

**ПОВЕДЕНИЕ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКИСЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ
И КАРБОНАТНО-ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНЫХ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ФЛЮИДАХ
Cu-Mo(Au)-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (по экспериментальным данным)**

А.А. Боровиков¹, Т.А. Бульбак¹, А.С. Борисенко^{1,2}, А.Л. Рагозин¹, С.В. Палесский¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Совмещение в пространстве и близость времени образования Cu-Mo-порфировой магматогенной и эпitherмальной золоторудной минерализации объясняется наличием генетической связи между процессами образования магматогенного порфирового и эпitherмального оруденения. Одной из причин этой генетической связи может быть генерация порфировой рудно-магматической системой металлоносных флюидов, характеризующихся различной геохимической специализацией, при участии которых формируются магматогенные Cu-Mo(Au)-порфировые и ассоциированные с ними золоторудные эпitherмальные месторождения.

Методом синтеза флюидных включений в кварце проведено экспериментальное изучение поведения Cu, Mo, W, Sn, Au, As, Sb, Te, Ag, Bi в гетерофазных флюидах, по составу и агрегатному состоянию близких к природным рудообразующим флюидам Cu-Mo(Au)-порфировых месторождений. Установлено, что при температуре 700 °C понижение давления от 117 до 106 МПа приводит к значительному обогащению газовой фазы гетерофазного хлоридного флюида Au, As, Sb и Bi. Для карбонатно-хлоридно-сульфатных флюидов выявлено гетерофазное состояние при температуре 600 °C и давлении 100–90 МПа, характеризующее равновесие жидкая высококонцентрированная карбонатно-сульфатная фаза—жидкая хлоридная фаза—малоплотная газовая фаза. Понижение давления гетерофазного карбонатно-хлоридно-сульфатного флюида приводит к заметному обогащению его хлоридной фазы Cu, Mo, Fe, W, Ag, Sn, Sb и Zn относительно карбонатно-сульфатной фазы.

Процессы перераспределения рудных элементов между отдельными фазами гетерофазных флюидов могут рассматриваться как модель генерации металлоносных хлоридных флюидов, которая реализуется в природных условиях при формировании Cu-Mo(Au)-порфировых месторождений, а также генерации газообразных флюидов, поставляющих Au, Te, As и другие рудные элементы к месту образования эпitherмальной Au-Cu и Au-Ag минерализации.

Синтетические флюидные включения, рудные месторождения, рудообразование.

THE BEHAVIOR OF ORE ELEMENTS IN OXIDIZED HETEROPHASE CHLORIDE AND CARBONATE-CHLORIDE-SULFATE FLUIDS OF PORPHYRY Cu-Mo(Au) DEPOSITS (from experimental data)

A.A. Borovikov, T.A. Bul'bak, A.S. Borisenko, A.L. Ragozin, and S.V. Paleskii

The spatial coexistence and synchronous formation of magmatogene porphyry Cu-Mo mineralization and epithermal gold mineralization are due to the genetic relationship between their formation processes. This relationship might be due to the generation of metal-bearing fluids of different geochemical compositions by the porphyry ore-magmatic system, which then participate in the formation of magmatogene porphyry Cu-Mo(Au) and associated epithermal gold deposits.

Synthesis of fluid inclusions in quartz was performed for experimental study of the behavior of Cu, Mo, W, Sn, Au, As, Sb, Te, Ag, and Bi in heterophase fluids similar in composition and aggregate state to natural ore-forming fluids of porphyry Cu-Mo(Au) deposits. We have established that at 700 °C, a pressure decrease from 117 to 106 MPa leads to a significant enrichment of the gas phase of heterophase chloride fluid with Au, As, Sb, and Bi. The heterophase state of carbonate-chloride-sulfate fluids is observed at 600 °C and 100–90 MPa. It characterizes the highly concentrated liquid carbonate-sulfide phase-liquid chloride phase-low-density gas phase equilibrium. A decrease in the pressure of heterophase carbonate-chloride-sulfate fluid leads to a noticeable enrichment of its chloride phase with Cu, Mo, Fe, W, Ag, Sn, Sb, and Zn relative to the carbonate-sulfate phase.

The processes of redistribution of ore elements between the phases of heterophase fluids can be considered a model of generation of metal-bearing chloride fluids, which occurs in nature during the formation of porphyry Cu-Mo(Au) deposits, as well as a model of generation of gas fluids supplying Au, Te, As, and other ore elements to the place of formation of epithermal Au-Cu and Au-Ag mineralization.

Synthetic fluid inclusions, ore deposits, ore formation

ВВЕДЕНИЕ

Изучение поведения элементов в рудообразующих флюидах Cu-Mo(Au)-порфировых рудно-магматических систем является необходимым шагом для понимания причин, ведущих к образованию Cu-Mo-порфировых и ассоциированных с ними эпitherмальных Au-Cu и Au-Ag месторождений, а также для выяснения факторов, ведущих к концентрированию золота в рудах этих месторождений.

В Cu-Mo(Au)-порфировых рудно-магматических системах выделяются два уровня образования рудной минерализации — гипабиссальный (3.5—2.0 км) с преимущественным развитием порфирового оруденения и субвулканический (до 1.5 км) с эпitherмальным оруденением [Коваленкер и др., 2006]. Вблизи субвулканических интрузий и Cu-Mo-порфирового оруденения располагается высокосульфидная Cu-Au эпitherмальная минерализация, а Au-Ag низкосульфидное оруденение приурочено к периферическим зонам. Руды Cu-Mo-порфировых месторождений представлены ассоциациями простых сульфидов и оксидов (пирит, магнетит, халькопирит, борнит, халькозин, молебденит). Минеральный состав руд эпitherмальных месторождений более разнообразен и представлен сульфидами, селенидами, теллуридами, а также сульфидами и сульфосолями Sb, As, Bi.

Эпitherмальное оруденение обычно отделено от порфирового интервалом до нескольких сотен метров. Оно располагается или непосредственно над порфировым оруденением, или смещено с ним. Такое закономерное положение магматогенной и эпitherмальной минерализации находит свое объяснение в наличии генетической связи между процессами образования магматогенного порфирового и эпitherмального оруденения. Одной из причин этой генетической связи может быть генерация порфировой рудно-магматической системой металлоносных флюидов, имеющих различную геохимическую специализацию и агрегатное состояние, при участии которых формируются магматогенные Cu-Mo-(Au)-порфировые и ассоциированные с ними золоторудные эпitherмальные месторождения.

