

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ВОЗРАСТ ФОРМИРОВАНИЯ ВАСИЛЬКОВСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Северный Казахстан)

М.О. Хоменко, Н.А. Гибшер, А.А. Томиленко, Т.А. Бульбак, М.А. Рябуха, Д.В. Семенова

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

Суперкрупный золоторудный штокверк Васильковского месторождения с запасами золота более 380 т расположен в Северном Казахстане и локализован на контакте порфиробластовых гранодиоритов и диоритов. Своеобразие Васильковского месторождения заключается в широком развитии в пределах штокверка серого, так называемого «рудного», золотоносного кварца, который совместно с белым кварцем, слагает кварц-сульфидные жилы и прожилки штокверка.

На основе термобарогеохимических и изотопно-геохимических данных установлено, что серый кварц и арсенипирит Васильковского месторождения сформирован при участии водных флюидов K-Na-Mg-Cl-содержащего, углекисло-углеводородного состава в интервале температур от 250 до 550 °С, сопровождавшихся вариациями флюидного давления от 0.1 до 2.5 кбар, солёности от 7.0 до 22.5 мас. % NaCl-экв., эпизодически превышающей 30—40 мас. %. Циклическая повторяемость флуктуаций сопровождалась осаждением золота, что привело к образованию богатого золотом прожилкового типа руд в центральной части штокверка. Белый кварц формировался при более низких температурах в интервале от 150 до 350 °С и давлениях от 0.2 до 1.0 кбар при участии Ca-Na-Cl-содержащих флюидов с солёностью 2.0—11.0 мас. % NaCl-экв. В рудообразовании, помимо H₂O и CO₂, участвовали углеводороды и их производные (парафины, олефины, арены, спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты), азотсодержащие (C₂H₃N, C₃H₅N, C₇H₅N, C₈H₅NO₂) и серосодержащие соединения (CS₂, COS, SO₂, C₂H₆S₂ и др.), являющиеся индикаторами восстановительных условий.

Изотопный состав серы сульфидов ($\delta^{34}\text{S} = +5.7...+11.8\text{‰}$) и углерода углекислоты флюидных включений в сером ($\delta^{13}\text{C} = -2.1...-4.6\text{‰}$) и белом ($\delta^{13}\text{C} = -11.0...-21.4\text{‰}$) кварце, а также положительные и отрицательные аномалии европия в кварце указывают на коровый источник флюидов. Серый цвет кварца обусловлен многочисленными CO₂-углеводородсодержащими включениями, углеродистыми частицами и сульфидами. Кристаллизация рудовмещающих гранодиоритов происходила в период от 490 ± 4.4 до 443.5 ± 4.1 млн лет. Возраст площадной калишпатизации гранодиоритов, предшествующей оруденению, составляет 375.2 ± 3.7 млн лет. Формирование золоторудной минерализации протекало в период от 311.7 ± 6.4 до 279.2 ± 2.5 млн лет и продолжалось не менее 30 млн лет.

Серый и белый кварц, золото, флюидные включения, углеводороды, изотопы серы и углерода, Ar-Ar возраст.

PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS AND AGE OF THE VASIL'KOVSKOE GOLD DEPOSIT (northern Kazakhstan)

M.O. Khomenko, N.A. Gibsher, A.A. Tomilenko, T.A. Bul'bak, M.A. Ryabukha, and D.V. Semenova

A superlarge gold-ore stockwork of the Vasil'kovskoe deposit (with gold resources of more than 380 tons) is located at the contact of porphyroblastic granodiorites and diorites in northern Kazakhstan. The specifics of the Vasil'kovskoe deposit is a wide occurrence of gray (so-called ore) gold-bearing quartz, which, together with white quartz, composes quartz-sulfide veins and veinlets in the stockwork. Based on thermobarogeochemical and isotope-geochemical data, we have established that gray quartz and arsenopyrite of the deposit formed with the participation of K-Na-Mg-Cl-containing aqueous CO₂-hydrocarbon fluids at 250–550 °C, 0.1–2.5 kbar, and salinity of 7.0–22.5 wt.% NaCl equiv. (seldom, >30–40 wt.% NaCl equiv.). The cyclic recurrence of parameter fluctuations was accompanied by the deposition of gold, which led to the formation of gold-rich veinlet ores in the stockwork core. White quartz formed at lower temperatures, 120–310 °C, and 0.2–1.0 kbar, with the participation of Ca-Na-Cl-containing fluids with salinity of 2.0–11.0 wt.% NaCl equiv. In addition to H₂O and CO₂, hydrocarbons and their derivatives (paraffins, olefins, arenes, alcohols, ethers, aldehydes, ketones, and carboxylic acids) as well as nitrogen-containing (C₂H₃N, C₃H₅N, C₇H₅N, and C₈H₅NO₂) and sulfur-containing (CS₂, COS, SO₂, C₂H₆S₂, etc.) compounds (indicators of reducing conditions) were involved in the ore formation. The sulfur isotope composition of sulfides ($\delta^{34}\text{S} = +5.7\text{ to }+11.8\text{‰}$) and the carbon isotope composition of CO₂ in fluid inclusions in gray ($\delta^{13}\text{C} = -2.1\text{ to }-4.6\text{‰}$) and white ($\delta^{13}\text{C} = -11.0\text{ to }-21.4\text{‰}$) quartz as well as its positive and negative anomalies of Eu point to the crustal source of the fluids. The gray color of quartz is due to abundant CO₂-hydrocarbon-containing inclusions, carbon particles, and sulfides. Crystallization of ore-hosting granodiorites proceeded in the period from 490 ± 4.4 to 443.5 ± 4.1 Ma. The age of the areal K-feldspathization of granodiorites, preceding the ore formation, is 375.2 ± 3.7 Ma. Formation of gold-including parageneses took place in the period from 311.7 ± 6.4 to 279.2 ± 2.5 Ma, i.e., lasted no less than 30 Myr.

Gray and white quartz, gold, fluid inclusions, hydrocarbons, sulfur and carbon isotopes, Ar-Ar age

ВВЕДЕНИЕ

Крупные золоторудные штокверки, локализованные в магматических породах, представляют собой высокорентабельный тип рудных концентраций, учитывая новейшие технологии переработки минерального сырья [Рафаилович, Лось, 2007; Рафаилович, 2009]. К крупным золоторудным объектам штокверкового типа отнесено и Васильковское золото-сульфидно-кварцевое месторождение с запасами золота более 380 т [Некрасов, 1999; Thompson et al., 1999; Рафаилович, Смирнов, 2006]. Своеобразие Васильковского месторождения заключается в широком развитии в пределах штокверка серого, так называемого «рудного», золотоносного кварца [Исакович, 1987; Константинов и др., 2000; Рафаилович, 2009]. Серый цвет кварца золоторудных месторождений объясняется несколькими причинами. Во-первых, серый цвет кварца зависит от большого количества твердых включений черного и темно-серого цветов неправильной формы, захваченных в процессе его кристаллизации. Иногда твердые частички захватываются в виде твердой фазы в газовой-жидких включениях. К скоплениям твердых микро- и макро-включений, сложенных предположительно углеродистым веществом, приурочена основная масса выделений самородного золота, как было показано В.А. Калюжным на примере месторождений Чукотки [Калюжный и др., 1978]. Вторая причина появления серого цвета у кварца — многочисленные мелкие (меньше 1 мм) выделения сульфидов, рассеянных в кварцевых зернах [Баханова, 1977]. Третий фактор — серый цвет кварца обусловлен присутствием многочисленных мельчайших (несколько микрометров в диаметре) однофазных флюидных включений темного цвета, что связано с быстрой кристаллизацией кварца в обстановке масштабной флуктуации физико-химических параметров [Uemoto et al., 2002].

Цель статьи заключалась в определении температуры, давления и состава флюидов, ответственных за кристаллизацию серого и белого кварца, сульфидов, флюорита и кальцита, слагающих золоторудный штокверк Васильковского месторождения, и выяснении возрастных взаимоотношений между гранитоидным магматизмом, предрудной площадной калишпатизацией и золотым оруденением. Для этого проведен комплекс термобарогеохимических исследований флюидных включений в минералах месторождения, в составе флюидов определены редкоземельные и щелочные элементы, впервые выявлены углеводороды, принимавшие участие в рудообразовании, определен изотопный состав серы сульфидов и углерода углекислоты флюидных включений, а также возраст формирования вмещающих гранитоидов, предрудной калишпатизации и золоторудной минерализации.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВАСИЛЬКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Особенности геологического строения Васильковского золоторудного месторождения подробно изложены в ранее опубликованных трудах [Абишев и др., 1972; Кудайбергенова, Пронин, 1984; Чекваидзе, 1987; Исакович, 1987; Некрасов, 1999; Константинов и др., 2000; Жаутиков, Фомичев, 2004; Рафаилович, Смирнов, 2006; Рафаилович, Лось, 2007; Ужкенов и др., 2008; Рафаилович, 2009].

Месторождение находится на севере Казахстана на территории Северо-Кокшетауской купольно-кольцевой структуры, в 25 км от г. Кокчетав (рис. 1). Рудное поле месторождения расположено в юго-западной части полифазного Алтыбайского интрузивного массива, приуроченного к северному обрамлению Кокчетавской глыбы. Алтыбайская интрузия имеет неоднородное строение и сложена роговообманковыми гранодиоритами, кварцевыми диоритами, габбро-диоритами и порфиробластовыми гранодиоритами. В гранодиоритах широко развита площадная калишпатизация, представленная метакристаллами вторичного микроклина красного и серого цветов. Различие в цвете метакристаллов микроклина объясняется колебаниями содержания оксида железа [Абишев и др., 1972]. В красных метакристаллах содержание Fe_2O_3 колеблется от 0.53 до 0.6 %, а в серых — в два раза меньше (от 0.22 до 0.35 %). Гранодиориты с серым микроклином пространственно тяготеют к эндоконтактной части интрузии и рудным зонам, а гранодиориты с красным микроклином — к периферии рудного поля. Глубина формирования месторождения по геологическим данным оценивается в интервале от 2.5 до 7.0 км [Жаутиков, 2001]. Алтыбайский интрузивный массив крыккудукского комплекса прорывает сложно-дислоцированные метаморфические образования шарыкской свиты. Вдоль северного контакта интрузива шарыкская свита возрастом 1 млрд лет сложена углеродисто-глинистыми, хлоритовыми и кремнистыми сланцами, песчаниками и характеризуется резко выраженной Au-F-Mo-Pb-Zn-As геохимической специализацией с содержанием золота 0.6—0.8 г/т. Месторождение размещается в зоне влияния трех разломов: Широного, Донгульгашского и Васильковского-Березовского (см. рис. 1) [Рафаилович, Лось, 2007]. Вдоль последнего выявлены зоны углеродистого метасоматоза [Ужкенов и др., 2008]. Золотое оруденение приурочено к деформированному контакту порфиробластовых гранодиоритов и диоритов, образуя субвертикальный штокверк площадью 1.5 км² и протяженностью на глубину свыше 1 км (см. рис. 1). Штокверк сложен кварц-сульфидными жилами и прожилками. Среднее содержание золота во всей массе руды составляет 2.9 г/т [Некрасов, 1999]. Золотое оруденение связано с ранней арсенопири-

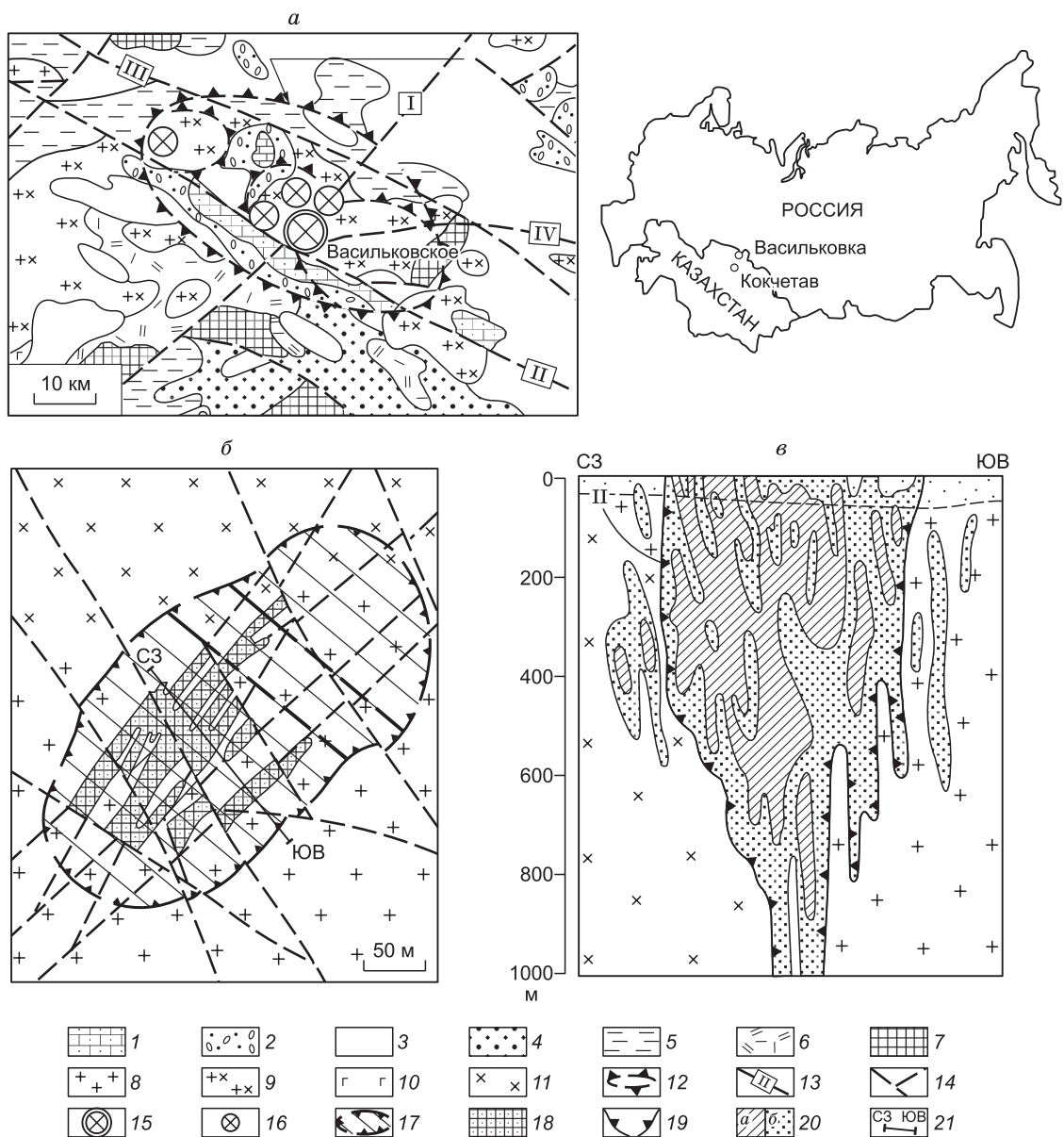


Рис. 1. Геолого-структурная позиция Васильковского золоторудного района (а), геологическая схема Васильковского месторождения (б) и геологический разрез (в), по [Рафаилович, Лось, 2007].

Геологические формации: 1 — терригенно-карбонатная, C_1 ; 2 — молассовая конгломерат-песчаниковая, D_{2-3} ; 3 — терригенная, вулканогенно-терригенная, O_{1-3} ; 4 — терригенная кварцитопесчаниковая, $R_3 - V$ (кокшетауская свита); 5 — углеродисто-терригенно-карбонатная, $R_3 - V$ (шарыкская свита); 6 — порфиридно-порфирировая, R_{1-2} (кууспекская свита); 7 — амфиболит-гнейсовая, PR_{1-2} (зерендинская серия); 8 — лейкогранитовая (гранодиориты, плагиограниты) D_2 (дальненский, золотоношенский интрузивные комплексы); 9 — интрузивы пестрого состава, O_3 (зерендинский комплекс); 10 — габбро-габбро-диориты; 11 — нерасчлененные габбро, диориты; 12 — купольно-кольцевые структуры; 13 — региональные разломы (I — Васильковско-Березовский, II — Донгулагашский, III — Алексеевский, IV — Широшный); 14 — разломы второго и третьего порядков. Золото-сульфидно-кварцевые объекты штокверкового типа: 15 — Васильковское месторождение, 16 — мелкие месторождения и рудопроявления; 17 — контур прожилковой и прожилково-вкрапленной минерализации; 18 — золотоносные штокверки; 19 — контур золотоносного штокверка в разрезе (в); 20 — содержание Au в золотоносном штокверке (а — средние и высокие, б — низкие); 21 — линия геологического разреза.

