минералообразующих процессов. Новосибирск, 1990. С. 7—19.
4. Кузнецов С. К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с.
5. Миронова О. Ф., Наумов В. Б., Салазкин А. Н. Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // Геохимия, 1992. № 7. С. 979—991.
6. Озеров В. С. Метаморфизованные россыпи золота Приполярного Урала //

Руды и металлы, 1996. № 4. С. 28—37.

7. Прокофьев В. Ю. Исследование флюидных включений в минералах Олимпиадинского Au-(Sb-W) месторождения (Енисейский кряж) // Геохимия, 1994. № 7. С. 1012—1029.

8. Сокерина Н. В. Флюидные включения в жильном кварце рудопроявления Чудное // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 1999. № 7. С. 3—4.

9. Сокерина Н. В., Шанина С. Н. Термобарогеохимические условия образования жильного кварца золотопроявления Синильга, Приполярный Урал (по данным изучения газожидких включений) // Уральский геологический журнал, 2001. № 4. С. 145—154.

10. Тарбаев М. Б., Кузнецов С. К. Золоторудное проявление Синильга на Приполярном Урале // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 1996. № 25. С. 94—103. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 90).

11. Тарбаев М. Б., Янулова Л. А., Филиппов В. Н. Минералогия зоны окисления одного из рудопроявлений Урала // Минералогия Тимано-Североуральского региона. Сыктывкар, 1989. С. 130—137. (Тр. Института геологии Коми НЦ УрО АН СССР. Вып. 72).

12. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.

13. Bottrell S. H., Carr L. P., Dubessy J. // Mineral Mag., 1988. V. 52. P. 451.

Рецензент
д. г.-м. н. С. К. Кузнецов