Наиболее хорошо изучены процессы формирования порфировых рудно-магматических систем, происходящие на глубинах, соответствующих уровням зон рудоотложения Cu-Mo(Au)-порфировых месторождений. К таким процессам, которые могут инициировать генерацию металлоносных флюидов, относятся явления жидкостной несмесимости в магме, отщепление от магматических расплавов сверхкритических флюидных фракций и переход их в гетерофазное состояние [Борисенко и др., 2006, 2011; Панина, Моторина, 2008]. Гетерофазное состояние флюидов крайне характерно для порфирового рудообразования и устанавливается по данным изучения флюидных включений на всех Cu-Mo-порфировых месторождениях [Сотников и др., 1977; Heinrich et al., 1999, 2004; Ulrich et al., 1999, 2001; Audétat, Pettke, 2003; Rusk et al., 2004; William-Jones, Heinrich, 2005; Hanley et al., 2005; Борисенко и др., 2006; Klemm et al., 2007; и др.]. По данным изучения флюидных включений, рудообразующие флюиды Cu-Mo(Au) порфировых месторождений, связанных как с гранитоидами (Кальмакыр (Узбекистан), Сорское (Хакасия), Жирекен (Забайкалье); Выходное, Чубачинское, Боргуликан (Амурская обл.); Баян-Ула, Эрденет (Монголия); Алюмбрера (Аргентина), Грасберг (Индонезия), Бингхем-Каньон, Бьют (США), Эль Теньенте (Чили), Бао-Гуту, Дуо-Бао-Шань, Хиламу-Лунь, Вунугиту (Китай) и многие другие), так и со щелочными массивами (Рябиновое, Самолазовское и др. на Алдане; Кирганикское на Камчатке и другие), характеризуются следующими особенностями [Прокофьев, Воробьев, 1991; Heinrich et al., 1992, 1999; Наумов и др., 1995; Ulrich et al., 1999, 2001; Audétat, Pettke, 2003; Rusk et al., 2004; Борисенко и др., 2006, 2011; Klemm et al., 2007; Панина, Моторина, 2008; Боровиков и др., 2012; Дашкевич и др., 2012].

1. Высоким редокс-потенциалом, отвечающим значениям сульфид-сульфатного равновесия.

2. Высокой температурой, которая, приближаясь к температуре гранитного солидуса, колеблется от 300 до 700 °C и более, флюидное давление достигает 200 МПа.

3. Состав водно-солевых фракций флюидов характеризуется преобладанием хлоридов с примесью сульфатов для месторождений, связанных с гранитоидами, и преобладанием сульфатов для месторождений, связанных с щелочными массивами. Газовая фаза представлена в основном углекислотой, азотом и H_2S (\pm).

4. Агрегатное состояние флюидов отвечает равновесию высококонцентрированный водно-солевой раствор — газообразная фаза для хлоридных флюидных систем месторождений, связанных с гранитоидами. Для существенно сульфатных флюидов месторождений, связанных с щелочными массивами, кроме равновесия жидкость—газ, вероятно реализация жидкостной несмесимости (высококонцентрированный сульфатный раствор — низкоконцентрированный хлоридный с примесью сульфатов) при сверхкритических параметрах водно-солевой системы [Валяшко, 2009; Валяшко, Урсова, 2010].

5. Для водно-солевых фракций флюидов порфировых рудно-магматических систем характерны высокие концентрации солей, которые достигают 30—60 мас. % в хлоридных флюидах и могут превышать 70 мас. % в сульфатных флюидах.

6. Общая концентрация главных основных рудообразующих металлов (Cu, Fe, Mo) в высококонцентрированных водно-солевых флюидах достаточно высока и может превышать первые проценты. Повышенные концентрации других металлов (Au, As, Sb, Bi), свойственных рудам эпitherмальных Au-Cu

и Au-Ag месторождений, обнаруживаются, как правило, в составе газовой фракции — содержания Au достигают 11 г/т, As до 220 (Грасберг), Sb до 100, Bi до 40 г/т (Бингхем).

Эти физико-химические параметры гетерофазных рудообразующих флюидов Cu-Mo-порфировых месторождений использованы авторами при определении условий проведенного экспериментального исследования поведения Cu, Mo, W, Sn, Au, As, Sb, Te, Ag, Bi в гетерофазных флюидных системах [Боровиков и др., 2011].

МЕТОДИКА И ПРОЦЕДУРА ОПЫТОВ

Для исследования поведения рудных элементов в гетерофазных флюидах в лаборатории метаморфизма и метасоматоза ИГМ СО РАН были проведены эксперименты по синтезу флюидных включений в кварце с использованием автоклавной методики с применением ампул из золота и платины [Балицкий, 2008; Котельникова, 2008].

Аппаратура. Опыты реализованы в автоклавах, изготовленных из жаропрочного сплава на никелевой основе объемом от 10 до 20 см³. Дистиллированную воду использовали как среду, передающую давление на золотые ампулы. Нагревание автоклава осуществлялось в вертикальной печи сопротивления, ток в которой регулировался с помощью высокоточных регуляторов температуры ПИТ-3Б. Температуру опытов измеряли хромель-алюмелевыми термопарами, армированными стальными капиллярами, введенными в каналы, — придонный снизу и в затворе внутри автоклава сверху. Точность измерения температуры ± 2 °C; точность поддержания температуры с помощью терморегулятора в процессе опыта составляла ± 6 °C. Температурный градиент по длине кварцевой затравки составлял 1.71 °C/см при температуре 700 °C. Выход опыта в режим происходил за 4 ч 15 мин, а охлаждение до комнатной температуры вместе с печью за 12 ч.

Эксперименты с хлоридными флюидами. Исходный материал затравок был представлен бесцветными призматическими пластинами с квадратным сечением синтетического кварца длиной 35—40 мм и массой 2.2—3.4 г. Оптическими наблюдениями подтверждено отсутствие включений в кварце. Модельный водный раствор для заправки Au-ампул был подкислен HCl и содержал NaCl 20 мас. %, Rb — 440 г/т, Cs — 430, Ba — 560, Te — 150, As — 100, Sb — 70, Bi — 1000 г/т. Rb, Ba и Cs были введены в раствор в качестве вероятных внутренних стандартов для оценки концентрации As, Sb, Bi и Au по данным LA-ICP-MS при невозможности определения во включениях содержания Na. Для приготовления раствора использовались химические реактивы марки «ОСЧ» H₂TeO₄·2H₂O, Bi(ClO₄)₃ и заранее приготовленные растворы Sb и As в HCl. Золото в раствор поставляла золотая ампула, в которой проводился эксперимент. Для создания избытка кремнезема, необходимого для роста кварца в ходе опыта, применена смесь особо чистых аморфной безводной кремниевой кислоты (SiO₂) и девятиводного метасиликата Na в соотношении по массе 1:2. В качестве буфера по окислительно-восстановительному потенциалу использована смесь гематита и магнетита (1:1) фракции 0.5—0.25 мм.

Снаряжение ампул. В предварительно отоженную Au-ампулу (Ø14 × 50 × 0.5 мм) последовательно загружались кварцевая затравка, окись кремния, метасиликат натрия. Буферная смесь вводилась прямо в золотую ампулу. Это, с одной стороны, способствовало увеличению времени действия буфера, с другой, — приводило к присутствию Fe во флюиде, что приближало его состав к природным флюидам порфировых рудообразующих систем. Объем раствора, заливаемого затем в ампулу, определялся из свободного объема контейнера и коэффициента заполнения чистой водой, обеспечивающего необходимое давление. Все ампулы заваривались электросваркой при охлаждении жидким азотом на воздухе. Герметичность ампул контролировалась по постоянству веса до и после опыта.