товой и поздней висмутсодержащей минерализацией, тесно ассоциирующих с жильным, так называемым «рудным» кварцем серого цвета [Абишев и др., 1972; Исакович, 1987; Рафаилович, Лось, 2007]. Золото — микроскопическое (4—120 мкм), высокопробное (840—950 ‰). По данным пробирного анализа керна скважин, распределение содержания золота на глубину штокверка крайне неравномерное. Локально высокие концентрации золота (10—100 г/т) сменяются участками бедных и убогих руд [Аби-

шев и др., 1972]. Важнейший тип метасоматических изменений вмещающих пород — окварцевание, серицитизация и хлоритизация. Оруденению предшествовала и сопутствовала площадная калишпатизация гранодиоритов с образованием метакристаллов микроклина красного и серого цветов [Абишев и др., 1972].

На месторождении выделены три этапа гидротермальной деятельности: предрудный, рудный и пострудный [Абишев и др., 1972; Исакович, 1987]. Во время каждого этапа кристаллизовался кварц. Он составляет 95—97 % объема жильной массы.

Кварц подразделен на три генерации: кварц I (предрудный этап), кварц II (рудный этап) с двумя цветовыми разновидностями: серый, так называемый «рудный» кварц II-а, белый кварц II-б и кварц III (пострудный этап).

В предрудный этап формируются кварц-турмалиновые и кварц-пиритовые незолотоносные прожилки, пятна, гнезда и линзы во вмещающих магматических породах. Кварц I макроскопически представляет собой массивный мелкозернистый агрегат молочно-белого цвета. Этот кварц часто раздроблен, катаклазирован и перекристаллизован, что выражается в появлении гранобластовой микроструктуры, волнистого и мозаичного угасания [Баханова, 1977].

В рудный этап кристаллизуются ранняя кварц-золото-арсенопиритовая и поздняя кварц-золото-висмутовая ассоциации. Минеральный состав кварц-золото-арсенопиритовой ассоциации, которая является главной золотосодержащей на месторождении, представлен серым и белым кварцем, арсенопиритом, пиритом, марказитом, халькопиритом, пирротинном и самородным золотом. На эту ассоциацию наложен более поздний кварц-золото-висмутовый парагенезис, в состав которого входят самородное золото, висмутин, тетрадимит, самородный висмут, арсенопирит, халькопирит, серый и белый кварц. Кварц II — мелкозернистый, не несет следов катаклаза и перекристаллизации, для него характерна тесная ассоциация с сульфидами. По текстурным особенностям рудоносные ассоциации разделены на вкрапленные, прожилково-вкрапленные и прожилковые типы [Абишев и др., 1972]. Вкрапленные руды размещены на периферии рудного поля, прожилково-вкрапленные руды являются переходным типом от вкрапленных к прожилковым, которые находятся во внутренней части штокверка, где сконцентрированы промышленные руды.

В пострудный этап отлагаются безрудные кварц-флюоритовые, флюорит-карбонатные и кварц-кальцитовые прожилки и гнезда, сопровождающие и секущие золоторудные тела. Для пострудного кварца III характерен молочно-белый цвет и отсутствие признаков деформации. Развита эта парагенезисы как в пределах золотоносного штокверка, так и на его флангах [Баханова, 1977; Исакович, 1987].

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основу фактического материала составила коллекция образцов (около 200 штук), собранная внутри золотоносного штокверка (скв. 1673) и на его фланге (скв. 1524) до глубины более 800 м от дневной поверхности. В коллекцию вошли рудовмещающие гранодиориты с метакристаллами микроклина красного и серого цветов, кварц-золото-сульфидные жилы и кварц-флюорит-карбонатные прожилки. Из одной половины образца изготавливались петрографические шлифы и полированные с двух сторон пластинки для исследования индивидуальных флюидных включений, а вторую половину этого же образца дробили и рассеивали на ситах. Описание процедуры подготовки проб для анализов приведено в работе [Гибшер и др., 2011]. Температуры общей гомогенизации, эвтектики и плавления льда водных растворов, температуры частичной гомогенизации и плавления сжиженных газов замерялись в микротермометре THMSG-600 фирмы Linka с диапазоном измерений в интервале температур от -196 до $+600$ °C. Стандартная аппаратная ошибка измерений составляет ± 0.1 °C в отрицательной и ± 5 °C в положительной области температур. Описание метода определения давления флюида в системах $\text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2 \pm \text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и CO_2-CH_4 приведено в работах [Brown, Lamb, 1989; Thiéry et al., 1994; Duan et al., 1996; Bakker, 2001]. Состав водной фазы индивидуальных флюидных включений определялся на основании температур эвтектики, которые характеризуют водно-солевую систему [Борисенко, 1977]. Соленость растворов оценивалась по температуре плавления льда и температуре растворения кристаллика соли, используя двухкомпонентную водно-солевую систему ($\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$) [Киргинцев и др., 1972]. Редкоземельные элементы определены во флюидах серого и белого кварца методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Методика подготовки проб и анализ состава флюидов изложены в специальных работах [Томиленко и др., 2008; Николаева и др., 2008]. Состав газовой составляющей флюидов определен методами газовой хроматографии, газовой хромато-масс-спектрометрии (GC-MS) и рамановской спектроскопии (КР-спектроскопии). Процедура проведения анализа методом газовой хроматографии описана в работе [Осоргин, 1990], метод газовой хромато-масс-спектрометрии изложен в работах [Сонин и др., 2014; Sokol et al., 2014; Жимулев и др., 2015]. Состав газовой фазы индивидуальных флюидных включений исследован на одноканальном КР-спектрометре Ramanol

U-1000 фирмы «Jobin Yvon» с использованием аргонового лазера диаметром 1.5 мкм и мощностью 3 Вт по методике, изложенной в работе [Dubessy et al., 1989]. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ углекислоты флюидных включений в кварце определялся в газе, извлеченном из навесок в 1000 мг методом декрепитации при нагревании до 600 °С. CO_2 связывалась при температуре жидкого азота, после чего криоловушка изолировалась от вакуумной линии. Ампулы с CO_2 анализировались на масс-спектрометре Thermo Finnigan Delta Plus-XP, оснащенный системой двойного напуска. Результаты были нормированы через стандарты VPDB (Pee Dee Belemnite). Соотношение изотопов серы ($\delta^{34}\text{S}$) в сульфидах измерялось в газе SO_2 , полученном при взаимодействии сульфидов с CuO при 1000 °С, и нормировано относительно изотопного состава серы троилита из метеорита Каньон Дьябло. Изотопно-геохронологические данные получены на основе Ar-Ar метода определения возраста калийсодержащих минералов: биотита, микроклина и серицита. Биотит выделен из гранодиоритов, микроклин отобран из крупных метакристаллов красного и серого цветов, серицит — из ранних кварц-золото-арсенопиритовых и поздних кварц-золото-висмутсодержащих парагенезисов месторождения. Описание аналитических процедур приведено в работах [Лепезин и др., 2006; Ножкин и др., 2011; Травин, 2016].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Характеристика флюидных включений. Индивидуальные флюидные включения изучены в сером и белом кварце, флюорите и кальците. В зернах кварца выделены три генерации флюидных включений: I — первичные (в виде группы от 3 до 10—15 штук включений), находящиеся внутри кварцевых зерен без видимой связи с залеченными трещинами; II — первично-вторичные, образующие цепочки, не выходящие за пределы границ кварцевых зерен, III — вторичные — приурочены к залеченным трещинам, секущим границы нескольких кварцевых зерен (рис. 2, а).

Флюидные включения разделены на следующие типы (см. рис. 2, б): существенно водные ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$), существенно газовые ($\Gamma > \text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}}, \Gamma_{\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 \pm \text{N}_2}$), водно-углекислотные ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} \pm \text{Ж}_{\text{CO}_2} \pm \Gamma_{\text{CO}_2}$); существенно углекислотные ($\text{Ж}_{\text{CO}_2}, \Gamma_{\text{CO}_2}$); углекислотно-метановые жидкие ($\text{Ж}_{\text{CO}_2 + \text{CH}_4}$) и газовые ($\Gamma_{\text{CO}_2 + \text{CH}_4}$); углекислотно-метан-азотные жидкие ($\text{Ж}_{\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 \pm \text{N}_2}$); водно-солевые с кристалликами хлоридов ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma + \text{Кр.}$) и твердых фаз ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma + \text{Т-фаза}$). Твердые фазы представлены удлинёнными прозрачными кристалликами с высоким двулучепреломлением либо остроугольной, округлой формы твердыми фазами черного цвета. При нагревании таких включений до 600 °С твердые фазы не растворялись. Такие же фазы присутствуют и в основной массе кварца вне флюидных включений. При растворении серого кварца в смеси кислот (10 % HF + 90 % HCl) в осадок выпали мелкие (0.1—0.3 мм) зерна сульфидов.

При просмотре кварцевых пластинок под микроскопом в проходящем свете флюидные включения, заполненные газообразными и жидкими смесями (CO_2 + углеводороды и их производные), как правило, выглядят темными или даже черными, в отличие от существенно водного типа включений. Флюидные включения, содержащие углекислоту, при нагревании часто вскрывались, не достигнув температуры гомогенизации.

Предрудный этап. В молочно-белом кварце I из кварц-турмалиновой и кварц-полевошпатовой ассоциаций исследованы только вторичные флюидные включения, которые приурочены к многочисленным трещинам, секущим границы кварцевых зерен. Первичных флюидных включений в кварце I, пригодных для микротермометрических исследований, не обнаружено. Вторичные включения в кварце I представлены существенно водным ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$) и водно-углекислотным ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} \pm \text{Ж}_{\text{CO}_2} \pm \Gamma_{\text{CO}_2}$) типами.

Рудный этап. Флюидные включения изучены в сером (II-а) и белом (II-б) кварце. В сером кварце (II-а) законсервировано огромное количество мелких (< 5—10 мкм) флюидных включений, которые отнесены нами к первичным и первично-вторичным образованиям, поскольку они не приурочены к залеченным трещинам, секущим границы кварцевых зерен. В сером кварце законсервировано все разнообразие выделенных типов включений (см. рис. 2, б). Водно-солевой тип флюидных включений в кварце встречен только в пределах золотоносного штокверка, на флангах он не обнаружен. В белом кварце (тип II-б) кроме существенно водных включений присутствуют включения с углекислотой, но в гораздо меньших количествах по сравнению с серым кварцем.

Пострудный этап. Флюидные включения в кварце III, флюорите и кальците представлены только существенно водным типом ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$), где водная фаза преобладает. Результаты исследования индивидуальных флюидных включений в минералах Васильковского золоторудного месторождения приведены в табл. 1.

Температура общей гомогенизации флюидных включений. Всего исследовано 1130 индивидуальных флюидных включений, из них в сером кварце 693, в белом кварце 269, флюорите 143 и кальците 25. В сером кварце температура общей гомогенизации первичных и первично-вторичных флюидных включений колеблется в интервале от 250 до 550 °С с максимальным количеством гомогенизаций в интервале от 350 до 450 °С (см. табл. 1). Первичных флюидных включений с температурами гомогени-

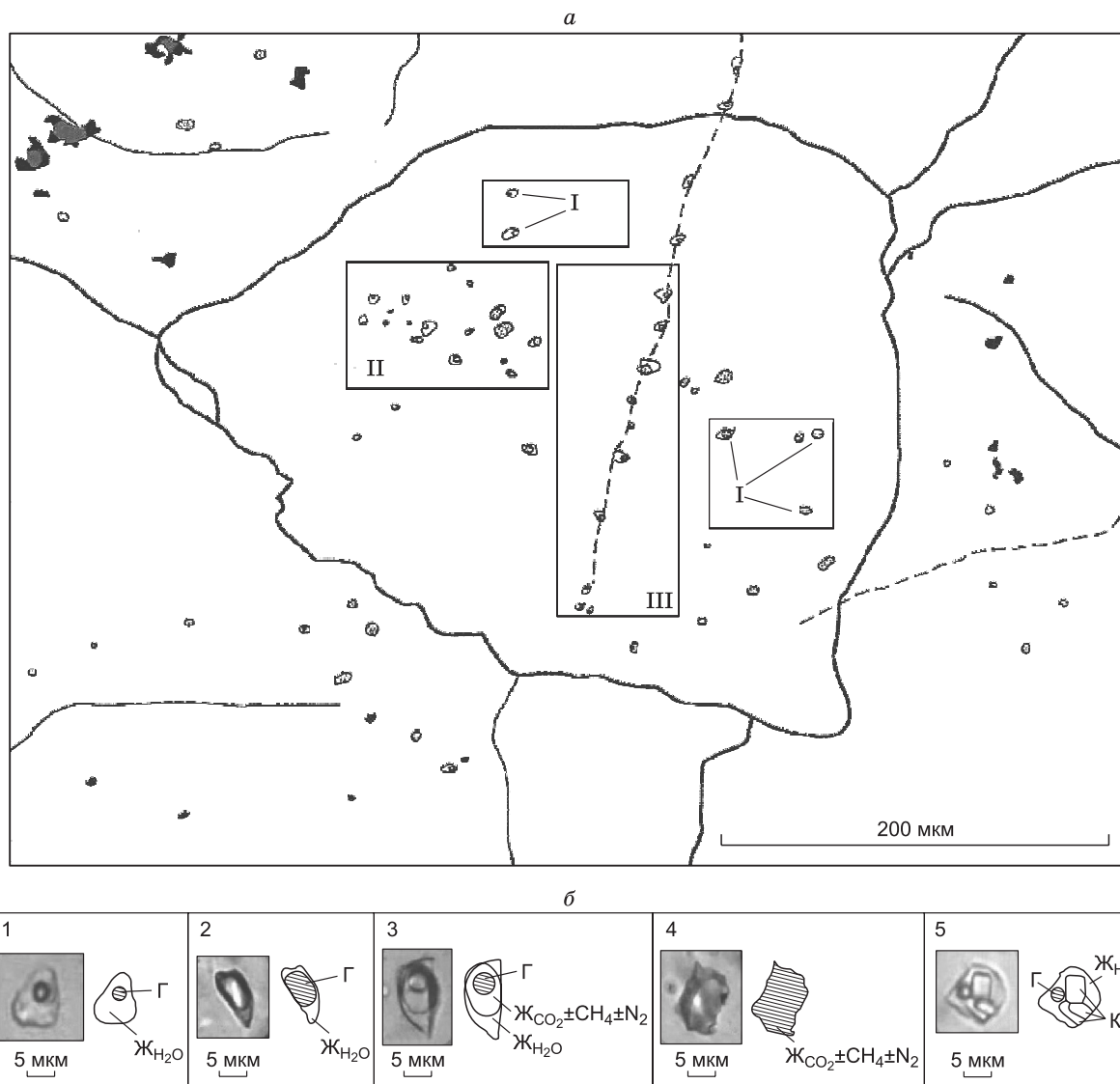


Рис. 2. Генерации и типы флюидных включений в кварце Васильковского золоторудного месторождения.

а — схема зерна кварца с флюидными включениями трех генераций: I — первичные, II — первично-вторичные, III — вторичные; б — типы флюидных включений: 1 — существенно водные ($J_{H_2O} > \Gamma$); 2 — существенно газовые ($\Gamma > J_{H_2O}$); 3 — водно-углекислотные ($J_{H_2O} + J_{CO_2} + \Gamma$); 4 — однофазные сжиженных газов ($J_{CO_2 \pm CH_4 \pm N_2}$); 5 — водно-солевые ($J_{H_2O} + \Gamma + Kp$). Объяснение см. в тексте.

низации в интервале от 450 до 550 °С при гомогенизации в жидкость и газ значительно меньше (< 5—10 %), чем тех, что гомогенизируются в интервале от 350 до 450 °С. В интервале температур от 300 до 400 °С зафиксирована гомогенизация с критическими явлениями. В зернах серого кварца встречаются сообщества первичных или первично-вторичных флюидных включений, каждое из которых насчитывает от 5 до 15 включений, с различным соотношением газа и жидкости. Гомогенизация в таких группах включений происходила как в газовую, так и в жидкую фазы при близких температурах. Во флюидных включениях с дочерними кристалликами общая температура гомогенизации составляла от 250 до 370 °С. При нагревании таких включений кристаллики соли растворялись на 10—15 °С раньше, чем происходила общая гомогенизация. В белом кварце (II-б) гомогенизация флюидных включений протекала при более низких температурах в интервале от 120 до 310 °С при гомогенизации в жидкую фазу с максимальным количеством определений — в интервале от 200 до 250 °С.

Температура общей гомогенизации первичных флюидных включений в минералах пострудного этапа (кварце III, флюорите и кальците) составляет от 100 до 220 °С при гомогенизации в жидкую фазу (см. табл. 1).