Эксперименты с карбонатно-хлоридно-сульфатными флюидами. Эксперименты проводились по ампульной методике, описанной выше, при избытке Na₂SO₄, присутствие которого надежно буферировало окислительно-восстановительный потенциал на уровне равновесия сульфат—сульфид во время опыта. В качестве шихты служила смесь Na₂SO₄ (71.4 мас. %), NaCl (14.3 мас. %), NaHCO₃ (14.3 мас. %). Рудные элементы (Fe, Cu, Mo, W, Sn, As, Sb, Te, Ag, Bi) вводились в шихту в виде порошкообразной гомогенной смеси, состоящей в равных долях из арсенопирита, халькопирита, шмальтина, антимонита, галенита, сфалерита, вольфрамита, молибденита, металлических Sn и Ag и химических реактивов, содержащих Te и Bi. Масса навески «рудной» смеси составляла 0.008—0.011 г. Объем рудной добавки минимален (~0.2 мм³), при расчетах свободного объема им пренебрегали. Такой грубый способ внесения рудной добавки был применен в связи с невозможностью приготовления гомогенного раствора, содержащего все необходимые для эксперимента рудные элементы.

Анализ продуктов опытов. Включения без видимых признаков комбинированного захвата (рис. 1) анализировались на содержание в них рудных и петрогенных элементов методом LA-ICP-MS на ICP масс-спектрометрах Agilent 7500s ICP-MS и ELEMENT-2 FINNIGAN MAT с системами лазерной абляции New Wave UP213. В качестве внешнего стандарта использовалось стекло NIST-612. В качестве

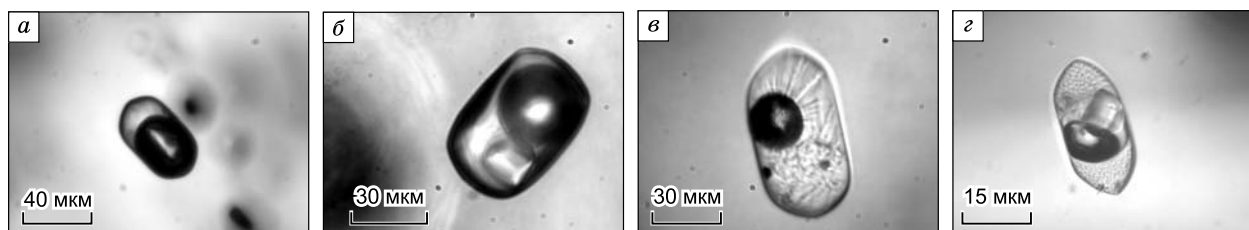


Рис. 1. Типы флюидных включений, синтезированных в ходе экспериментов с хлоридной водно-солевой системой.

Включения без признаков комбинированного захвата: *а* — двухфазное включение, *б* — трехфазное с кристалликом галита, *в* — расплавленное, частично раскристаллизованное. Комбинированное включение (*г*), содержащее газ, солевой раствор, кристаллик галита и силикатный расплав.

внутреннего стандарта был выбран Na, который входит в состав основных солевых компонентов экспериментальных флюидов. Лазерная абляция вещества образца начиналась с поверхности и погружалась вглубь со скоростью 1—2 мкм/с, выжигая кварц над включением, затем само включение с частью матрицы и кварц ниже включения. Полученный результат LA-ICP-MS анализа представлялся виде графика зависимости интенсивности аналитического сигнала (а.с.) от времени. На таком графике хорошо видны начало лазерной абляции и вскрытие включения, что дает возможность корректно определить аналитический сигнал, принадлежащий вскрытому включению, и на этом основании перейти к расчету концентраций элементов в составе анализируемого включения (рис. 2).

В составе синтезированных флюидных двух- и трехфазных включений, полученных в ходе экспериментов с хлоридным флюидом, концентрация NaCl в растворе определялась методами крио- и термометрии по температуре плавления льда и температуре растворения кристаллика NaCl. Это позволяло определить концентрацию NaCl в двухфазных и части трехфазных включений [Ермаков, 1972; Борисенко, 1977; Реддер, 1978]. Если трехфазные включения декрипитировали и их не удавалось довести до полного растворения кристаллика NaCl, проводился расчет концентрации NaCl, основанный на волюметрических измерениях отдельных фаз включений. Для этого в трехфазных включениях были проделаны волюметрические измерения линейных размеров отдельных фаз включений — галита, газового пузырька и вакуоли включения. Затем вычислялся объем вакуоли включения методом аппроксимации его формы по трехосному эллипсу [Ишков, Рейф, 1990], а также вычислялись объемы кристаллов галита, газового пузыря и солевого раствора. На этом основании, используя значения плотности галита (2.168) и плотности раствора NaCl ($d = 1.200$), находящегося в равновесии с галитом при 20 °С, рассчитывались массы галита и солевого раствора включения [Справочник..., 1970]. Вычисление массы NaCl в растворе выполнялось по его концентрации (26.4 мас. %) в насыщенном растворе при 20 °С и вычисленному ранее весу раствора включения [Справочник..., 1961]. После чего определяли суммарный вес NaCl во включении (галит + NaCl в растворе) и концентрацию во включении NaCl в мас. % (табл. 1). Кроме того, по данным определения концентрации NaCl в двухфазных включениях, состав которых соответствовал составу газовой фазы в автоклаве, путем экстраполяции, по данным С. Суририяна и Г. Кеннеди, была оценена концентрация NaCl в жидкой водно-солевой фазе [Sourirajan, Kennedy, 1962] (рис. 3). Сопоставление результатов определения концентрации NaCl методами термо- и криометрии,

расчетов по волюметрическим измерениям и экстраполяции выявляет хорошую сходимость между этими результатами (см. табл. 1). Сред-

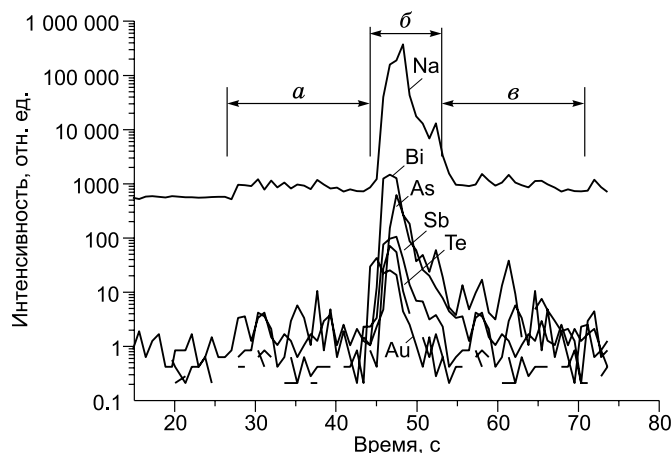


Рис. 2. Типичные аналитические сигналы элементов при лазерной абляции кварца и содержащегося в нем трехфазного флюидного включения.

Для корректного количественного анализа концентрации элементов во включении на графике обязательно должны присутствовать интервалы абляции «чистого» кварца (*а*), абляции участка кварца с включением (*б*), а также интервал абляции кварца ниже включения (*в*).

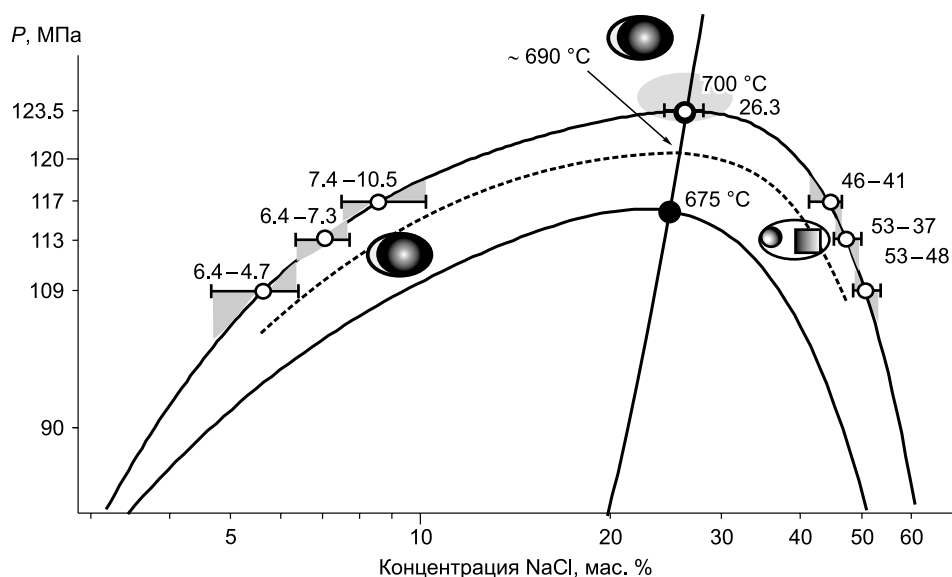


Рис. 3. Концентрации NaCl в двухфазных и трехфазных включениях.

Слева от критической кривой на изотерме 700 °C показаны интервалы концентрации NaCl (мас. %) в двухфазных включениях по криометрическим данным, справа показаны экстраполированные значения концентрации NaCl (мас. %) в трехфазных включениях, сосуществующих с двухфазными при том же давлении и температуре, по [Sourirajan, Kennedy, 1962] с добавлениями авторов.

ние значения этих определений отличаются друг от друга не более чем на 5—6 %, что может быть указанием на корректность определений концентрации NaCl в трехфазных включениях этими методами. При расчете концентрации внутреннего стандарта Na в составе включений использовались средние значения концентрации NaCl, определенные на основе экстраполяции данных С. Сурираяна и Г. Кеннеди, так как эти данные имеют меньший разброс по сравнению с данными, полученными волюметрическим методом. Общая концентрация солей (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaCl) в концентрированных сульфатных включениях, полученных в ходе экспериментов с сульфатно-карбонатными флюидами при 600 °C, была оценена по диаграмме $T-X$ состояния водно-солевой системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ приблизительно в 70 мас. % экв. Na_2SO_4 [Valyashko, 2004]. Концентрация Na в составе концентрированных сульфатных включений рассчитывалась исходя из мас. % экв. Na_2SO_4 . В расплавных включениях содержание Na определялось методом микрозондового рентгеноспектрального анализа (CAMECA).

Процедура расчета концентраций элементов в составе включений. Алгоритм расчета концентрации элементов в составе включения выводится из известной формулы Генри Лонджерича для расчета результатов LA-ICP-MS анализа [Longerich et al., 1996]. В случае применения этой формулы к расче-

Таблица 1. Результаты определений концентрации NaCl в двухфазных и трехфазных включениях

№ опыта	Температура плавления, °C		Концентрация NaCl (мас. %) по данным термо-, криометрии		Концентрация трехфазных включений (мас. %)	
	Лед в двухфазных включениях	Галит в трехфазных включениях	Двухфазные включения	Трехфазные включения	Экстраполяция (среднее) [Sourirajan, Kennedy, 1962]	По данным волюметрии (среднее)
10-1	–4.0...–2.9	Нет данных*	6.4—4.7	Нет данных	53.5—48.5 (51)	56.1—49 (52.6)
10-2	–6.4...–4.8	Нет данных*	9.2—6.4	»	49—43 (46)	53.0—37.0 (45)
10-3	–7.5...–5.2	335—385	10.5—7.8	45.1—41	46—41.7 (43.9)	46.5—36.6 (41.6)
10-4	—	4.3—3.9	—	26.3	—	—

* Частичное растворение галита и декриптация включения при 600 °C.

ту концентрации элементов во включениях по результатам LA-ICP-MS анализа с использованием внешнего и внутреннего стандартов она может быть записана следующим образом:

$$\frac{C_i^{\text{вкл}}}{C_{\text{Na}}^{\text{крио}}} = \frac{C_i^{\text{стд}}}{C_{\text{Na}}^{\text{стд}}} \cdot \frac{I_i^{\text{вкл}} I_{\text{Na}}^{\text{стд}}}{I_{\text{Na}}^{\text{вкл}} I_i^{\text{стд}}},$$

где $C_i^{\text{вкл}}$ — концентрация элемента во включении; $C_i^{\text{стд}}$ — концентрация элемента во внешнем стандарте NIST 612; $C_{\text{Na}}^{\text{стд}}$ — концентрация Na во внешнем стандарте NIST 612; $C_{\text{Na}}^{\text{крио}}$ — концентрация Na, определенная криометрическим или другим сторонним методом; $I_i^{\text{вкл}}$ — интенсивность (имп./с) сигнала элемента во включении; $I_i^{\text{стд}}$ — интенсивность (имп./с) сигнала элемента во внешнем стандарте NIST 612; $I_{\text{Na}}^{\text{вкл}}$ — интенсивность (имп./с) сигнала Na во включении; $I_{\text{Na}}^{\text{стд}}$ — интенсивность (имп./с) сигнала Na во внешнем стандарте NIST 612.

Интенсивность а.с. элемента во включении ($I_i^{\text{вкл}}$) определялась вычитанием а.с. фона кварца из а.с. элемента на интервале вскрытия включения (см. рис. 3). Полученный результат умножали на величину, равную отношению концентрации элемента во внешнем стандарте ($C_{\text{Na}}^{\text{стд}}$) к его интенсивности ($I_{\text{Na}}^{\text{стд}}$). Результаты этого вычисления важны, так как отражают количественные соотношения анализируемых элементов на участке абляции кварца, содержащего включение, и фактически являются кратными значениям концентраций элементов во включении. Определение концентраций элементов (в процентах и долях процента) в составе включения выводится нормированием этих результатов к величине отношения концентрации Na в образце на интервале вскрытия включения ($C_i^{\text{вкл}}$) к концентрации Na в составе включения, полученной сторонним методом ($C_{\text{Na}}^{\text{крио}}$). Подобный алгоритм расчета концентраций элементов во флюидных включениях по результатам LA-ICP-MS анализа приводится во многих публикациях, посвященных LA-ICP-MS анализу флюидных включений [Günther et al., 1997, 1998; Audétat et al., 1998; Günther, Heinrich, 1999; Ulrich et al., 2001; Heinrich et al., 2003; и др.].