Таблица 1. Результаты термобарогеохимических исследований индивидуальных флюидных включений в сером и белом кварце, флюорите и кальците Васильковского золоторудного месторождения

Глубина, м	$T_{\text{общ.гом.}}, ^\circ\text{C}$	Вид гомогенизации	T растворен. кристаллика, $^\circ\text{C}$	Водная фаза			Сжиженный газ ($\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 \pm \text{N}_2$)			Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Давление, кбар
				$T_{\text{зат.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.лед.}}, ^\circ\text{C}$	Соленость, мас. % NaCl-экв.	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{гом.}}, ^\circ\text{C}$	Вид гомогенизации		
190	260—320	Г, Ж	—	-30.0...-35.5	-3.0...-3.5	6.0—7.0	-59.0...-61.0	+14.0...+16.0	Ж, Г	0.16—0.80	0.15—1.5
290	250—300	»	270—290	-29.1...-32.0	-2.1...-6.1	4.5—10.0	—	—	—	—	—
341	270—530	Ж	360	-31.0...-33.5	-4.5...-6.0	8.5—10.0	—	—	—	—	—
424	250—390	»	300	-32.0...-27.0	-7.0...-9.0	11.0—13.5	-56.0...-59.5	+5.1...+21.3	Ж	0.73—0.85	1.2—2.1
424	330—410	Г, Ж	—	-10.5...-12.0	-2.0...-5.0	4.5—9.0	—	—	—	—	—
485	255—390	Ж	230	-30.0...-32.5	-4.0...-7.0	8.0—11.0	-60.0...-67.0	-17.0...+11.0	Ж, Г—Ж	0.46—0.75	0.6—1.4
485	300—470	Г	—	—	—	—	-62.0	-16.5	Г	0.06	0.1
485	355—370	Г, Ж	—	-31.5	-8.0	12.5	—	—	—	—	—
550	280—390	Ж	—	-31.0...-35.0	-3.5...-12.0	7.0—16.5	-56.8...-58.2	+14.0...+25.0	Ж	0.71—0.75	0.9—1.5
588	250—390	»	270	-33.0...-35.0	-4.0...-20.0	8.0—22.5	-56.6...-56.8	-3.2...+30.0	»	0.59—0.94	0.7—2.2
607	310—380	»	270—310	-28.0...-31.0	-5.0...-11.0	9.0—16.0	-59.0...-63.8	+3.0...+20.0	»	0.91—0.78	1.5—2.0
607	340—390	Г	—	—	—	—	-60.5	+18.5	Г	0.18	0.2
645	250—350	Ж	—	-32.0...-35.5	-6.0...-11.0	10.0—16.0	-56.6...-60.0	+3.2...+18.0	Ж	0.67—0.83	0.9—1.8
645	290—360	Г, Ж	—	-9.5...-11.0	-3.5...-6.0	7—10	-58.0	+23.0	Г	0.22	0.25
688	245—550	Ж	—	-24.0...-29.0	-5.0...-18.2	9.0—21.2	-56.6...-61.0	+4.0...+29.1	Ж	0.66—0.91	0.8—1.5
695	260—550	»	—	-26.0...-32.0	-4.0...-8.0	8.0—12.5	-57.0...-59.5	+3.3...+18.2	»	0.72—0.83	1.0—1.9
695	250—510	Г, Ж	—	—	—	—	-58.5	+15.0	Г	0.16	0.15
705	270—370	Ж	280—310	-27.0...-34.0	-5.0...-16.5	9.0—20.0	-57.5...-62.0	-6.0...+11.0	Ж	0.85—0.96	1.7—2.5
705	350—390	Г, Ж, Г—Ж	290	-31.0...-34.0	-6.0...-10.5	10.0—15.5	-57.0...-61.0	+19.0...+20.0	»	0.73—0.78	1.2—1.5
710	250—520	Ж	320—340	-21.0...-27.5	-6.0...-19.0	10.0—22.0	-57.0...-67.5	-4.0...+8.3	»	0.67—0.87	1.1—2.2
719	270—390	Ж, Г—Ж	300—320	-22.0...-29.0	-7.0...-15.0	11.0—19.0	-59.0...-66.2	+3.1...+29.0	»	0.64—0.91	0.7—1.5
730.3	270—440	Г, Ж	280—300	-21.5...-29.0	-9.5...-12.0	14.0—16.5	-57.4...-58.0	+17.0...+24.4	»	0.71—0.78	1.0—1.5
730.3	320—350	»	300—310	-22.5...-30.5	-10.0...-12.5	14.0—17.0	—	—	—	—	—
730.5	260—300	Ж	280—290	-31.0...-36.0	-5.5...-5.9	9.5—10.0	-57.6...-58.8	+3.2...+23.0	Ж	0.65—0.91	0.8—2.3
730.5	260—400	Г	—	—	—	—	—	—	—	—	—
730.5	275—460	Г, Ж	340	-30.5	-6.0	10.0	-58.0	+20.0	Ж	0.77	1.3
733.7	260—520	Ж	350—370	-21.0...-28.0	-6.0...-12.5	10.0—17.0	-56.8...-57.8	-5.5...+26.3	»	0.71—0.95	1.2—2.3
733.7	350—550	Г, Ж	—	-11.0...-12.0	-3.0...-5.0	6—9	—	—	—	—	—

Скв. 1673, серый кварц (П-а)

744.4	270—420	Ж	290—320	-21.0...-27.5	-7.0...-9.0	11.0—13.5	-56.8...-58.0	-15.0...+23.5	Ж	0.67—0.91	1.0—2.3
765.5	260—490	»	300—340	-20.7...-29.3	-10.0...-14.0	15.0—18.0	-57.5...-58.5	+9.0...+22.1	»	0.69—0.81	1.0—2.1
765.5	280—450	Г, Ж	—	—	—	—	-59.0	+18.0	Г	0.18	0.25
765.5	380—390	»	320	-25.0...-30.5	-12.0...-15.0	16.5—19.0	-58.0...-59.0	+10.0...+10.5	Г—Ж	0.13—0.86	0.2—2.1
90	130—240	Ж	—	-39.0...-42.0	-1.0...-7.0	2.0—11.0	-56.6...-56.9	+25.0...+28.0	Г	0.24—0.29	0.2—0.4
246	160—300	»	—	-41.0...-49.5	-2.0...-6.5	4.5—10.5	-56.6...-56.7	+27.5...+28.0	»	0.27—0.29	0.3—0.5
365	140—280	»	—	-41.2...-47.0	-4.5...-5.0	8.5—9.0	—	—	—	—	—
374.4	130—290	»	—	-40.5...-42.0	-1.5...-7.0	3.0—11.0	—	—	—	—	—
Скв. 1524, белый кварц (II-б)											
97	120—250	»	—	-42.0...-42.5	-2.0...-4.5	4.5—8.5	—	—	—	—	—
150	150—280	»	—	-41.5...-42.0	-3.0...-5.5	6.0—9.5	-56.6...-56.9	+17.0...+25.0	Ж	0.71—0.80	0.7—1.0
271	140—310	»	—	-40.6...-41.3	-2.0...-3.5	4.5—7.0	—	—	—	—	—
325	120—290	»	—	-39.9...-40.5	-2.0...-4.0	4.5—8.0	-56.8...-56.9	+25.1...+28.0	Г	0.24—0.29	0.2—0.4
384	160—300	»	—	-42.0...-49.0	-1.0...-7.0	2.0—11.0	-56.6...-57.0	+17.0...+20.0	Ж	0.7—0.8	0.7—1.0
552	130—200	»	—	-42.5...-49.0	-4.5...-7.0	8.5—11.0	—	—	—	—	—
788	140—250	»	—	-40.0...-45.5	-4.5...-6.5	8.5—10.5	—	—	—	—	—
Скв. 1673, кварц (III)											
272.5	140—200	»	—	-49.3...-53.5	-3.1...-5.5	6.0—9.5	—	—	—	—	—
625	180—210	»	—	-50.5...-55.3	-2.0...-8.5	4.5—13.0	—	—	—	—	—
705.2	120—220	»	—	-48.0...-50.0	-3.0...-5.5	6.0—9.5	—	—	—	—	—
Скв. 1524, флюорит											
144	110—220	»	—	-49.5...-52.2	-3.0...-5.4	6.0—9.0	—	—	—	—	—
271	120—210	»	—	-47.3...-49.8	-4.1...-7.2	8.0—11.5	—	—	—	—	—
336	130—200	»	—	-49.4...-52.8	-6.1...-7.3	10.0—11.0	—	—	—	—	—
350	120—210	»	—	-49.6...-51.8	-4.1...-6.8	8.0—11.0	—	—	—	—	—
799	110—180	»	—	-49.9...-50.5	-3.1...-6.1	6.0—10.0	—	—	—	—	—
Скв. 1673, кальцит											
272.5	120—200	»	—	-51.5...-52.5	-1.5...-2.0	-3.0...-4.5	—	—	—	—	—
645	140—180	»	—	-46.0...-49.3	-4.0...-9.5	-8.0...-14.0	—	—	—	—	—
799	100—180	»	—	-49.4...-50.1	-3.9...-6.0	-8.0...-10.0	—	—	—	—	—
800	100—190	»	—	-50.1...-51.8	-6.1...-7.8	10.0...-11.0	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк — не определялось. Вид гомогенизации: Г — в газ, Ж — в жидкость, Г—Ж — гомогенизация с критическими явлениями.

Таблица 2.

Содержание редкоземельных (РЗЭ) элементов (мг/т) во флюидах серого и белого кварца Васильковского золоторудного месторождения (скв. 1673)

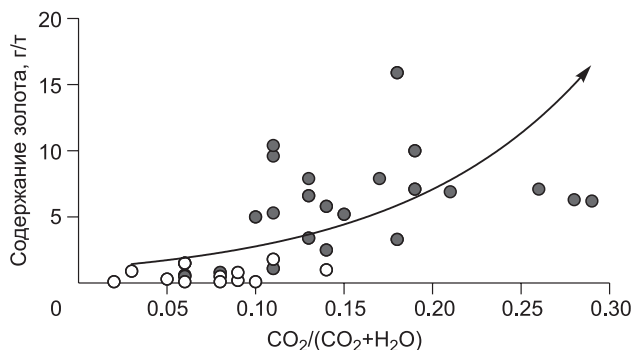
Элемент	Серый кварц (II-а)					Белый кварц (II-б)				
	(341)	(424)	(607)	(730.3)	(765.5)	(90)	(113.9)	(246)	(365)	(652)
La	0.13	0.067	1.08	0.54	0.072	1.13	1.16	1.06	4.7	0.93
Ce	0.39	0.18	1.67	0.75	0.098	1.56	1.61	1.35	9.1	1.21
Pr	0.075	0.03	0.21	0.089	0.012	0.18	0.17	0.13	1.23	0.33
Nd	0.31	0.12	0.61	0.35	0.058	0.58	0.57	0.41	4.2	1.06
Sm	0.088	0.02	0.075	0.06	0.025	0.1	0.12	0.061	0.89	0.15
Eu	0.027	0.01	0.23	0.22	0.069	0.4	0.18	0.14	0.20	0.30
Gd	0.093	0.02	0.11	0.15	0.035	0.15	0.098	0.072	0.97	0.12
Tb	0.015	0.003	0.01	0.012	0.005	0.021	0.012	0.009	0.20	0.018
Dy	0.10	0.02	0.068	0.075	0.029	0.11	0.087	0.044	1.27	0.14
Ho	0.016	0.004	0.019	0.016	0.006	0.024	0.017	0.011	0.28	0.022
Er	0.049	0.01	0.059	0.054	0.024	0.065	0.074	0.039	0.92	0.088
Tm	0.01	0.002	0.012	0.01	0.004	0.015	0.015	0.005	0.17	0.017
Yb	0.06	0.02	0.092	0.08	0.026	0.13	0.1	0.035	1.12	0.12
Lu	0.005	0.003	0.013	0.012	0.004	0.02	0.018	0.005	0.17	0.022
Th	0.007	0.007	0.15	0.23	0.11	0.32	0.35	0.018	1.43	0.37
Eu*	0.090	0.02	0.092	0.105	0.03	0.125	0.109	0.066	0.93	0.135
Eu/Eu*	0.3	0.5	2.5	2.1	2.3	3.2	1.6	2.3	0.2	2.2
La/Yb	2.2	3.4	11.7	6.8	2.8	8.7	11.6	30.3	4.2	7.8
Eu/Sm	0.3	0.5	3.1	3.7	2.8	4.0	1.5	2.3	0.2	2.0
La-Nd, %	66.2	89.3	83.8	71.5	51.1	77.0	83.0	87.5	75.7	78.0
Sm-Ho, %	25.0	7.1	12.0	21.9	36.2	17.8	12.0	10.1	15.0	16.6
Er-Lu, %	8.8	3.6	4.2	6.6	12.7	5.2	5.0	2.4	9.3	5.4

Примечание. Eu* = (Sm + Gd)/2. Лантаноиды определены методом ICP-MS в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск. Аналитики О.А. Козьменко, И.В. Николаева, С.В. Палесский. В скобках — глубина, м.

Состав и соленость водной фазы включений. Водный раствор во включениях серого кварца представлен в основном хлоридами Na, K и Mg, о чем свидетельствуют температуры эвтектики, которые колеблются в интервале от -9.5 до -38.0 °C (см. табл. 1). Температуры плавления льда во включениях ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$) варьируют в интервале от -3.5 до -20.0 °C, соответствуя солености от 7.0 до 22.5 мас. % NaCl-экв. В водно-солевых включениях с кристалликом соли ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma + \text{Кр.}$) соленость превышала 30—40 мас. % NaCl-экв., поскольку в этих включениях кристаллики соли растворялись в интервале температур от 230 до 370 °C.

В белом кварце II-б законсервированы флюиды, отличающиеся по составу от флюидов серого кварца. Температуры эвтектики колеблются в интервале от -39.0 до -49.0 °C (см. табл. 1), указывая на преобладание хлоридов Ca в растворе, а соленость изменялась от 2 до 11 мас. % NaCl-экв., что значительно ниже солености флюидов серого кварца.

В кварце III, флюорите и кальците пострудного этапа температуры эвтектики варьируют от -46.6 до -55.3 °C (см. табл. 1), свидетельствуя о преобладании во флюидах хлоридов Ca, а температуры плавления льда меняются от -1.5 до -8.5 °C, соответствуя солености 4.5—12.5 мас. % NaCl-экв.



Редкоземельные и щелочные элементы. Кроме хлоридов K, Na, Mg и Ca в составе флюидов определен целый спектр редкоземельных эле-

Рис. 3. Зависимость между содержанием золота в сером (заполненные кружки) и белом (пустые кружки) кварце Васильковского золоторудного месторождения и величиной $\text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ во флюидах (по данным газовой хроматографии).

Таблица 3. Состав газовой фазы флюидных включений в сером и белом кварце Васильковского золоторудного месторождения (по данным газовой хроматографии)

Глубина, м	Содержание, мг/кг			Суммарное содержание газа, мг/кг	CO ₂ /(CO ₂ +H ₂ O)	CO ₂ /CH ₄	Au*, г/т
	CO ₂	H ₂ O	CH ₄				
Скв. 1673, серый кварц II-а							
377	185	905	2.0	1092	0.17	92.5	26.6
421	306	1446	11	1763	0.18	27.8	3.3
424	261	562	14	792	0.28	15.4	6.3
436	144	864	10	1018	0.14	14.4	2.5
485	184	711	2.0	897	0.21	92.0	6.9
497	39	1119	2.0	1158	0.03	18.5	0.9
508.8	171	492	1.0	664	0.26	171.0	7.1
535	121	1852	2.0	1975	0.06	60.5	0.6
544	176	875	3.0	1054	0.18	58.7	15.9
550	210	590	11.0	811	0.26	19.1	6.3
588	356	885	2.0	1243	0.29	178.0	6.2
579	234	978	1.0	1213	0.19	234.0	7.1
607	161	673	3.0	837	0.19	53.7	10.0
611	146	1017	2.0	1165	0.13	73.0	7.9
614	102	1163	1.0	1265	0.08	102.0	0.8
617	168	1036	2.0	1206	0.14	84.0	5.8
629	179	900	4.0	1083	0.17	44.8	7.9
653	129	724	2.0	855	0.15	64.5	5.2
673	113	907	1.0	1021	0.11	113.0	1.1
688	120	910	5.0	1035	0.12	24	2.5
695	118	803	3.0	924	0.13	39.3	3.4
705	173	1167	4.0	1344	0.13	43.2	6.6
710	108	1005	5.0	1118	0.10	21.6	5.0
719	107	857	4.0	968	0.11	26.8	5.3
730.3	91	1303	2.0	1396	0.06	45.5	1.5
733.7	149	1166	4.0	1319	0.11	37.2	9.6
761.8	135	1153	3.0	1291	0.11	45.0	10.4
763.0	147	1524	5.0	1676	0.06	29.4	0.5
Скв. 1673, белый кварц II-б							
50	60	850	1.0	911	0.07	60	0.1
90	70	728	2.0	797	0.09	35.0	0.2
113.9	30	1200	4.0	1234	0.02	7.5	0.1
229	70	1400	3.0	1473	0.05	23.3	0.8
246	21	886	1.0	908	0.02	21.0	0.1
265	50	1192	2.0	1244	0.04	25	0.1
365	41	841	3.0	885	0.05	13.7	0.3
374.4	88	987	1.0	1076	0.08	88.0	0.5
652	80	724	2.0	806	0.09	40	1.5
Скв. 1524, белый кварц II-б							
97	50	780	1.0	831	0.06	50.0	0.1
150	70	530	0.9	601	0.1	77.8	0.1
271	50	820	0.8	871	0.06	62.5	1.5
325	50	500	1.0	551	0.09	50.0	0.8
384	70	770	0.7	841	0.08	100.0	0.1
552	100	630	0.6	731	0.14	166.7	1.0
788	110	870	1.0	981	0.11	110.0	1.8

Примечание. Азот и сероводород не обнаружены. Температура газовой выделения 600 °С, навеска 300 мг. Аналитик Л.Н. Фомина, Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск.