Анализ индивидуальных флюидных включений на базе LA-ICP-MS метода не лишен ряда недостатков, в частности, результаты анализов даже идентичных по составу флюидных включений всегда характеризуются довольно большим разбросом значений и связанной с этим большой величиной погрешности результатов анализа. Это, на наш взгляд, обусловлено следующими причинами: неравномерностью поступления в детектор анализируемого вещества при лазерной абляции неоднородной среды, каковой является ансамбль флюидное включение—минеральная матрица, отличием агрегатного состояния вещества флюидного включения от агрегатного состояния минеральной матрицы, микроскопичностью размеров флюидных включений и требовательностью LA-ICP-MS метода к достаточному количеству анализируемого вещества. Результаты анализа однотипных флюидных включений, синтезированных в наших экспериментах, также характеризуются разбросом, но результаты анализа двухфазных и многофазных включений в среднем различаются более чем на порядок. Это позволяет наметить определенные тенденции в распределении рудных элементов между газообразной и жидкой фракциями экспериментальных гетерофазных флюидов при изменении давления.

Минеральные фазы в новообразованном кварце и дочерние фазы в многофазных флюидных включениях, полученных при эксперименте с сульфатным флюидом, идентифицировались при помощи метода КР-спектроскопии на спектрометре «Ramanog U-1000» фирмы Jobin Yvon с детектором HORIBA JOBIN YVON, лазер Millennia Pro S2 (532 нм). Для идентификации отдельных дочерних фаз в многофазных включениях использовалась база КР-спектров RRUFF [<http://rruff.info/>].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты с хлоридными флюидами. В ходе эксперимента в ампуле с кварцевой затравкой возникала гетерофазная среда (рис. 4). Верхняя часть ампулы в большой мере была занята газообразной фазой, в нижней части ампулы образовывалась фаза высококонцентрированного хлоридного раствора, под тонким слоем которого в самом низу находился силикатный расплав. Таким образом, регенерация кварца на затравке и захват включений происходили в различных средах. В верхней части затравки были синтезированы преимущественно флюидные двухфазные включения, содержащие раствор и газ и гомогенизирующиеся в газовую фазу. В нижней части затравки в слое высококонцентрированного хлоридного раствора синтезировались трехфазные включения с галитом, еще ниже — включения силикатного расплава и включения с комбинированным фазовым составом.

Концентрация NaCl в сосуществующих синтетических флюидных включениях в ходе экспериментов варьировала в двухфазных включениях от 4.7 до 10.5 мас. %, в трехфазных включениях от 41.7 до 53.5 мас. % (см. табл. 1). Полученные данные о концентрации NaCl в двухфазных и трехфазных включениях позволяют оценить давления в автоклаве в момент захвата включений для системы H_2O —NaCl при высоких давлениях и температурах [Sourirajan, Kennedy, 1962]. Согласно этим оценкам, интервал температур захвата включений мог составлять 700—690 °С, а давление при экспериментах было

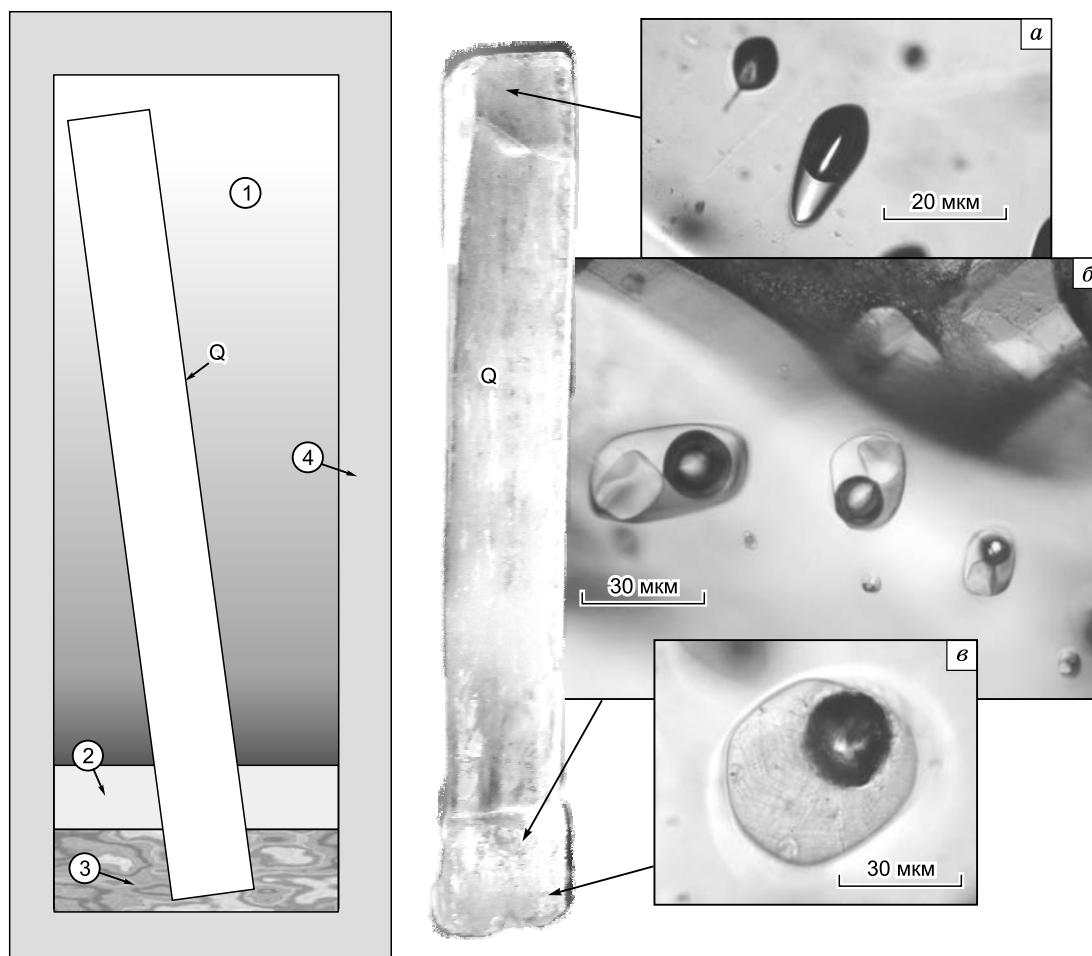


Рис. 4. Эксперимент с хлоридными флюидами по синтезу включений при регенерации кварца в гетерофазной среде при 700 °C и 109 МПа.

Слева схема эксперимента, показано содержимое ампулы в ходе эксперимента: кварцевая затравка (Q), газовая фаза (1), высококонцентрированный хлоридный раствор (2), силикатный расплав (3), стенки ампулы из золота (4). Справа приведены фотографии включений, которые были захвачены регенерированным кварцем в соответствующей среде, стрелки указывают места расположения флюидных включений на кварцевой затравке (Q), длина которой 45 мм.

близко к величинам 109, 113, 117, 123.5 МПа (см. рис. 3). Показатель pH среды находился в щелочной области, о чем свидетельствовало присутствие эгирина в качестве одной из новообразованных фаз.

В синтезированных включениях методом LA-ICP-MS были определены концентрации As, Sb, Te, Au и Bi (табл. 2). При 700 °C и понижении давления от 117 до 109 МПа поведение As, Sb и Au в газовой фазе, сосуществующей с высококонцентрированным хлоридным раствором, сходно между собой и заключается в заметном увеличении их концентрации в составе газовой фазы в среднем на 2—3 порядка. В водно-солевой фазе при понижении давления, напротив, концентрация этих элементов радикально уменьшается по отношению к газовой фазе. Максимальные содержания (г/т) As до 870, Sb до 690 и Au до 640 обнаруживаются в водно-солевой фазе при давлении 117 МПа, близком к критическому. В экспериментах при давлении 123 МПа было достигнуто сверхкритическое состояние флюидной фазы, это установлено по синтезу только двухфазных флюидных включений с концентрацией NaCl 26.3 мас. % и полному отсутствию трехфазных включений с галитом. Сверхкритический хлоридный флюид содержал высокие концентрации As — 360, Sb — 2250, Au — 70, Bi — 340 г/т.

Несколько иной характер поведения имеют висмут и теллур. Концентрация Bi при понижении давления от 117 до 109 МПа увеличиваются как в газовой (от 6 до 8730 г/т), так и в водно-солевой (от 70 до 550 г/т) флюидных фазах. Необычно поведение Te, концентрация которого в газовой и водно-солевой флюидных фазах увеличивается с понижением давления, не меняясь радикально в силикатном расплаве. Это может быть вызвано интенсивным по сравнению с другими элементами взаимодействием

Таблица 2. Содержание рудных элементов (г/т) в газовой, водно-солевой флюидных фазах и силикатном расплаве, по данным исследования методом LA-ICP-MS индивидуальных флюидных и расплавных включений, синтезированных при 700 °С и давлении 109.0—123.5 МПа

Элемент	Гетерофазный флюид (газ + односолевой раствор)			Сверхкритический флюид
	109	113	117	123.5
	МПа			
Газовая флюидная фаза				
	8	3	3	5
NaCl, мас. %	6.4—4.7	9.2—6.4	10.5—7.8	26.3
As, г/т	1230* (3090—185)	200 (305—60)	45 (60—30)	180 (470—95)
Sb	530 (1100—60)	64 (91—32)	5.5 (6.8—4.2)	2250 (9400—90)
Te	1430 (3300—190)	86 (154—44)	1.9 (2.3—1.5)	1.4 (25—0.5)
Au	66 (210—10)	7 (12—4.2)	0.2 (0.4—0.1)	66 (230—1.6)
Bi	8930 (19000—710)	570 (800—330)	6.0 (10—1.6)	340 (1140—13)
Водно-солевая флюидная фаза				
	1	4	3	Трехфазные включения отсутствуют
NaCl, мас. %	53.5—48.5** (56.1—49)***	49—43 (53.0—37.0)	45.1—41.0	—
As, г/т	90	175 (225—134)	436 (470—410)	Не опр.
Sb	53	135 (173—94)	690 (2000—32)	»
Te	47	21 (30—10)	2.7 (6.8—0.5)	»
Au	22	105 (172—47)	640 (1890—1)	»
Bi	545	198 (346—94)	70 (106—30)	»
Силикатный расплав				
	2	2	2	3
NaCl, мас. %	0.9—0.5	8.1—5.4	15.0—11.2	1.4—0.8
As, г/т	7.7 (14.7—0.7)	4.0 (5.6—2.3)	1.7 (1.9—1.6)	3.0 (4.4—1.1)
Sb	4.6 (8.8—0.3)	1.6 (2.9—0.3)	0.2 (0.3—0.2)	3.1 (5.5—0.1)
Te	0.005 (0.009—0)	0.003 (0.005—0.001)	0.001 (0.001—0)	0.03 (4.5—0.1)
Au	0.007 (0.005—0.008)	0.003 (0.003—0.002)	0.002 (0.003—0)	0.8 (2.5—0)
Bi	1.6 (8.8—0.3)	14 (15—12)	26 (31—21)	4.7 (12—0.06)

Примечание. Анализы выполнены к.х.н. С.В. Палесским методом LA-ICP-MS в лаборатории изотопно-геохимических методов анализа Аналитического центра ИГМ СО РАН. Полуколичественно показано количество изученных включений.

* Приведены средние значения (г/т), в скобках указаны интервалы значений.

** Концентрация NaCl, вычисленная по данным волюметрии.

*** Концентрация NaCl по результатам экстраполяции с использованием данных [Sourirajan, Kennedy, 1962].

теллура с золотом ампулы, которое усиливается с ростом давления, либо связано с его растворением в относительно большом объеме силикатного расплава. Коэффициенты распределения элементов ($K = C$ в растворе/ C в газообразной фазе) между раствором и газообразной фазой наиболее точно отражают тенденцию поведения их во флюидной системе (рис. 5). Для As, Sb, Te, Au и Bi при 700 °С и понижении давления от 117 до 109 МПа эти коэффициенты изменяются для As от 9.7 до 0.07; для Sb от 125 до 0.1; для Te от 1.4 до 0.03; для Au от 3200 до 0.33; для Bi от 12 до 0.1.

Силикатный расплав, возникавший в ходе экспериментов, по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, содержал SiO_2 — 73.2—67.6, FeO — 16.2—4.0, NaO — 6.1—0.5, Cl — 1.1—0.4 мас. % (см. табл. 2). В расплаве также присутствовала H_2O , содержание которой не определялось. Концентрация FeO в силикатном расплаве в присутствии хлоридного раствора и газовой фазы уменьшается от 16.2 до 4.0 мас. % с ростом давления. В сверхкритических условиях концентрация железа в расплаве вновь возрастает до 15.5 мас. %. Низкое содержание Na в расплаве объясняется обильным образованием в ходе эксперимента минеральной фазы, близкой по составу (FeO — 31.2; NaO — 13.9; SiO_2 — 55 мас. %) и кристаллической структуре (данные рентгенофазового анализа) к эгирину. В силикатном расплаве не наблюдается радикальных изменений концентрации As, Sb, Te, Au с ростом давления (см. табл. 2).

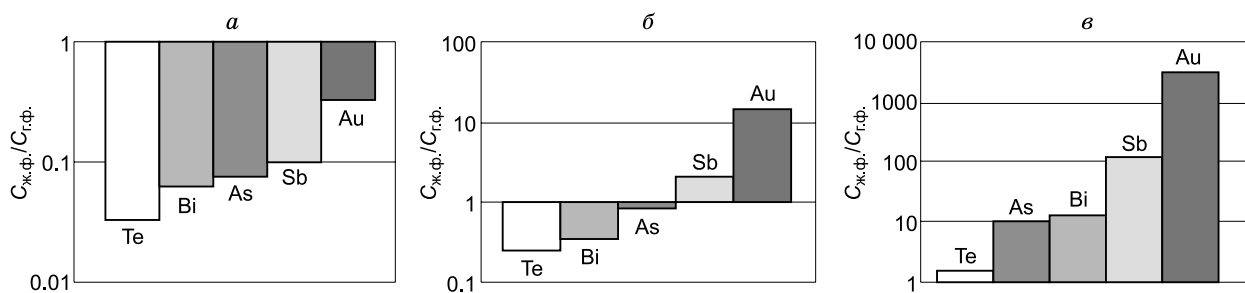


Рис. 5. Изменение величины коэффициента распределения ($C_{\text{ж.ф.}}/C_{\text{г.ф.}}$) элементов между жидкой и газовой фазой.