* Содержание золота приведено по данным пробирного анализа (Геологическая служба Васильковского рудника).

Таблица 4. Микротермометрические характеристики и состав газовой фазы индивидуальных флюидных включений в сером и белом кварце Васильковского золоторудного месторождения (по данным КР-спектроскопии)

Глубина, м	№ включения	$T_{пл. CO_2}, ^\circ C$	$T_{гом. CO_2}, ^\circ C$	Вид гомогенизации CO ₂	Содержание, мол. %			CO ₂ /CH ₄
					CO ₂	CH ₄	N ₂	
Скв. 1673, серый кварц II-a								
424	1	-57.7	18.4	Ж	99.4	0.6	0.0	156
	2	-57.5	17.0	»	99.3	0.7	0.0	150
	3	-57.5	21.3	»	99.2	0.8	0.0	122
	4	-57.0	20.0	»	99.1	0.9	0.0	115
	5	-56.6	13.0	»	99.8	0.2	0.0	422
425	1	-63.6	-15.0	»	98.9	1.1	0.0	92
	2	-63.2	7.0	»	96.0	4.0	0.0	24
	3	-62.7	-15.0	»	98.0	2.0	0.0	48
	4	-67	-14.5	»	90.6	9.4	0.0	10
	5	-66.4	-11.0	»	92.2	7.8	0.0	12
550	1	-57.7	18.6	»	99.1	0.9	0.0	117
	2	-57.5	23.5	»	99.2	0.8	0.0	118
	3	-57.3	25.0	»	99.1	0.9	0.0	121
	4	-57.5	24.0	»	98.9	1.1	0.0	109
	5	-57.5	21.5	»	99.1	0.9	0.0	119
588	1	-56.8	18.0	»	100	0.0	0.0	—
	2	-56.8	-3.0	»	100	0.0	0.0	—
	3	-56.8	22.0	»	100	0.0	0.0	—
	4	-56.8	23.0	»	100	0.0	0.0	—
607	1	-59.6	12.5	»	97.2	2.8	0.0	36
	2	-57.0	17.8	»	99.7	0.3	0.0	309
	3	—	—	—	99.8	0.2	0.0	590
	4	—	—	—	100.0	0.0	0.0	—
	5	—	—	—	97.4	2.6	0.0	38
645	1	-56.6	20.5	Ж	99.7	0.3	0.0	353
	2	-57.1	27.0	»	99.7	0.3	0.0	635
	3	—	—	—	99.0	1.0	0.0	152
	4	—	—	—	99.1	0.0	0.9	—
	5	—	—	—	99.8	0.2	0.0	637
	6	-57.2	22.0	Ж	99.8	0.2	0.0	846
695	1	-57.0	13.0	»	99.8	0.2	0.0	467
	2	-58.3	18.0	»	96.6	2.4	0.9	39
	3	—	—	—	96.9	3.1	0.0	32
	4	—	—	—	96.6	3.4	0.0	28
	5	—	—	—	97.0	3.0	0.0	32
705.2	1	-60.3	13.0	Ж	93.8	6.2	0.0	15
	2	-60.5	10.0	»	94.8	5.2	0.0	18
	3	-58.7	18.5	»	97.7	2.3	0.0	42
	4	-58.5	20.0	»	97.9	2.1	0.0	47
710	1	—	—	—	96.8	3.2	0.0	31
	2	-62.0	-1.0	Ж	98.4	1.6	0.0	60
	3	—	—	—	96.4	3.6	0.0	27
	4	—	—	—	74.1	25.9	0.0	3
	5	-57.5	-3.0	Ж	99.4	0.6	0.0	157
	6	-57.8	-25.0	»	95.5	4.5	0.0	21
719	1	-65.5	-19.0	ГЖ	83.5	16.4	0.0	5
	2	—	—	—	81.6	18.4	0.0	4
	3	—	—	—	71.1	19.3	9.6	4
	4	—	—	—	83.9	16.1	0.0	5
	5	-65.0	-22.0	Ж	85.6	14.4	0.0	6
	6	-65.3	-26.5	»	82.8	17.2	0.0	5
730.3	1	—	—	—	98.4	1.6	0.0	61
	2	-58.0	20.0	Ж	99.1	0.9	0.0	112
	3	-58.0	17.0	»	98.6	1.4	0.0	68
	4	-57.8	17.0	»	98.4	1.6	0.0	60
	5	—	—	—	98.8	1.2	0.0	85

Глубина, м	№ включения	$T_{пл. CO_2}$, °C	$T_{гом. CO_2}$, °C	Вид гомогенизации CO_2	Содержание, мол. %			CO_2/CH_4
					CO_2	CH_4	N_2	
730.5	1	-57.8	13.0	Ж	99.7	0.3	0.0	420
	2	—	—	—	99.1	0.9	0.0	112
	3	—	—	—	99.1	0.9	0.0	136
	4	-57.6	23.0	Ж	99.5	0.5	0.0	205
	5	-57.5	4.6	»	98.1	1.9	0.0	51
	6	-57.4	19.0	»	99.6	0.4	0.0	252
733.7	1	-57.5	0.0	»	99.8	0.2	0.0	490
	2	—	—	—	99.3	0.7	0.0	135
	3	-57.0	21.0	Ж	99.2	0.8	0.0	127
	4	-56.9	-5.5	»	100.0	0.0	0.0	—
744.4	1	-57.8	23.5	»	97.2	1.4	1.4	80
	2	-57.9	18.0	»	99.1	0.9	0.0	106
	3	—	—	—	87.9	9.5	2.6	9
	4	—	—	—	99.2	0.8	0.0	131
	5	-58.0	17.0	Ж	99.6	0.4	0.0	254
765.5	1	-58.3	20.0	»	98.6	1.3	0.0	74
	2	-58.3	12.0	»	98.7	1.2	0.0	84
	3	-58.2	11.0	»	98.8	1.1	0.0	89
	4	-58.2	5.0	»	77.3	2.1	20.6	37
	5	-58.2	11.0	»	98.8	1.2	0.0	92
	6	-57.8	22.5	»	98.5	1.5	0.0	69
	7	-58.0	17.0	»	98.6	1.4	0.0	73
Скв. 1673, белый кварц П-б								
93	1	-56.6	25.0	Г	100	0.0	0.0	—
	2	-56.9	28.0	»	99.5	0.5	0.0	199
246	1	-56.8	17.0	Ж	99.6	0.4	0.0	249
	2	-57.0	20.0	Г	99.8	0.2	0.0	499
	3	-56.9	27.5	»	99.7	0.3	0.0	332

Примечание. Вид гомогенизации: Г — в газовую фазу, Ж — в жидкую фазу, ГЖ — критический — исчезновение мениска газ—жидкость.

ментов (табл. 2). Полученные данные нормированы к примитивной мантии [Sun, McDonough, 1989]. Для сопоставления легких (La-Nd), средних (Sm-Ho) и тяжелых (Er-Lu) групп лантаноидов рассчитывались суммы РЗЭ и соотношение групп лантаноидов. Соотношение групп РЗЭ показало, что во флюидах белого кварца увеличивается степень обогащения легкими лантаноидами, а флюидов серого кварца — средними (Sm-Ho) и тяжелыми (Er-Lu). Отчетливо это видно по значениям La/Yb отношений с отрицательным типом кривых, которые в белом кварце в среднем составляют 12.5 (при колебании от 4.2 до 30.3), а в сером кварце — 5.3 (при колебании в интервале от 2.2 до 11.7). Во флюидах серого и белого кварца определены как высокие (> 1), так и низкие (< 1) отношения Eu/Eu* и Eu/Sm (см. табл. 2).

Состав газовой составляющей флюидных включений. По данным газовой хроматографии установлено, что в газовой составляющей флюидов серого кварца преобладают H_2O и CO_2 , содержание последней в 2—4 раза выше в сером кварце, чем во флюидах белого кварца. На это указывает величина отношения $CO_2/(CO_2 + H_2O)$, которая в сером кварце в среднем составляет 0.15 (28 анализов), при колебании в интервале от 0.03 до 0.29, а в белом — в два раза ниже — 0.07 (16 анализов), при колебании от 0.04 до 0.14 (табл. 3). Выявлено, что с увеличением доли CO_2 во флюидах серого кварца увеличивается и содержание золота в нем (рис. 3).

Исследование газовой составляющей индивидуальных флюидных включений методом КР-спектроскопии показало, что в ней постоянно присутствуют CO_2 и CH_4 в различных соотношениях. Так, в корневой части штокверка (табл. 4, гл. 719 м) отношение CO_2/CH_4 меняется от 4 до 6, на глубине 705.2 м величина колебания CO_2/CH_4 составляет интервал от 15 до 47, а ближе к поверхности (гл. 645 м) от 152 до 846, что свидетельствует об увеличении доли CO_2 по сравнению с CH_4 в газовой составляющей флюидов на этом горизонте. На глубоких горизонтах штокверка эпизодически появляется N_2 , составляя в отдельных порциях флюида 20.6 мол. % (см. табл. 4, гл. 765.5 м). В единичных флюидных включениях, заполненных сжиженным газом, в процессе замораживания обнаружены твердые фазы с температурами плавления +14.0...+16.5 °C, которые характерны для гидратов метана [Collins, 1979]. В дальнейшем наличие метана в этих включениях подтверждено КР-анализом, показавшим, что содержание CH_4 в газовой фазе флюидов может достигать 25.9 мол. % (см. табл. 4, гл. 710 м).

Таблица 5. Результаты газового хромато-масс-спектрометрического (GC-MS) анализа летучих компонентов при механическом вскрытии флюидных включений в сером и белом кварце, арсенипирите из скв. 1673 Васильковского золоторудного месторождения (Северный Казахстан)

Брутто-формула (система Хилла)	Название	CAS	А, отн. %													
			(90)		(113.9)		(341)		(485)		(607)		(730.3)		(765.5)	
			Белый кварц	Серый кварц	Серый кварц	Арсенипирит	Серый кварц	Арсенипирит	Серый кварц	Арсенипирит	Серый кварц	Арсенипирит	Серый кварц	Арсенипирит		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Алифатические углеводороды																
<i>Парафины (алканы)</i>																
CH ₄	Метан	74-82-8	0.196	0.376	0.534	0.005	1.049	0.046	0.380	0.222	0.077	0.100	0.797	0.039		
C ₂ H ₆	Этан	74-84-0	—	—	—	—	—	0.022	—	0.035	0.496	0.047	—	0.012		
C ₃ H ₈	Пропан	74-98-6	—	—	—	0.167	—	—	—	—	—	—	—	0.010		
C ₄ H ₁₀	Бутан	106-97-8	—	—	—	0.042	—	—	—	—	—	—	—	0.019		
C ₄ H ₁₀	2-метилпропан	7446-09-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.848	—	0.016		
C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -гексан	110-54-3	0.168	0.622	0.159	0.010	—	0.190	0.261	0.038	0.228	0.133	0.099	0.011		
C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -гептан	142-82-5	0.101	0.688	0.437	0.011	0.038	—	0.361	—	0.099	0.028	0.373	0.015		
C ₈ H ₁₈	<i>n</i> -октан	111-65-9	—	1.870	0.524	—	0.036	0.877	0.592	0.021	0.416	0.042	0.367	—		
C ₉ H ₂₀	<i>n</i> -нонан	111-84-2	—	—	1.118	0.004	0.042	0.089	2.675	0.038	0.348	0.150	0.472	0.007		
C ₁₀ H ₂₂	<i>n</i> -декан	124-18-5	—	—	—	0.007	—	0.034	—	0.013	—	0.018	—	0.013		
C ₁₁ H ₂₄	<i>n</i> -ундекан	1120-21-4	0.537	0.564	0.351	0.011	0.037	0.682	0.831	0.015	—	0.049	—	0.008		
C ₁₂ H ₂₆	<i>n</i> -додекан	112-40-3	—	—	—	0.018	—	0.163	—	0.011	—	0.145	0.183	0.014		
C ₁₃ H ₂₈	<i>n</i> -тридекан	629-50-5	0.361	—	—	0.042	0.026	0.128	0.623	0.018	—	0.045	—	0.019		
C ₁₄ H ₃₀	<i>n</i> -тетрадекан	629-59-4	1.128	2.106	—	0.023	0.030	0.556	0.841	0.121	—	0.113	—	0.012		
C ₁₅ H ₃₂	<i>n</i> -пентадекан	629-62-9	—	—	1.521	0.011	0.025	—	0.194	—	6.633	—	—	0.017		
C ₁₆ H ₃₄	<i>n</i> -гексадекан	544-76-3	0.271	—	—	0.030	—	0.020	—	0.061	—	0.039	—	0.008		
C ₁₇ H ₃₆	<i>n</i> -гептадекан	629-78-7	—	—	—	0.025	—	—	—	0.032	—	0.014	—	0.043		
C ₁₈ H ₃₈	<i>n</i> -октадекан	593-45-3	—	—	—	0.009	—	—	—	—	—	—	—	0.014		
<i>Олефины (алкены)</i>																
C ₄ H ₈	1-бутен	106-98-9	—	—	—	0.098	—	0.027	—	0.021	—	0.004	—	0.018		
C ₆ H ₁₂	1-гексен	592-41-6	—	—	—	—	—	0.086	—	0.007	—	0.032	—	—		
C ₇ H ₁₄	1-гептен	592-76-7	—	—	—	0.010	—	0.085	—	0.011	—	0.076	—	0.004		
C ₇ H ₁₂	2-метил-3-гексен	36566-80-0	—	—	—	—	—	0.012	—	0.013	—	—	—	—		
C ₈ H ₁₀	1,3-диметилбензен	108-38-3	—	—	—	—	—	1.175	—	—	—	—	—	—		
C ₈ H ₁₆	1-октен	111-66-0	0.115	—	—	0.010	—	—	—	—	0.345	—	—	—		
C ₈ H ₁₆	2-октен	13389-42-9	—	—	—	—	—	0.029	—	0.022	—	0.028	—	0.025		
C ₈ H ₁₆	3-метилгептен	1632-16-2	—	2.904	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
C ₉ H ₁₈	1-нонен	124-11-8	—	—	—	—	—	0.095	—	0.027	—	0.108	—	0.004		
C ₁₀ H ₂₀	1-декен	872-05-9	—	—	—	0.007	—	0.012	—	0.012	—	0.010	—	—		
C ₁₁ H ₂₂	1-ундекен	821-95-4	—	—	—	0.015	—	0.014	—	—	—	0.117	—	0.026		
C ₁₂ H ₂₄	1-додекен	112-41-4	—	—	—	—	—	0.147	—	0.013	—	0.024	—	—		
C ₁₅ H ₃₀	1-пентадекен	13360-61-1	—	—	—	—	—	1.291	—	0.070	—	0.365	—	—		
Циклические углеводороды																
<i>Арены</i>																
C ₆ H ₆	Бензол	71-43-2	0.716	0.916	0.464	0.374	0.030	2.006	0.204	0.366	0.552	0.956	0.071	0.085		
C ₇ H ₈	Толуол	108-88-3	0.162	1.515	0.515	0.016	0.036	0.348	0.888	0.018	0.511	0.155	0.239	0.008		
C ₈ H ₁₀	Этилбензол	100-41-4	0.436	—	—	0.181	—	—	—	0.202	—	—	—	0.014		
C ₉ H ₁₂	Пропилбензол	103-65-1	—	—	—	—	—	—	—	0.179	—	0.017	—	—		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
C ₁₀ H ₁₄	Бутилбензол	104-51-8	—	—	—	0.008	—	0.061	—	0.007	—	0.055	—	0.009
C ₁₁ H ₁₆	Пентилбензол	538-68-1	—	—	—	—	—	0.053	—	0.025	—	0.076	—	0.016
C ₁₂ H ₁₈	Гексилбензол	1077-16-3	—	—	—	0.056	—	0.051	—	0.062	—	0.031	—	0.032
C ₁₂ H ₁₈	1-метил-этилбензол	10222-95-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.024	—	0.061
C ₁₃ H ₂₀	Гептилбензол	1078-71-3	—	—	—	0.026	—	0.056	—	0.014	—	0.002	—	—
C ₁₄ H ₂₂	Октилбензол	2189-60-8	—	—	—	—	—	0.091	—	0.057	—	0.017	—	—