Величины давления (МПа): а — 106, б — 113, в — 117.

Эксперименты с карбонатно-хлоридно-сульфатным флюидом. В эксперименте с карбонатно-хлоридно-сульфатными флюидами при $T = 600^\circ\text{C}$ и давлениях 100 и 90 МПа было реализовано равновесие двух жидких несмешиваемых водно-солевых фаз — существенно хлоридной и существенно карбонатно-сульфатной. Такой тип равновесия свойствен водно-солевой системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$, в которой при сверхкритических PT параметрах возникают две несмешивающихся жидкости, отличающихся по концентрации основного солевого компонента [Valyashko, 2004; Валяшко, 2009]. В наших опытах жидкая фаза с наименьшим содержанием Na_2SO_4 оказалась обогащенной NaCl . Это подтверждается присутствием в регенерированном кварце не только газовых первичных включений, но и первичных двухфазных хлоридных включений, растворы которых содержат незначительные концентрации Na_2SO_4 , а также первичных высококонцентрированных сульфатных включений, синтезированных при температуре 600°C и давлениях 100 МПа и 90 МПа (рис. 6).

По данным КР-спектроскопии, высококонцентрированные включения содержат в качестве основной твердой солевой фазы буркеит $\text{Na}_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2$, который преобладает по объему над раствором и газом. Эти включения декрепитировали при нагревании в интервале температур $500\text{—}450^\circ\text{C}$. Общая концентрация солей в концентрированных включениях была грубо оценена по диаграмме $T\text{—}X$ состояния водно-солевой системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ приблизительно в 70 мас. % экв. Na_2SO_4 [Valyashko, 2004].

Двухфазные включения содержат водно-солевой раствор и газ. При охлаждении двухфазных включений наблюдалась кристаллизация льда и эвтектики. Растворы двухфазных включений характеризуются температурами плавления эвтектик, близкими к $T_{\text{пл}}$ водно-солевой системы $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ $-22.4\text{—}-24.8^\circ\text{C}$, и температурой плавления льда 15.5°C (100 МПа) и 14.5°C (90 МПа). Понижение температуры эвтектик растворов вызвано присутствием в растворах небольшого количества NaHCO_3 и Na_2SO_4 . В составе эвтектики четырехкомпонентной водно-солевой системы $\text{NaCl—Na}_2\text{SO}_4\text{—NaHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ преобладает NaCl (22.8 мас. %), а сульфат и гидрокарбонат Na содержатся соответственно в количестве 0.18 и 0.66 мас. % [Справочник..., 1970]. Таким образом, растворы синтетических двухфазных включений имеют преимущественно хлоридный состав с незначительной примесью сульфата и гидрокарбоната Na . Концентрация NaCl в растворах синтезированных двухфазных включений не превышает 18.6—17.8 мас. %. Гомогенизация двухфазных включений про-

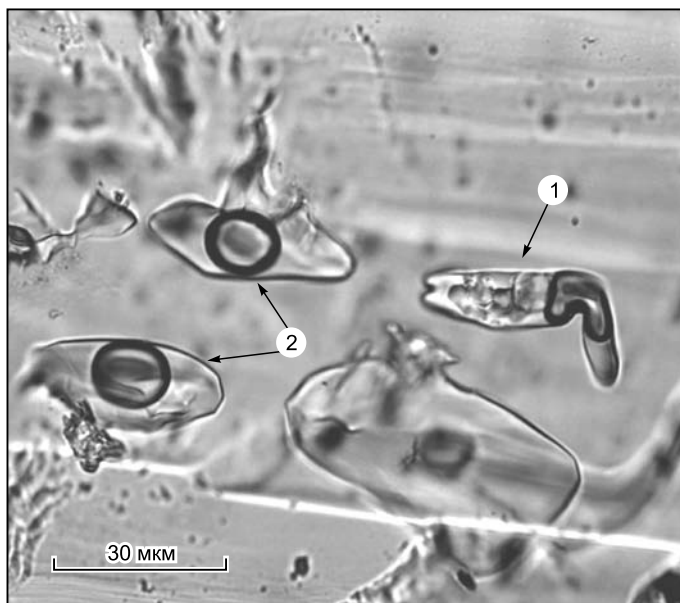


Рис. 6. Эксперимент с карбонатно-хлоридно-сульфатными флюидами.

Вид на грань новообразованного кварца на затравке, поверхность грани не подвергалась шлифовке. Первичные флюидные включения расположены под поверхностью грани новообразованного кварца. Высококонцентрированное сульфатно-карбонатное включение (1) и двухфазные хлоридные включения средней концентрации (2).

Таблица 3. Содержание рудных элементов (г/г) и концентрация Na (мас. %) в хлоридной и карбонатно-хлоридно-сульфатной флюидных фазах по данным исследования методом LA-ICP-MS индивидуальных флюидных и расплавных включений при 600 °C

Элемент	90 МПа	100 МПа
<i>Хлоридная флюидная фаза</i>		
	3	1
Концентрация NaCl*	18.6	17.8
Fe	18000 (30000—4500)**	3100
Co	440 (960—370)	90
Cu	11500 (18000—3500)	30
Zn	690 (2000—0)	90
As	420 (950—50)	120
Mo	970 (2900—40)	4
Ag	70 (220—0)	2
Sn	3850 (6300—1000)	170
Sb	490 (630—430)	470
W	530 (1100—85)	55
Pb	160 (450—25)	100
<i>Карбонатно-хлоридно-сульфатная флюидная фаза</i>		
	4	3
Концентрация Na ₂ SO ₄ ***	≈ 70	≈ 70
Fe, г/г	2800 (5400—20)	390 (740—180)
Co	1260 (2300—170)	1100 (2500—80)
Cu	1160 (1500—800)	180 (300—120)
Zn	50 (100—0)	180 (280—90)
As	1240 (2300—140)	50 (100—40)
Mo	110 (220—0)	25 (70—10)
Ag	18 (40—0)	315 (540—150)
Sn	2700 (5300—280)	760 (1100—370)
Sb	350 (540—150)	1260 (3250—240)
W	90 (180—0)	60 (80—30)
Pb	590 (1100—60)	280 (400—20)

Примечание. Анализы выполнены к.г.-м.н. А.Л. Рагозиным методом LA-ICP-MS в лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенеза ИГМ СО РАН.

* Концентрация NaCl в двухфазных включениях определялась криометрическим методом.

** Приведены средние значения концентрации элемента во включении, в скобках указаны интервалы значений.

*** Концентрация Na₂SO₄ в двухфазных включениях оценивалась по диаграмме водно-солевой системы Na₂SO₄—H₂O [Valyashko, 2004].

исходит при 329 °C (100 МПа) и 427 °C (90 МПа) в жидкую фазу, плотность которой колеблется от 0.89 до 0.74 г/см³.