Кислородсодержащие углеводороды

Спирты и эфиры

CH ₄ O	Метанол	67-56-1	—	—	—	0.214	—	0.033	—	0.054	—	0.011	—	0.057
C ₂ H ₆ O	Этанол	64-17-5	17.276	—	—	—	0.021	—	0.057	—	—	—	—	—
C ₄ H ₁₀ O	Этиловый эфир	60-29-7	1.581	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₄ H ₆ O ₂	Бутиролактон	96-48-0	0.315	—	2.677	0.017	0.070	0.493	1.227	0.010	—	0.061	0.370	0.011
C ₄ H ₄ O ₂	2(3Н)-фуранон	20825-71-2	0.570	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₅ H ₈ O ₂	Тетрагидро-2Н-пиран-2-он	695-06-7	0.635	1.574	1.332	0.111	0.054	0.060	2.836	0.010	—	0.096	0.373	0.013
C ₅ H ₈ O ₂	Метилметакрилат	80-62-6	0.233	2.324	0.045	0.019	—	0.111	0.198	0.020	0.119	0.058	—	0.007
C ₆ H ₆ O	Фенол	108-95-2	0.353	2.051	0.343	0.002	0.032	0.313	1.873	0.020	—	0.026	0.242	0.013
C ₈ H ₁₄ O ₂	5-бутилдигидро-2(3Н)-фуранон	104-50-7	—	—	—	—	—	—	0.201	—	—	—	—	—
C ₁₁ H ₂₄ O	2-ундеканол	1653-30-1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.191	—	—	—
C ₁₂ H ₂₀ O	Борнилацетат	76-49-3	—	—	—	—	—	—	—	—	57.371	—	—	—

Альдегиды

C ₃ H ₆ O	Пропаналь	123-38-6	0.298	—	0.094	—	0.011	—	0.087	—	—	0.051	—	—
C ₄ H ₄ O	Этаналь	75-07-0	2.192	7.860	—	0.372	—	0.069	0.078	0.024	—	0.012	—	0.064
C ₄ H ₈ O	Изобутаналь	78-84-2	0.241	0.438	—	—	0.020	—	0.300	—	0.042	—	0.112	—
C ₄ H ₈ O	n-бутаналь	123-72-8	0.195	1.637	0.553	0.014	0.032	0.471	0.235	0.047	0.337	0.178	0.127	0.021
C ₄ H ₆ O	2-бутаналь	4170-30-3	—	—	—	—	—	0.036	—	—	—	—	—	—
C ₅ H ₁₀ O	3-метил-бутаналь	590-86-3	—	—	0.205	—	0.044	0.049	0.320	0.019	—	—	0.160	—
C ₅ H ₁₀ O	2-метил-бутаналь	96-17-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.067	—	—
C ₅ H ₁₀ O	n-пентаналь	110-62-3	0.308	0.549	0.160	0.025	0.048	0.086	—	0.009	0.344	0.142	0.374	0.021
C ₅ H ₄ O ₂	Фурфурол	98-01-1	0.350	0.966	1.422	0.010	0.135	0.129	0.997	0.018	0.422	0.009	1.479	0.008
C ₆ H ₁₂ O	n-гексаналь	66-25-1	0.360	3.454	0.644	0.027	0.068	0.558	0.579	0.022	1.556	0.211	0.794	0.022
C ₇ H ₁₄ O	n-гептаналь	111-71-7	—	3.207	0.645	—	0.022	0.080	—	0.026	0.262	—	0.456	0.021
C ₇ H ₆ O	Бензальдегид	100-52-7	7.524	4.920	1.254	0.065	0.062	0.144	1.039	0.016	0.616	0.245	—	0.026
C ₈ H ₁₆ O	n-октаналь	124-13-0	0.830	6.379	1.328	0.024	0.101	0.075	1.661	0.011	0.739	0.027	0.969	0.012
C ₉ H ₁₈ O	n-нонаналь	124-19-6	1.143	7.423	0.103	0.022	0.068	0.236	1.167	0.017	1.101	0.087	1.433	0.046
C ₁₀ H ₂₀ O	n-деканаль	112-31-2	0.921	9.218	—	0.018	0.074	0.100	1.475	0.033	0.995	0.126	0.637	0.039
C ₁₁ H ₂₂ O	n-ундеканаль	112-44-7	—	—	—	0.017	—	0.074	—	0.038	—	0.031	—	0.029
C ₁₂ H ₂₄ O	n-додеканаль	112-54-9	—	0.958	—	0.016	0.022	0.034	—	0.026	—	0.070	0.456	0.004
C ₁₃ H ₂₆ O	Тридеканаль	10486-19-8	—	—	—	—	—	0.019	—	0.014	—	—	—	—
C ₁₄ H ₂₈ O	Тетрадеканаль	124-25-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.255

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<i>Кетоны</i>														
C ₃ H ₆ O	2-пропанон	67-64-1	0.474	2.845	0.118	0.162	0.044	1.015	0.369	0.208	0.416	0.393	0.189	0.095
C ₄ H ₈ O	2-бутанон	78-93-3	0.402	1.005	0.935	—	0.022	—	0.055	—	0.336	—	0.063	—
C ₄ H ₆ O ₂	2,3-бутандион	431-03-8	0.119	0.830	0.100	—	0.012	—	0.138	—	0.256	—	0.040	—
C ₄ H ₆ O ₂	Бутиролактон	96-48-0	0.315	—	2.674	—	—	—	1.227	—	0.295	—	0.370	—
C ₅ H ₁₀ O	2-пентанон	107-87-9	0.095	1.982	0.215	0.014	—	—	0.248	—	0.360	—	0.280	0.014
C ₅ H ₈ O	Циклопентанон	120-92-3	0.132	0.433	0.509	—	0.008	0.185	0.311	—	0.375	—	0.108	—
C ₆ H ₁₂ O	2-гексанон	591-78-6	0.274	2.170	0.825	—	0.059	—	0.740	—	0.599	—	0.512	—
C ₇ H ₁₄ O	2-гептанон	110-43-0	—	—	1.032	—	—	—	—	—	0.394	—	0.488	—
C ₈ H ₁₆ O	2-октанон	111-13-7	—	—	2.004	—	—	—	—	—	0.042	—	—	—
C ₈ H ₈ O	1-фенилэтанон	98-86-2	—	—	—	0.011	—	0.020	—	0.018	—	0.124	—	—
C ₉ H ₁₈ O	2-нонанон	821-55-6	0.605	—	0.510	0.013	—	0.045	0.752	—	0.113	0.004	0.370	—
C ₁₀ H ₂₀ O	2-деканон	693-54-9	0.366	—	—	—	—	—	202.175	—	—	—	—	—
C ₁₁ H ₂₂ O	2-ундеканон	112-12-9	—	—	—	0.039	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₁₂ H ₂₄ O	2-додеканон	6175-49-1	—	3.280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Карбоновые кислоты</i>														
C ₂ H ₄ O ₂	Уксусная	64-19-7	—	—	—	0.611	0.014	4.303	—	0.652	—	1.147	0.316	0.250
C ₃ H ₆ O ₂	Пропановая	79-09-4	—	—	—	0.030	—	0.331	—	0.009	—	—	—	0.009
C ₄ H ₈ O ₂	Бутановая	107-92-6	—	—	—	0.024	—	0.313	—	0.050	—	0.350	—	0.012
C ₅ H ₁₀ O ₂	3-метилбутановая	503-74-2	—	—	—	0.034	—	0.089	—	0.020	—	0.021	—	0.008
C ₅ H ₁₀ O ₂	Пентановая	109-52-4	—	—	—	0.004	—	0.106	—	0.015	—	0.021	—	0.003
C ₆ H ₁₂ O ₂	Гексановая	142-62-1	—	—	—	0.060	—	0.201	—	0.015	—	0.005	—	0.009
C ₇ H ₁₄ O ₂	Гептановая	111-14-8	—	—	—	—	—	0.021	—	—	—	—	—	0.111
C ₈ H ₁₆ O ₂	Октановая	124-07-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.005
Гетероциклические соединения														
<i>Фураны</i>														
C ₄ H ₆ O	2,3-дигидрофуран	1191-99-7	—	—	—	0.017	—	0.048	—	0.019	—	0.006	—	0.008
C ₅ H ₆ O	2-метилфуран	534-22-5	—	—	—	0.053	—	0.030	—	0.016	—	0.023	—	0.005
C ₇ H ₁₀ O	2-пропилфуран	4229-91-8	—	—	—	0.007	—	0.057	—	0.019	—	—	—	—
C ₈ H ₁₂ O	2-н-бутилфуран	4466-24-4	—	—	—	—	—	—	—	0.007	—	0.017	—	—
C ₉ H ₁₄ O	2-пентилфуран	3777-69-3	—	—	—	0.024	—	0.051	—	0.019	—	—	0.795	0.021
C ₁₀ H ₁₆ O	2-гексилфуран	3777-70-6	—	—	—	0.029	—	0.015	—	0.026	—	0.124	—	—
C ₁₁ H ₁₈ O	2-н-гептилфуран	3777-71-7	—	—	—	—	—	0.102	—	0.044	—	0.011	—	—
C ₁₂ H ₂₀ O	2-н-октилфуран	4179-38-8	—	—	—	—	—	0.069	—	0.010	—	0.020	—	—
<i>Другие</i>														
C ₈ H ₄ O ₃	Фталевый ангидрид	85-44-9	—	—	—	0.028	—	0.841	—	0.079	—	—	—	0.074
C ₁₂ H ₁₄ O ₄	Диетилфталат	84-66-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.010	—	—
C ₁₄ H ₁₈ O ₄	Дипропилфталат	131-16-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.007	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Азотсодержащие соединения														
C ₂ H ₃ N	Ацетонитрил	75-05-8	—	—	—	—	—	0.095	—	—	—	—	—	—
C ₇ H ₅ N	Бензонитрил	100-47-0	—	—	—	—	—	—	—	0.016	—	0.038	—	—
C ₈ H ₅ NO ₂	Фталимид	85-41-6	—	—	—	0.013	—	—	—	0.030	—	—	—	—
Серосодержащие соединения														
SO ₂	Диоксид серы	7446-09-5	0.325	—	—	0.189	—	0.045	—	0.093	—	0.044	—	—
COS	Карбонил-сульфид	463-58-1	2.016	—	0.410	0.009	0.213	—	0.678	0.102	0.137	0.125	—	—
CS ₂	Сероуглерод	75-15-0	0.105	—	0.089	0.105	—	0.332	—	0.118	0.064	0.033	—	0.385
C ₂ H ₄ S ₂	Диметил-дисульфид	624-92-0	0.070	1.125	0.618	0.034	0.036	0.808	0.408	0.005	—	0.024	0.383	0.006
C ₄ H ₄ S	Тиофен	110-02-1	—	—	—	—	—	—	—	0.026	—	—	—	—
C ₅ H ₅ S	2-метил-тиофен	554-14-3	—	—	—	0.007	—	0.033	—	0.014	—	0.006	—	0.007
C ₅ H ₆ S	3-метил-тиофен	616-44-4	—	—	—	0.024	—	0.149	—	0.009	—	0.045	—	0.005
C ₆ H ₈ S	2-этил-тиофен	872-55-9	—	—	—	0.052	—	0.201	—	0.012	—	0.070	—	0.012
C ₆ H ₈ S	3-этил-тиофен	1795-01-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.038	—	0.009
C ₇ H ₁₀ S	2-пропил-тиофен	1551-27-5	—	—	—	0.012	—	0.031	—	0.010	—	0.023	—	0.003
C ₈ H ₁₂ S	2-бутил-тиофен	1455-20-5	—	—	—	0.014	—	0.029	—	0.017	—	0.014	—	0.011
C ₈ H ₁₂ S	3-бутил-тиофен	34722-01-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.010	—	—
C ₉ H ₁₄ S	2-пентил-тиофен	4861-58-9	—	—	—	0.032	—	0.055	—	0.028	—	0.033	—	0.099
C ₁₀ H ₁₆ S	2-гексил-тиофен	18794-77-9	—	—	—	0.022	—	0.037	—	0.029	—	0.026	—	0.006
C ₁₁ H ₁₈ S	2-пентил-тиофен	18794-78-0	—	—	—	—	—	0.033	—	0.029	—	0.004	—	0.014
C ₁₂ H ₂₀ S	2-октил-тиофен	880-36-4	—	—	—	0.047	—	0.067	—	0.049	—	0.015	—	0.027
Неорганические соединения														
CO ₂	Диоксид углерода	124-38-9	41.023	16.804	71.990	49.793	72.528	62.860	45.012	72.731	22.654	77.686	84.315	77.192
H ₂ O	Вода	7732-18-5	14.400	4.946	3.332	46.241	24.816	16.179	26.633	23.409	0.088	14.674	0.454	19.493
N ₂	Азот	7727-37-9	—	—	1.093	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Отношения	CO ₂ /(CO ₂ +H ₂ O)		0.74	0.77	0.96	0.52	0.74	0.80	0.63	0.76	0.99	0.84	0.99	0.80
	Алканы/алкены		24	2.1	—	2.9	—	0.9	—	3.2	24	1.1	—	3.6
	C ₅ -C ₁₇ (тяжелые)/C ₄ (легкие) парафины		13.1	15.6	7.7	0.94	0.2	40.7	16.8	1.4	13.5	4.77	3.6	1.89

Примечание. CAS — уникальный численный идентификатор химических соединений, внесённых в реестр Chemical Abstracts Service (www.cas.org). A — нормализованная площадь, отношение площади компонента газовой смеси к сумме площадей всех компонентов в хроматограмме по полному ионному току (ТIC). Прочерк — ниже предела обнаружения. В скобках — глубина, м.

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии определен состав газовой фазы флюидных включений в сером и белом кварце, а также в арсенопирите с разных глубин золоторудного штокверка, начиная с глубины 90 м и заканчивая глубиной 765 м (табл. 5, рис. 4). В общем списке обнаруженных соединений в арсенопирите присутствуют 124 наименования, в сером кварце — 62, а в белом — 45 (см. табл. 5). В газовой фазе флюидов этих минералов преобладает CO₂, содержание которой в среднем составляет в белом кварце 29 %, в сером кварце — 63 %, в арсенопирите — 65 %. Содержание H₂O во флюидах этих же минералов значительно меньше, чем CO₂, 10, 11 и 26 % соответственно (рис. 5).

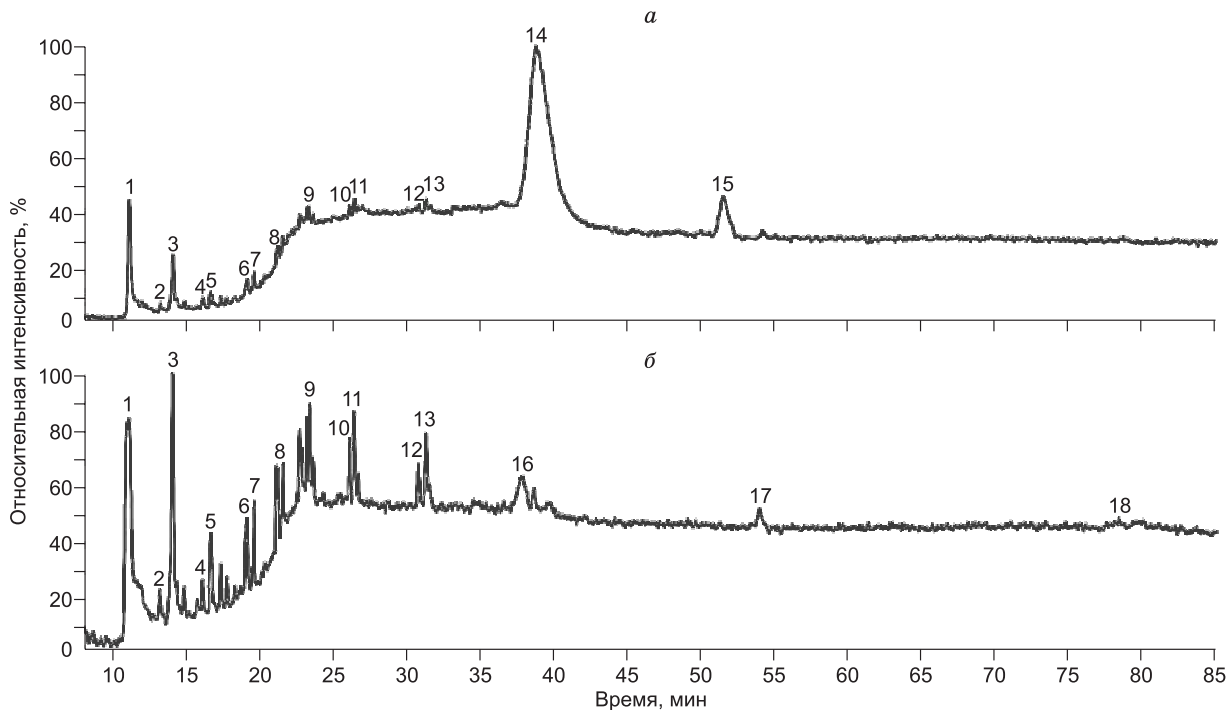


Рис. 4. Фрагменты масс-хроматограмм по току ионов с m/z 43 летучих компонентов из флюидных включений серого кварца (а) и арсенопирита (б) (скв. 1673, гл. 730.3 м) Васильковского золоторудного месторождения.

а: 1 — 2-пропанон (C_3H_6O), 2 — *n*-бутаналь (C_4H_8O), 3 — 2-бутанон (C_4H_8O), 4 — метилметакрилат ($C_5H_8O_2$), 5 — *n*-пентаналь ($C_5H_{10}O$), 6 — *n*-гексаналь ($C_6H_{12}O$), 7 — *n*-октан (C_8H_{18}), 8 — *n*-гептаналь ($C_7H_{14}O$), 9 — *n*-октаналь ($C_8H_{16}O$), 10 — 2-нонанон ($C_9H_{18}O$), 11 — *n*-нонаналь ($C_9H_{18}O$), 12 — 2-деканон ($C_{10}H_{20}O$), 13 — *n*-деканаль ($C_{10}H_{20}O$), 14 — борнилацетат ($C_{12}H_{20}O_2$), 15 — *n*-пентадекан ($C_{15}H_{32}$); б: 1 — 2-пропанон (C_3H_6O), 2 — *n*-бутаналь (C_4H_8O), 3 — 2-бутанон (C_4H_8O), 4 — метилметакрилат ($C_5H_8O_2$), 5 — *n*-пентаналь ($C_5H_{10}O$), 6 — *n*-гексаналь ($C_6H_{12}O$), 7 — *n*-октан (C_8H_{18}), 8 — *n*-гептаналь ($C_7H_{14}O$), 9 — *n*-октаналь ($C_8H_{16}O$), 10 — 2-нонанон ($C_9H_{18}O$), 11 — *n*-нонаналь ($C_9H_{18}O$), 12 — 2-деканон ($C_{10}H_{20}O$), 13 — *n*-деканаль ($C_{10}H_{20}O$), 16 — 2,6,10-триметилдодекан ($C_{15}H_{32}$), 17 — 3-метилпентадекан ($C_{16}H_{34}$), 18 — *n*-гептадекан ($C_{17}H_{36}$).

В табл. 5 приведены данные семи кварцев и пяти арсенопиритов, остальные результаты учитывались при построении рисунков. Из проанализированных 14 образцов кварца и 10 образцов арсенопирита только в одном образце кварца обнаружен азот (N_2) около 1 % (см. табл. 5, гл. 341 м). Азотсодержание

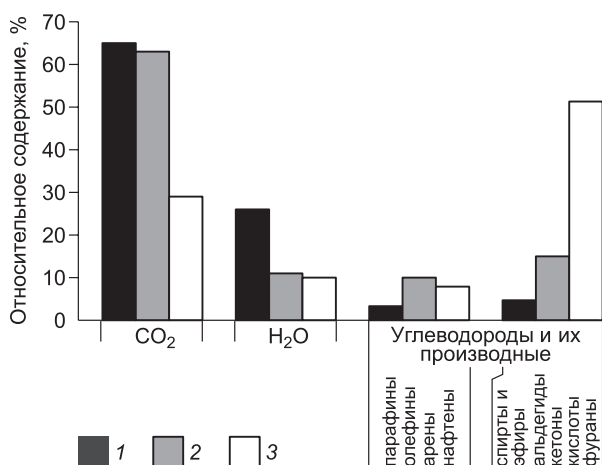


Рис. 5. Относительное содержание CO_2 , H_2O , углеводородов и их производных в арсенопирите, сером и белом кварце Васильковского золоторудного месторождения (Северный Казахстан).

1 — арсенопирит, 2 — серый кварц, 3 — белый кварц.

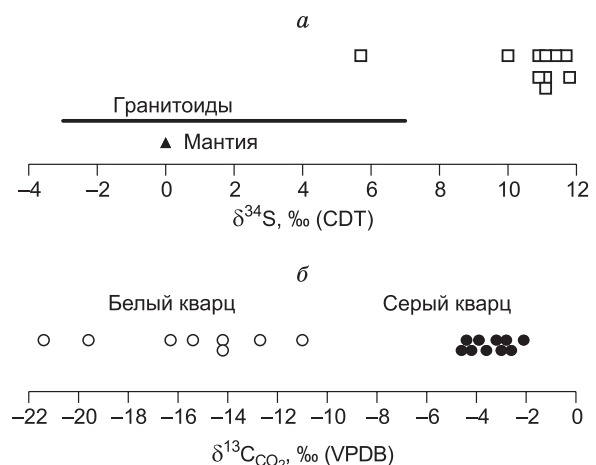


Рис. 6. Изотопный состав серы сульфидов (а) и углерода CO_2 (б) из флюидных включений в сером и белом кварце Васильковского золоторудного месторождения.

Изотопный состав серы гранитоидов приведен по данным [Ohmoto, Rye, 1979].

соединения ($C_8H_5NO_2$, C_7H_5N , C_3H_9N , C_2H_3N), доля которых не превышает 1 %, определены в арсенопирите. В газовой фазе флюидов кварца и арсенопирита обнаружены соединения, содержащие серу (CS_2 , $C_2H_6S_2$, COS , SO_2 и тиофены), суммарное содержание которых составляет 1—2 %. Вместе с CO_2 и H_2O при анализе флюидных включений в кварце и арсенопирите обнаружены кислородсодержащие углеводороды (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, фураны) и высокомолекулярные соединения (парафины, олефины, арены) (см. табл. 5). В группе парафинов тяжелые алканы (C_5 - C_{18}) преобладают над легкими (C_1 - C_4), на что указывает величина их отношения, которая в среднем составляет в белом кварце 14.4, в сером кварце — 11.0, в арсенопирите — 12.3 (см. табл. 5).

Давление минералообразующего флюида. Давление флюида в сером кварце составляет от 0.1 до 2.5 кбар, в белом кварце давление не превышало 1 кбар, изменяясь от 0.2 до 1.0 кбар (см. табл. 1).

Изотопный состав серы сульфидов. Изотопный состав серы исследован в девяти образцах арсенопирита в интервале глубин от 228 до 765.5 м скв. 1673 внутри штокверка и одном образце пирротина с фланга месторождения (скв. 1524). Изотопный состав серы в арсенопиритах варьирует в интервале от +5.7 до +11.8 ‰. В этот же интервал попадает величина изотопного состава серы пирротина с фланга штокверка ($\delta^{34}S = +10.0$ ‰, табл. 6, рис. 6, а).

Изотопный состав углерода CO_2 флюидных включений. Изотопный состав углерода углекислоты флюидных включений серого и белого кварца различается (табл. 7, см. рис. 6, б). В сером кварце $\delta^{13}C$ углекислоты меняется от -2.1 до -4.6 ‰. Во флюидах белого кварца определен более легкий изотоп углерода (от -11.0 до -21.4 ‰).

Ar/Ar возраст гранодиоритов, площадной калишпатизации и золоторудной минерализации. Биотиты гранодиоритов, вмещающих золоторудный штокверк Васильковского месторождения, показали два значения 490 ± 4.4 и 443.5 ± 4.1 млн лет (см. рис. 7, а, б). Гранодиориты подверглись площадной калишпатизации с образованием метакристаллов вторичного микроклина красного и серого цветов. Микроклин красного цвета показал возраст 375.2 ± 3.7 млн лет, а микроклин серого цвета — 304.4 ± 2.8 млн лет (см. рис. 7, в, г). Возраст формирования ранней кварц-золото-арсенопиритовой ассоциации составляет 311.7 ± 6.4 млн лет (см. рис. 7, д), а поздней — кварц-золото-висмутсодержащей — 279.2 ± 2.5 и 280.3 ± 2.5 млн лет (см. рис. 7, е, ж).

Таблица 6. Изотопный состав серы сульфидов Васильковского золоторудного месторождения

№ скв., глубина, м	Минерал	$\delta^{34}S$, ‰ (CDT)
1524, 758	Пирротин	+10.0
1673, 228	Арсенопирит	+5.7
1673, 327	»	+11.1
1673, 341	»	+10.9
1673, 396	»	+11.1
1673, 514	»	+11.1
1673, 546.5	»	+10.9
1673, 586.6	»	+11.4
1673, 744.4	»	+11.8
1673, 765.5	»	+11.7

Примечание. Изотопный состав серы сульфидов определен в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск. Аналитики В.Н. Реутский, М.Н. Колбасова

Таблица 7. Изотопный состав углерода углекислоты ($\delta^{13}C_{CO_2}$) флюидных включений в сером и белом кварце Васильковского золоторудного месторождения

№ скважины, глубина, м	$\delta^{13}C_{CO_2}$, ‰
Серый кварц II-а	
1673, 422	-2.8
1673, 429	-3.0
1673, 489.6	-3.6
1673, 493.7	-4.4
1673, 508.8	-3.2
1673, 529	-3.9
1673, 580	-2.6
1673, 710	-2.1
1673, 719	-4.6
1673, 733.7	-4.2
Белый кварц II-б	
1673, 564	-19.6
1673, 710	-14.2
1673, 733.7	-12.7
1524, 95	-16.3
1524, 251	-21.4
1524, 304	-14.2
1524, 552	-11.0
1524, 788	-15.4

Примечание. Анализы выполнены в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН, аналитик Д.В. Семенова.

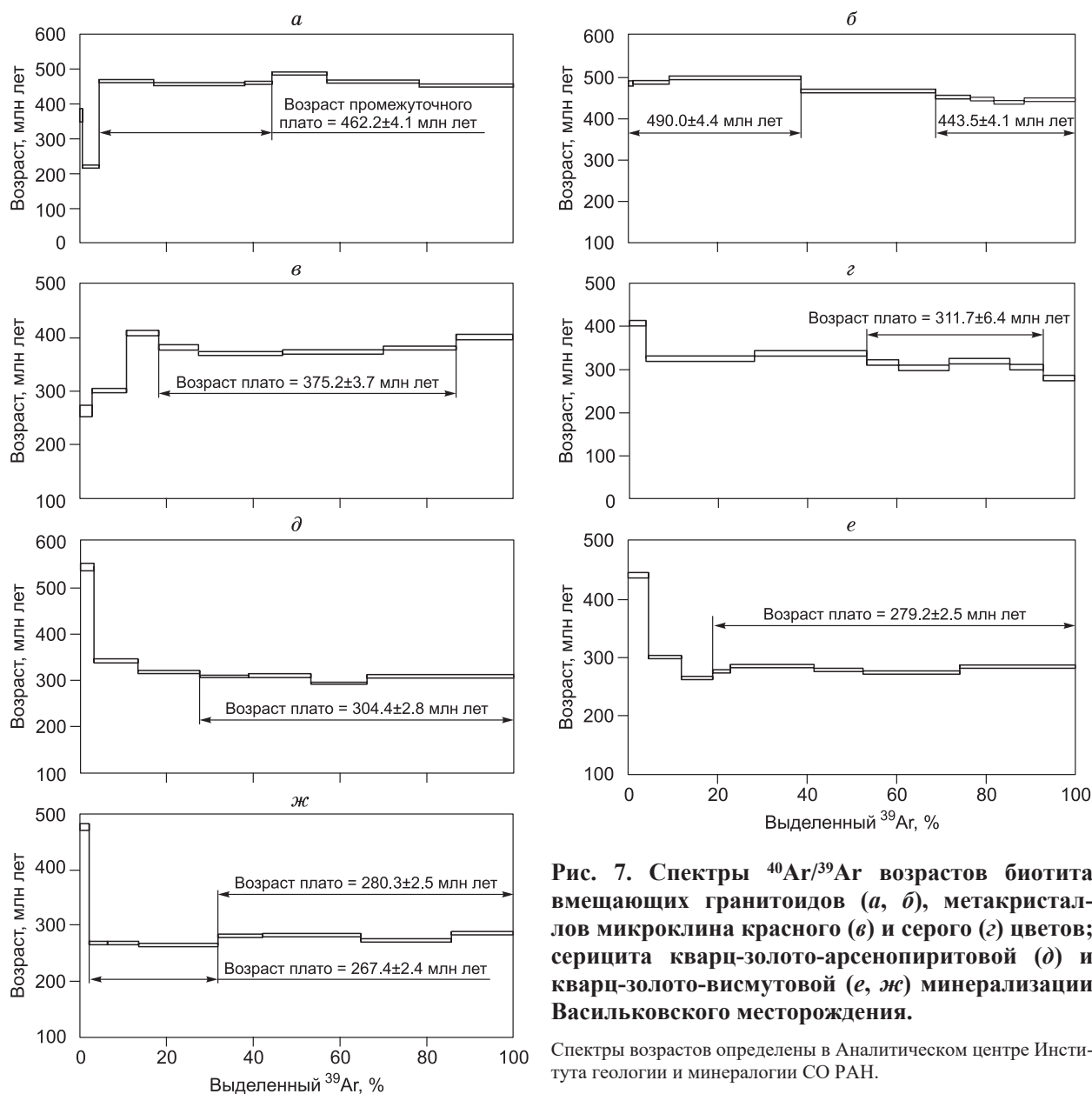


Рис. 7. Спектры $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возрастов биотита вмещающих гранитоидов (а, б), метакристаллов микроклина красного (в) и серого (г) цветов; серицита кварц-золото-арсенопиритовой (д) и кварц-золото-висмутовой (е, ж) минерализации Васильковского месторождения.

Спектры возрастов определены в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты исследования флюидных включений в сером, так называемом «рудном» кварце и сульфидах показали, что золоторудный штокверк Васильковского месторождения сформирован водными Na-K-Mg-Cl-содержащими углекисло-углеводородными флюидами (см. табл. 1, 3, 5). Разная степень наполнения первичных и первично-вторичных флюидных включений, изменяющаяся от существенно водных ($J_{\text{H}_2\text{O}} > \Gamma$ при гомогенизации в жидкость) до газовых ($J_{\text{H}_2\text{O}} < \Gamma$ при гомогенизации в газ) со всеми промежуточными соотношениями газ : жидкость, возникает при колебании флюидного давления в широком интервале от 0.1 до 2.5 кбар (см. табл. 1). Колебание флюидного давления приводит к кипению флюида и разделению его на существенно водные и газовые составляющие. Причиной такого колебания могла быть активизация гидротермальных растворов в Васильковском штокверке, находящемся в зоне влияния трех разломов: Широного, Донгульгагашского и Васильковско-Березовского.

Серый кварц штокверка кристаллизовался в интервале температур 250—450 °С, но эпизодически температура поднималась до 550 °С. Об этом свидетельствуют замеренные температуры гомогенизации первичных и первично-вторичных флюидных включений (см. табл. 1). В температурном интервале 300—400 °С зафиксирована гомогенизация с критическими явлениями. По данным [Ермаков, Долгов, 1979; Рёддер, 1987], температуры гомогенизации с критическими явлениями свидетельствуют о захвате

Рис. 8. Тренд отношения алканы/алкены во флюидных включениях кварца и арсенопирита на глубину штокверка Васильковского золоторудного месторождения, скв. 1673 (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии).

1 — кварц, 2 — арсенопирит.

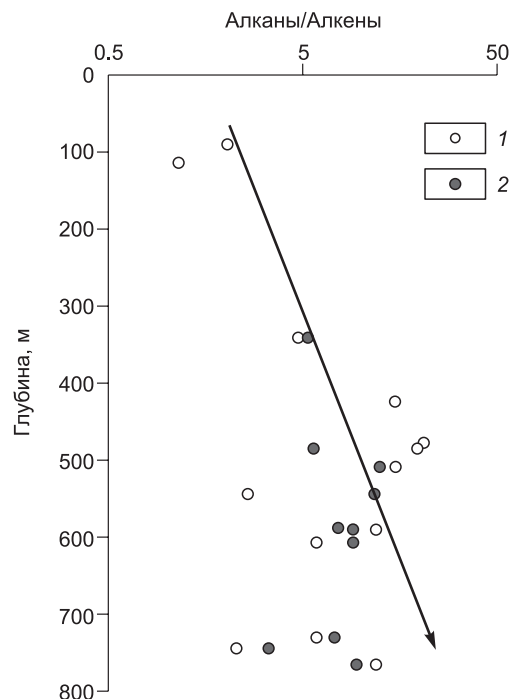
во включениях флюида с критической плотностью и не требуют введения поправок на давление.

Белый кварц кристаллизовался при более низких температурах и давлениях в интервале от 150 до 350 °С и от 0.2 до 1 кбар соответственно (см. табл. 1). Минералы пострудной кварц-флюорит-карбонатной ассоциации отлагались в интервале температур от 100 до 220 °С из хлоридных Са-содержащих флюидов с соленостью 4.5—12.5 мас. % NaCl-экв.

Соленость флюидов серого кварца была достаточно высокой и колебалась от 7.0 до 22.5 мас. % NaCl-экв., эпизодически достигая 30—40 мас. %, о чем свидетельствуют дочерние кристаллы во флюидных включениях, которые растворялись в интервале температур от 230 до 370 °С. Образование водно-солевых флюидных включений возможно при кипении флюида, состоящего из H₂O, CO₂, NaCl, которое приводит к его разделению на существенно газовую и водно-солевую фазы. Вполне возможно, что это явление явилось причиной возникновения флюидных включений с кристалликами соли в сером кварце.

Ранее было установлено, что положительные (>1) или отрицательные (<1) аномалии Eu/Eu* и Eu/Sm могут служить индикаторами глубины зарождения минералообразующих флюидов, при этом по мере увеличения глубины зарождения флюидов в земной коре в них преобладают положительные аномалии [Винокуров, 1996; Винокуров и др., 1999]. Во флюидах Васильковского месторождения установлены положительные и отрицательные аномалии Eu/Eu* и Eu/Sm (см. табл. 2), которые указывают на то, что зарождение флюидов происходило на разных глубинах земной коры. На это же указывает и тот факт, что в сером кварце корневой части штокверка (см. табл. 2, гл. 607—765.5 м) величина отношений Eu/Eu* и Eu/Sm > 2, а ближе к поверхности штокверка эта величина <1.

Гидротермальные кварцы золоторудных месторождений мира обычно характеризуются положительной аномалией европия (например, Мурунтау [Monecke et al., 2002]; Советское [Tomilenko et al., 2010]; Наталкинское [Горячев и др., 2008]), что указывает на восстановленный характер золотоносных флюидов [Robert, Kelly, 1987; Jia et al., 2000; Ronde et al., 2000; Graupner et al., 2001; Кряжев, 2002; Сафонов, Прокофьев, 2006]. Роль окислительно-восстановительного потенциала флюидов проявляется в том, что Eu²⁺ наиболее активен в восстановительной обстановке [Бортников и др., 2008]. При этом высокие концентрации хлоридов способствуют сохранению Eu²⁺ в растворе [Колонин, Широнослова, 2002]. На то, что восстановленные флюиды принимали участие в формировании Васильковского штокверка, указывают данные прямого определения методом газовой хромато-масс-спектрометрии состава газовой фазы флюидов, в которых определены алканы (парафины) и алкены (олефины) (см. табл. 5). Отношения алканы/алкены авторы [Norman et al., 2002] предлагают использовать для реконструкции окислительно-восстановительного потенциала флюидов через фугитивность водорода (f_{H_2}) и кислорода (f_{O_2}). Если во флюидах доминируют алканы, то флюиды соответственно восстановленные, но при преобладании алкенов, флюид — окисленный [Blamey, 2012].



На рис. 8 в координатах глубина—отноше-

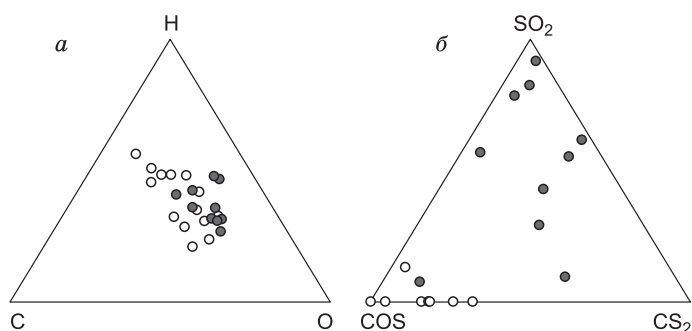


Рис. 9. Состав газовой фазы флюидных включений в кварце (пустые кружки) и арсенопирита (залитые кружки) Васильковского золоторудного месторождения:

а — в системе C—O—H; б — в системе COS—SO₂—CS₂ (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии).

ние алканы/алкены просматривается увеличение доли восстановленных флюидов на глубоких горизонтах штокверка Васильковского месторождения.

Составы летучих компонентов флюидных включений кварца и арсенопирита в системе С—О—Н образуют единое поле, которое мы рассматриваем как свидетельство близкого источника их генерации (рис. 9, а). Вместе с тем выявлены и некоторые различия в составе этих флюидов, в частности по серосодержащим соединениям, где во флюидах кварца преобладает COS, а арсенопирита — CS₂ и SO₂ (см. рис. 9, б). В минералообразующих флюидах месторождения выявлено до 2 % серосодержащих соединений, в том числе и SO₂ (см. табл. 5). В молекулах SO₂ атомы серы имеют степень окисления (+4), сочетая в себе и окислительную, и восстановительную способность, причем последняя преобладает [Gizè, 1999; Schwandner et al., 2013]. По результатам расчетного моделирования [Лаптев, Пальянова, 2000; Лаптев и др., 2001] с повышением температуры более 400 °С расширяется область промежуточных окислительно-восстановительных состояний с одновременным существованием окисленных и восстановленных серосодержащих флюидов. В этой области зафиксирована высокая растворимость золота, что способствует его активной миграционной способности. Золото и другие металлы могут переноситься в потоке газообразных восстановленных флюидов в форме элементоорганических соединений (ЭОС) [Новгородова, 1983; Schoell, 1988; Буслаева, Новгородова, 1989, 1992; Летников и др., 1996, 2010; Schwandner et al., 2013]. Рядом экспериментальных работ доказана возможность переноса рудных компонентов в «сухих» восстановленных флюидах и их последующее отложение при падении флюидного давления [Медведев, Иванова, 2005]. Транспорт золота возможен в малоплотных серосодержащих флюидах гидротермальных систем [Закиров и др., 2008]. При резком падении флюидного давления газообразная фаза обогащается Au, As, Sb и Bi [Боровиков и др., 2015]. Вероятнее всего, что и во флюидах Васильковского месторождения эти рудные элементы переносились летучими веществами в виде элементоорганических соединений, которые устойчивы в восстановительной обстановке, но подвержены распаду при окислении [Schwandner et al., 2013]. Мы полагаем, что при распаде ЭОС происходит кристаллизация золота и сульфидов, а их переносчики — углеводороды консервируются во флюидных включениях. При распаде углеводородных соединений образуются и тонкодисперсные выделения углерода, которые в виде черных частичек захватываются кварцем, что и определяет его серый цвет. Возможно, что при таком же механизме распада углеводородных соединений сформировались и зоны углеродистого метасоматоза, зафиксированные вдоль Васильковско-Березовского разлома, закартированного на территории Васильковского месторождения [Ужкенов и др., 2008]. Повышенные содержания CO₂ и углеводородов во флюидных включениях кварца и арсенопирита согласуются с экспериментальными и расчетными данными, где показано, что углеводороды транспортируются богатыми CO₂ флюидами [Gizè, Macdonald, 1993; Gizè, 1999]. Увеличение доли CO₂ во флюиде, играющего роль геохимического барьера, приводит к повышению содержания Au в кварц-сульфидных парагенезисах. О наличии такой связи отмечалось на многих золоторудных месторождениях [Robert, Kelly, 1987; Mernagh, Bierlin, 2008; Tomilenko et al., 2010; Гибшер и др., 2011; Рябуха и др., 2015]. Таким образом, главными компонентами металлоносных флюидов Васильковского месторождения являются окисленные (CO₂, H₂O, кислородсодержащие углеводороды) и восстановленные (COS, CS₂, SO₂, алифатические углеводороды) соединения.

Сульфидная сера арсенопирита, основного концентратора золота Васильковского штокверка, обогащена тяжелым изотопом и обнаруживает узкий диапазон вариаций, который составляет интервал от +5.7 до +11.8 ‰ (см. табл. 6). Более 90 % значений лежит в еще более узком диапазоне от +10.9 до +11.8 ‰. Высокая гомогенность серы выдержана и на глубину штокверка до 765.5 м (см. табл. 6). Близкое значение δ³⁴S = +10.0 ‰ показал и пирротин из ореола рассеянной сульфидной минерализации с фланга штокверка (см. табл. 6, скв. 1524, гл. 758 м). Полученные изотопные данные серы сульфидов (от +5.7 до +11.8 ‰) значительно тяжелее интервала значений (δ³⁴S = 0 ± 3 ‰), приписываемого магматической сере [Ohmoto, Rye, 1986; Taylor, 1986; Goldfarb et al., 1991]. Тяжелые изотопы серы свойственны осадочно-диагенетическим системам, закрытым в отношении SO₄²⁻ [Гриненко, Гриненко, 1974]. Обогащенная тяжелым изотопом сера могла образоваться при гидролизе сульфидов, содержащихся во вмещающих осадочных породах [Ohmoto, Rye, 1979]. Изотопный состав серы сульфидных месторождений в редких случаях совпадает с метеоритным значением δ³⁴S = 0 ‰ и, как правило, несет признаки прохождения через биогенный цикл дифференциации [Константинов, 2009]. Согласно проведенным исследованиям [Бортников и др., 2011] по моделированию возможных процессов фракционирования изотопов серы, показано, что это может приводить к сдвигу изотопного состава серы только в отрицательную сторону. Отклонения изотопных величин δ³⁴S в положительную сторону, вероятно, свидетельствуют о вовлечении в минералообразующую систему серы осадочных терригенных пород. Источником тяжелого изотопа серы сульфидов Васильковского штокверка, вероятнее всего, явилась сера шарыкской свиты, вмещающей Алтыбайский интрузивный массив.

Значение $\delta^{13}\text{C}$ углекислоты флюидных включений в так называемом «рудном» сером кварце утяжеляется от -4.6 до -2.1 ‰. В белом кварце по мере затухания гидротермальной деятельности происходит «облегчение» изотопного состава углерода углекислоты (от -11.0 до -21.4 ‰, см. табл. 7). По расчетным данным [Ohmoto, Rye, 1979], повышение содержания CH_4 во флюиде в интервале температур от 250 до 350 °C могло увеличить значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ в несколько раз. По-видимому, с увеличением доли CH_4 в отдельных порциях рудообразующего флюида до 25.9 мол. % (см. табл. 4, гл. 710 м) связано и появление изотопа $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ со значением $-4.6 \dots -2.1$ ‰ в сером кварце. Источником рудообразующего флюида с тяжелым изотопом углерода CO_2 на Васильковском месторождении могли быть и углеродистые карбонатсодержащие породы шарыкской свиты, прорванные гранитоидными магматическими очагами Алтыбайского массива.

Гранитоиды, вмещающие рудные месторождения штокверкового типа, обычно не рассматриваются как источник золота, поскольку они не могут обеспечить золотом флюиды, просачивающиеся через них [Blevin, Chappel, 1992; Merhagh, Bierlin, 2008; Константинов, 2009]. По данным [Буряк, Летников, 1970], золоторудные месторождения Кокчетавской глыбы сформировались в процессе повторной мобилизации золота при наложении на зеленосланцевые породы шарыкской свиты аномальных тепловых полей. В метаморфических породах Кокчетавской глыбы размещаются батолиты гранитоидов, но рудопроявления и месторождения золота тяготеют к небольшим послебатолитовым интрузиям диоритов и габбро-диоритов, которые фиксируют глубокопроникающие разломы, а в дальнейшем часто являются рудоподводящими [Спиридонов, 1995]. Хронология магматической и гидротермальной деятельности при формировании Васильковского золоторудного штокверка по нашим и опубликованным ранее данным [Абишев и др., 1972; Шатагин, 1999; Летников и др., 2007] выстраивается в следующую картину. Возраст биотита гранодиоритов, вмещающих Васильковское месторождение, составляет диапазон 443.5 ± 4.1 — 490.0 ± 4.4 млн лет (см. рис. 7, а, б). Полученные нами датировки по биотиту гранодиоритов вписываются в возраст палеозойского гранитоидного магматизма Кокчетавской глыбы, который не опускается ниже 480 — 490 млн лет [Летников и др., 2007], а к северному обрамлению глыбы приурочен Алтыбайский массив, вмещающий Васильковское месторождение.

Возраст площадной калишпатизации гранодиоритов, результатом которой явились метакристаллы вторичного микроклина красного цвета, составляет 375.2 ± 3.7 млн лет (см. рис. 7, в). Спустя 70 млн лет цвет микроклина изменился с красного на серый, возраст составил 304.4 ± 2.8 млн лет (см. рис. 7, г) и он близок возрасту ранней золотоносной ассоциации. При этом отмечено [Абишев и др., 1972], что гранодиориты с серым микроклином пространственно тяготеют к рудным зонам и эндоконтактной части интрузии. Процесс изменения цвета микроклина сопровождался потерей железа, о чем свидетельствуют данные по содержанию Fe_2O_3 в красных метакристаллах (0.53 — 0.6 %), а в серых — в два раза меньше (0.22 — 0.35 %) [Абишев и др., 1972]. Высвободившееся железо, взаимодействуя с серосодержащими флюидами, привело к осаждению золота и сульфидов, т. е. сыграло положительную роль при формировании Васильковского штокверка. Такой же механизм взаимодействия серосодержащих флюидов с вмещающей средой, богатой железом, выявлен на золоторудном месторождении Канан в Гондурасе [Salvioli-Mariani et al., 2015]. Возраст ранней кварц-золото-арсенипиритовой ассоциации составляет 311.7 ± 6.4 млн лет (см. рис. 7, д), а более поздней кварц-золото-висмутсодержащей — 279.2 ± 2.5 и 280.3 ± 2.5 млн лет (см. рис. 7, е, ж). Полученные данные по возрастам золотоносных ассоциаций указывают на то, что штокверк Васильковского месторождения формировался не менее 30 млн лет.

По мнению исследователей золоторудных месторождений [Phillips et al., 1996; Sillitoe, Thompson, 1998; Жаутиков и др., 2004; Рафаилович, Смирнов, 2006; Рафаилович, Лось, 2007; Некрасов, 2008], для формирования крупных (> 100 т) месторождений золота необходимо совмещение целого ряда благоприятных физических и химических факторов, а не влияние одного какого-либо специфического. Крупное Васильковское месторождение является ярким примером такого совмещения. Это и возникновение масштабных рудоподводящих и рудовмещающих нарушений, и длительная дорудная подготовка, и продолжительная (более 30 млн лет) деятельность гидротермальных растворов, и нижележащий субстрат, обогащенный золотом.

ВЫВОДЫ

Золоторудный штокверк Васильковского месторождения сформирован водными K-Mg-Na-Cl-содержащими, углекисло-углеводородными окисленными и восстановленными металлоносными флюидами в интервале температур от 250 до 550 °C, сопровождавшихся вариациями флюидного давления от 0.1 до 2.5 кбар, солености от 7.0 до 22.5 мас. % NaCl-экв., эпизодически превышающей 30 — 40 мас. % NaCl-экв. Циклическая повторяемость таких флуктуаций сопровождалась совместным осаждением серого, так называемого «рудного» кварца и золота, что привело к образованию богатого золотом прожилкового типа руд в центральной части штокверка.

Белый кварц штокверка кристаллизовался на фоне затухания гидротермальной деятельности при более низких температурах в интервале от 120 до 310 °С, при более низких флюидных давлениях в интервале от 0.2 до 1.0 кбар и из менее соленых Ca-Na-Cl-содержащих флюидов (< 11.0 мас. % NaCl-экв.).

Изотопный состав серы сульфидов ($\delta^{34}\text{S} = +5.7...+11.8 \text{ ‰}$), углерода углекислоты флюидных включений серого «рудного» кварца ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -2.1...-4.6 \text{ ‰}$), отрицательные и положительные аномалии европия указывают на коровый источник флюидов.

Серый цвет «рудного» кварца Васильковского месторождения обусловлен многочисленными CO_2 -углеродородсодержащими флюидными включениями, углеродистыми частицами и сульфидами.

Возраст гранодиоритов, вмещающих Васильковское месторождение, составляет диапазон 443.5 ± 4.1 — 490.0 ± 4.4 млн лет. Возраст площадной калишпатизации гранодиоритов, предшествующей оруденению, составляет 375.2 ± 3.7 млн лет. Формирование золотоносной кварц-сульфидной минерализации Васильковского месторождения продолжалось не менее 30 млн лет в период от 311.7 ± 6.4 до 279.2 ± 2.5 млн лет.

Авторы признательны рецензентам А.С. Борисенко и В.Б. Наумову за ряд конструктивных предложений и замечаний, учтенных в окончательном варианте рукописи.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 14-17-0062 и частичной поддержке программы РАН-27.1.

ЛИТЕРАТУРА

Абишев В.М., Баханова Е.В., Зорин Ю.М., Левин Г.Б., Мукатаев К.А., Нарсеев В.А., Шурунов М.В. Геология, вещественный состав руд и геохимические особенности Васильковского золоторудного месторождения // Геология, геохимия и минералогии золоторудных районов и месторождений Казахстана. Алма-Ата, Казахский НИИ минерального сырья, 1972, с. 107—162.

Баханова Е.В. Типоморфные особенности и условия образования кварца золоторудных месторождений Казахстана: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., ЦНИГРИ, 1977, 26 с.

Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика, 1977, (8), с. 16—27.

Боровиков А.А., Бульбак Т.А., Борисенко А.С., Рагозин А.Л., Палесский С.В. Поведение рудных элементов в окисленных хлоридных и карбонатно-хлоридно-сульфатных гетерофазных флюидах Cu-Mo(Au)-порфириновых месторождений (по экспериментальным данным) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (3), с. 557—570.

Бортников Н.С. Парагенетические ассоциации, химический состав минералов и эволюция процессов минералообразования во флюидно-магматических системах // Основные результаты научно-исследовательских работ за 2010 г. Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН. М., ИГЕМ, 2011, с. 67—70.

Бортников Н.С., Гореликова Н.В., Коростелев П.Г., Гоневчук В.Г. Редкоземельные элементы в турмалине и хлорите оловоносных ассоциаций: факторы, контролирующие фракционирование РЗЭ в гидротермальных системах // Геология рудных месторождений, 2008, т. 50, № 6, с. 507—525.

Буряк В.А., Летников Ф.А. О роли процессов регионального метаморфизма в развитии золоторудного оруденения // Вопросы геологии месторождений золота. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1970, т. 239, с. 19—24.

Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. Элементоорганические соединения в проблеме миграции рудного вещества. М., Наука, 1989, 152 с.

Буслаева Е.Ю., Новгородова М.И. Элементоорганические соединения в эндогенных рудах. М., Недра, 1992, 234 с.

Винокуров С.Ф. Европейские аномалии в рудных месторождениях и их геохимические значения // ДАН, 1996, т. 346, № 6, с. 792—795.

Винокуров С.Ф., Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г., Керзин А.Л. Лантаноиды в кварцах эпитепидальных золоторудных месторождений: распределение и генетическое значение // Геохимия, 1999, № 2, с. 171—180.

Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Рябуха М.А., Тимкина А.Л. Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и *PT*-условия образования кварцевых жил (Енисейский край, Россия) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1851—1867.

Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Голуб В.В. Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (северо-восток России) // Геология рудных месторождений, 2008, т. 50, № 5, с. 414—444.

Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М., Недра, 1974, 272 с.

Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., Недра, 1979, 271 с.

Жаутиков Т.М. Новая генетическая концепция формирования золоторудных месторождений (на примере Казахстана) // Труды Международного симпозиума «Золото Сибири». Красноярск, КНИИГиМС, 2001, с. 32.

Жаутиков Т.М., Фомичев В.И. Особенности формирования Васильковского золото-мегашток-веркового гиганта Северного Казахстана с позиции новой генетической концепции // Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология. Улан-Удэ, Изд-во Бурят. НЦ СО РАН, 2004, с. 76—78.

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Томиленко А.А., Похиленко Н.П. Летучие соединения серы в системе Fe–C–S при 5.3 ГПа и 1300 °C // ДАН, 2015, т. 462, № 3, с. 340—345.

Закиров И.В., Дадзе Т.П., Сретенская Н.Г., Каширцева Г.А. Растворимость золота в малоплотных гидротермальных флюидах (экспериментальные данные) // ДАН, 2008, т. 423, № 6, с. 792—794.

Исакович И.З. Значение ореолов нерудной прожилковой минерализации при поисках золото-сульфидно-кварцевого оруденения // Советская геология, 1987, № 7, с. 89—94.

Калужный В.А., Давиденко Н.М., Зинчук И.Н. Роль углекислотно-водных и метаново-водных флюидов в формировании золоторудных месторождений Чукотки // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Киев, Наук. думка, 1978, с. 100—107.

Киргинцев А.Н., Трушников Л.И., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Л., Химия, 1972, 247 с.

Колонин Г.Р., Широнова Г.П. Валентное состояние и комплексные формы нахождения европия в гидротермальных флюидах (по термодинамическим данным) // Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков. РФФИ в Азиатском регионе. Иркутск, ИЗК, 2002, с. 289—291.

Константинов М.М. Системы рудообразования в земной коре // Изв. вузов. Геология и разведка, 2009, № 5, с. 22—28.

Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А., Стружков С.Ф. Золоторудные гиганты России и мира. М., Научный мир, 2000, с. 94—98.

Кряжев С.Г. Изотопно-геохимический режим формирования золоторудного месторождения Мурнтау. М., ЦНИГРИ, 2002, 91 с.

Кудайбергенова Н.К., Пронин А.П. Длительность, унаследованность и эволюция эндогенного минералообразования на золоторудных полях Казахстана // Изв. АН КазССР. Сер. геологич. Алма-Ата, Наука, 1984, № 4, с. 1—13.

Лаптев Ю.В., Пальянова Г.А. Исследование химической устойчивости сернистого газа во флюиде состава H₂O–CO₂–SO₂ при T = 300—400 °C, P = 500 бар (экспериментальное изучение и термодинамическое моделирование) // Геохимия, 2000, № 1, с. 26—38.

Лаптев Ю.В., Пальянова Г.А., Колонин Г.Р., Торяник А.Н. Влияние температуры (350—450 °C) на превращение во флюиде состава H₂O–NaCl–HCl–SO₂ и растворимость в нем золота // Тез. докл. Российского совещания по экспериментальной минералогии, Черноголовка, 2001, с. 184.

Лепезин Г.Г., Травин А.В., Юдин Д.С., Волкова Н.И., Корсаков А.В. Возраст и термическая история максютовского метаморфического комплекса (по ⁴⁰Ar/³⁹Ar данным) // Петрология, 2006, т. 14, № 1, с. 109—125.

Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В., Смагунова М.М. Высокоуглеродистые тектониты — новый тип концентрирования золота и платины // ДАН, 1996, т. 347, № 6, с. 795—798.

Летников Ф.А., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Шершакова М.М., Шершаков А.В., Ризванова Н.Г., Макеев А.Ф. Гранодиориты гренвиллского этапа на Кокчетавской глыбе (Северный Казахстан) // ДАН, 2007, т. 417, № 2, с. 221—224.

Летников Ф.А., Заячковский А.А., Летникова А.Ф. К вопросу о геохимической специализации глубинных высокоуглеродистых систем // ДАН, 2010, т. 433, № 3, с. 374—377.

Медведев В.Я., Иванова Л.А. Экспериментальное исследование переноса рудных и петрогенных компонентов в восстановленном флюиде // ДАН, 2005, т. 403, № 1, с. 93—95.

Некрасов Е.М. Сходство и коренные различия крупных и рядовых трещинных месторождений золота // Руды и металлы, 1999, № 3, с. 48—62.

Некрасов Е.М. Роль Ф.И. Вольфсона в учении о рудоконтролирующих разломах // Изв. вузов. Геология и разведка, 2008, № 2, с. 43—49.

Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) // Геохимия, 2008, № 10, с. 1085—1091.

Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М., Наука, 1983, 286 с.

Ножкин А.Д., Борисенко А.С., Неволько П.А. Этапы позднепротерозойского магматизма и возрастные рубежи золотого оруденения Енисейского кряжа // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 158—181.

- Осоргин Н.Ю.** Хроматографический анализ газовой фазы в минералах. Новосибирск, ИГиГ СО РАН, 1990, 32 с. (Препринт № 11).
- Рафаилович М.С.** Крупные золоторудные штокверки Центральной Азии, ассоциирующие с гранитными plutонами // Руды и металлы, 2009, № 3, с. 43—53.
- Рафаилович М.С., Смирнов А.В.** Высокопродуктивные золотообразующие системы Казахстана: региональная позиция, источники рудного вещества, минералого-геохимическая зональность // Актуальные проблемы рудообразования и металлогении. Новосибирск, ИГМ СО РАН, 2006, с. 184—185.
- Рафаилович М.С., Лось В.Л.** Васильковское штокверковое месторождение золота: геологическая и структурная позиция, прогнозно-поисковая модель // Руды и металлы, 2007, № 4, с. 26—36.
- Рёддер Э.** Флюидные включения в минералах. М., Мир, 1987, т. I, 558 с.
- Русинов В.Л., Русинова О.В., Кряжев С.Г., Щегольков Ю.В., Алышева Э.И., Борисовский С.Е.** Околорудный метасоматизм терригенных углеродистых пород в Ленском золоторудном районе // Геология рудных месторождений, 2008, т. 50, № 1, с. 3—46.
- Рябуха М.А., Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О., Сазонов А.М.** *P-T-X*-параметры метаморфогенных и гидротермальных флюидов: изотопия и возраст формирования Богунайского золоторудного месторождения южной части Енисейского кряжа (Россия) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (6), с. 1153—1172.
- Сафонов Ю.Г., Прокофьев В.Ю.** Модель конседиментационного гидротермального образования золотоносных рифов бассейна Витватерсранд // Геология рудных месторождений, 2006, т. 48, № 6, с. 475—511.
- Сонин В.М., Бульбак Т.А., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П.** Синтез тяжелых углеводов при температуре и давлении верхней мантии Земли // ДАН, 2014, т. 454, № 1, с. 84—88.
- Спиридонов Э.М.** Инверсионная плутоногенная золото-кварцевая формация каледонид Северного Казахстана // Геология рудных месторождений, 1995, т. 37, № 3, с. 179—207.
- Томиленко А.А., Гибшер Н.А., Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В.** Лантаноиды во флюидных включениях, кварце и зеленых сланцах из золотоносных и безрудных кварцево-жильных зон Советского кварц-золоторудного месторождения, Енисейский кряж, Россия // Геохимия, 2008, № 4, с. 438—444.
- Травин А.В.** Термохронология раннепалеозойских коллизионных, субдукционно-коллизионных структур Центральной Азии // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (3), с. 553—574.
- Ужкенов Б.С., Любецкий В.Н., Беспяев Х.А., Любецкая Л.Д.** Глубинные факторы локализации золоторудных поясов Казахстана // Геология Казахстана. Алматы, Изд-во ИГН, 2008, с. 300—315.
- Чекваидзе В.Б.** Поисковая минералого-геохимическая модель штокверкового золото-сульфидно-кварцевого оруденения // Советская геология, 1987, № 1, с. 121—126.
- Шатагин К.Н.** Возраст и происхождение гранитоидов Зерендинского батолита в Северном Казахстане (по результатам Rb-Sr-изотопного исследования) // ДАН, 1994, т. 336, № 5, с. 674—676.
- Bakker R.J.** Fluids: new software package to handle microthermometric data and to calculate isochors // Memoir Geol. Soc., 2001, № 7, p. 23—25.
- Blamey N.J.F.** Composition and evolution of crustal, geothermal and hydrothermal fluids interpreted using quantitative fluid inclusion gas analysis // J. Geochem. Exp., 2012, v. 116—117, p. 17—27.
- Blevin P.L., Chappell B.W.** The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia // Trans. R. Soc. Edinburgh, Earth Sci., 1992, v. 83, p. 303—316.
- Brown P.E., Lamb W.M.** *P-V-T* properties of fluids in the system $H_2O \pm CO_2 \pm NaCl$: new graphical presentations and implications for fluid inclusion studies // Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, v. 53, p. 1209—1231.
- Collins P.L.F.** Gas hydrates in CO_2 -bearing fluid inclusions and the use of freezing data bar estimation of salinity // Econ. Geol., 1979, v. 74, p. 1435—1444.
- Duan Z., Moller N., Weare J.H.** A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture *PVTX* properties // Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, v. 60, p. 1209—1216.
- Dubessy J., Poty B., Ramboz C.** Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions // Eur. J. Mineral., 1989, № 1, p. 517—534.
- Gizé A.F.** Organic alteration in hydrothermal sulfide ore deposits // Econ. Geol., 1999, v. 94, p. 967—980.
- Gizé A.F., Macdonald R.** Generation of compositionally atypical hydrocarbons in CO_2 -rich geologic environment // Geology, 1993, v. 21, p. 129—132.
- Goldfarb R.J., Newberry R.J., Pickthorh W.J., Gent C.L.** Oxygen, hydrogen and sulfur isotope studies in the Juneau gold belt, Southeastern Alaska: constraints on the origin of hydrothermal fluids // Econ. Geol., 1991, v. 86, p. 66—80.

Graupner T., Kempe U., Spooner E.T.C., Bray C.J., Kremenetsky A.A., Irber G. Microthermometric, laser Raman spectroscopic and volatile-ion chromatographic analysis of hydrothermal fluids in the Paleozoic Muruntau Au-bearing quartz vein ore field, Uzbekistan // *Econ. Geol.*, 2001, v. 96, № 1, p. 1—23.

Jia Y., Li X., Kerrich R. A fluid inclusion study of Au-bearing quartz vein systems in the Central and North Deborah deposits of the Bendigo gold field, Central Victoria, Australia // *Econ. Geol.*, 2000, v. 95, p. 467—494.

Mernagh T.P., Bierlein F. Transport and precipitation of gold in Phanerozoic metamorphic terranes from chemical modeling of fluid—rock interaction // *Econ. Geol.*, 2008, v. 103, p. 1613—1640.

Monecke T., Kempe U., Götze J. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, № 202, p. 709—724.

Norman D.I., Blamey N., Moore J.N. Interpreting geothermal processes and fluid sources from fluid inclusion organic compounds and CO₂/N₂ ratios // *Proceedings: Twenty-seventh workshop on geothermal reservoir engineering, Stanford University, Stanford, California, January 28—30, 2002.*

Ohmoto H., Rye R.O. Isotopes of sulfur and carbon // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits.* N. Y., Wiley, 1979, p. 509—567.

Phillips G.N., Groves D.I., Kerrich R. Factors in the formation of the giant Kalgoorlie gold deposit // *Ore Geol. Rev.*, 1996, v. 10, p. 295—317.

Robert F., Kelly W.C. Ore-forming fluids in Archean gold-bearing quartz veins at the Sigma mine, Abitibi greenstone belt, Quebec, Canada // *Econ. Geol.*, 1987, v. 82, p. 1464—1482.

Ronde C.E.J., Faure K., Bray C.J., Whitford D. Round Hill shear zone-hosted gold deposit, Macraes Flat, Otago, New Zealand: Evidence of a magmatic ore fluid // *Econ. Geol.*, 2000, v. 95, p. 1025—1048.

Salvioli-Mariani E., Toscani L., Boschetti T., Bersani D., Mattioli M. Gold mineralisations in the Canan area, Lepaguare district, east-central Honduras: fluid inclusions and geochemical constraints on gold deposition // *J. Geochem. Explor.*, 2015, v. 158, p. 243—256.

Schoell M. Multiple origins of methane in the Earth // *Chem. Geol.*, 1988, v. 71, p. 1—10.

Schwandner F.M., Seward T.M., Gizé A.P., Hall K., Dietrich V.J. Halocarbons and other trace heteroatomic organic compounds in volcanic gases from Vulcano (Aeolian islands, Italy) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 101, p. 191—221.

Sillitoe R.H., Thompson J.F.H. Intrusion-related vein gold deposits: types, tectono-magmatic settings and difficulties of distinction from orogenic gold deposits // *Res. Geol.*, 1998, v. 48, p. 237—250.

Sokol E., Kozmenko O., Smirnov S., Sokol I., Novikova S., Tomilenko A., Kokh S., Ryazanova T., Reutsky V., Bulbak T., Vapnik Y., Deyak M. Geochemical assessment of hydrocarbon migration phenomena: Case studies from the south-western margin of the Dead Sea Basin // *J. Asian Earth Sci.*, 2014, v. 93, p. 211—228.

Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 1989, v. 42, p. 313—345.

Taylor B.E. Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S // *Rev. Miner.*, 1986, v. 16, p. 185—225.

Thiéry R., van den Kerkhof A.M., Dubessy J. v_X properties of CH₄-CO₂ and CO₂-N₂ fluid inclusions: modelling for $T < 31$ °C and $P < 400$ bars // *Eur. J. Miner.*, 1994, v. 6, № 6, p. 753—771.

Thompson J.F.H., Sillitoe R.H., Baker T., Lang J.R., Mortensen J.K. Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces // *Miner. Deposita*, 1999, v. 34, p. 323—334.

Tomilenko A.A., Gibsher N.A., Dublaynsky Y.V., Dallai L. Geochemical and isotopic properties of fluid from gold-bearing and barren quartz veins of the Sovetskoye deposit (Siberia, Russia) // *Econ. Geol.*, 2010, v. 105, p. 375—394.

Uemoto T., Ridley J., Mikucki E., Groves D., Kusakabe M. Fluid chemical evolution as a factor in controlling the distribution of gold at the Archean Golden lode gold deposit, Murchison province, Western Australia // *Econ. Geol.*, 2002, v. 97, p. 1227—1248.

*Рекомендована к печати 26 апреля 2016 г.
А.С. Борисенко*

*Поступила в редакцию 9 ноября 2015 г.,
после доработки — 18 марта 2016 г.*