Методом LA-ICP-MS анализа в двухфазных и многофазных включениях выявлено присутствие Co, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W (табл. 3). Несмотря на то, что опыты проводились в золотых ампулах, присутствия Au в составе флюидов не обнаружено. При давлении 100 МПа рудные элементы имеют следующие коэффициенты распределения (*C* в карбонатно-сульфатной фазе / *C* в хлоридной фазе): Fe — 0.12, Co — 12.2, Cu — 6, Zn — 2, As — 0.42, Mo — 6.3, Ag — 157, Sn — 4.5, Sb — 2.7, W — 1.1, Pb — 2.8. Таким образом, при 600 °C и давлении 100 МПа Ag, Co, Mo, Sn, Pb, Sb, Zn, W преимущественно накапливаются в высококонцентрированной сульфатной фазе, а Fe и As обогащают хлоридную фазу (рис. 7, а). Понижение давления с 100 до 90 МПа приводит к изменению распределения элементов между хлоридной и сульфатной флюидными фазами. Коэффициенты распределения оказываются равными: Fe — 0.15, Co — 2.8, Cu — 0.1, Zn — 0.07, As — 2.9, Mo — 0.11, Ag — 0.26, Sn — 0.7, Sb — 0.7, W — 0.7, Pb — 3.7. Большинство рудных элементов при 90 МПа (Zn, Cu, Mo, Fe, W, Ag, Sn, Sb) концентрируется в хлоридной фазе, в то же время данные анализа включений карбонатно-хлоридно-сульфатной фазы, сосуществующей с хлоридной, показывают ее обогащение Co, As и Pb (см. рис. 7, б). В малоплотных газовых включениях методом LA-ICP-MS удалось выявить качественное присутствие Cu, Zn и As.

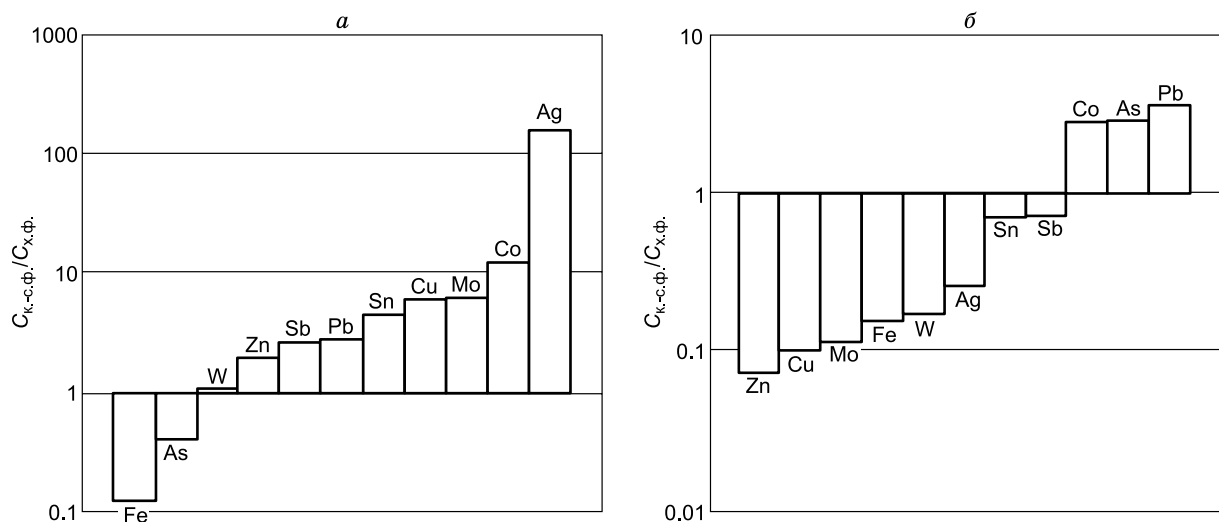


Рис. 7. Изменение величины коэффициента распределения (C в карбонатно-сульфатной фазе / C в хлоридной фазе) элементов между карбонатно-хлоридно-сульфатной и хлоридной фазами при температуре 600 °C.

a — при давлении 100 МПа, *б* — 90 МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При проведении экспериментов получены два важных вывода, касающихся поведения рудных элементов в гетерофазных хлоридных и карбонатно-хлоридно-сульфатных окисленных магматических флюидах при изменении давления, что позволяет обсудить возможные условия генерации рудообразующих флюидов на верхних субвулканических уровнях Cu-Мо порфировых рудно-магматических систем.

Во-первых, установлено, что водно-солевая фаза хлоридной гетерофазной флюидной системы при 700 °C обладает самыми высокими содержаниями рудообразующих элементов при давлении, близком к критическому. Понижение давления (в наших экспериментах от 117 до 109 МПа) приводит к радикальному перераспределению As, Sb, Te, Au и Bi в пользу газообразной фазы, в частности, коэффициент распределения (C в растворе / C в газообразной фазе) меняется для Te от 1.4 до 0.03; для Au от 3200 до 0.33, что приводит к существенному обогащению газообразной фазы этими элементами. Это свидетельствует о том, что на субвулканическом уровне порфировых рудно-магматических систем, при резком спаде давления, возможна генерация газообразных металлоносных флюидов, содержащих повышенные концентрации As, Sb, Te, Au и Bi. Такие флюиды впоследствии принимают участие в формировании эпitherмальной золоторудной минерализации на периферии Cu-Мо-месторождений.

Такое поведение рудных элементов в зависимости от давления может служить объяснением разных соотношений между концентрациями металлов в многофазных и газовых флюидных включениях, установленных на Cu-(Mo, Au) порфировых месторождениях разного глубинного уровня. На Cu-Au порфировых месторождениях Бингхем Каньон и Грасберг (Индонезия) концентрации рудообразующих металлов (в частности Cu и Au) в газовых включениях больше на 1—2 порядка, чем в водно-солевых [Heinrich et al., 1999; Landtwing et al., 2005; Ulrich et al., 1999]. На более глубинном Cu-Мо порфировом месторождении Алюмбрепа (Аргентина), где давление минералообразования достигает величины 132 МПа и более [Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 1999, 2001], а также в кварце гранит-порфиров Рито Дель Медо и Канада Пенабет (Нью Мехико) [Audétat, Pettke, 2003] в водно-солевых включениях концентрации Fe, Cu, Zn, Rb, Cs, Sb и Bi на 1—2 порядка выше, чем в сосуществующих с ними газовых. Такое же распределение рудных элементов установлено для Cu-Мо порфирового месторождения Эль Теньенте (Чили) [Klemm et al., 2007]. Таким образом, результаты проведенных экспериментов с хлоридными флюидами согласуются с закономерным поведением рудных элементов в природных гетерофазных окисленных флюидах хлоридного состава.

Во-вторых, установлено, что карбонатно-сульфатно-хлоридные флюиды при 600 °C и давлении 100—90 МПа находятся в гетерофазном состоянии и представлены двумя несмешивающимися жидкоподобными водосодержащими фракциями разного состава. Одна из них характеризуется высокой концентрацией и обладает существенно карбонатно-сульфатным составом, а другая имеет хлоридный (с

примесью сульфатов) состав и среднюю концентрацию солей. Во флюидной системе также присутствует мало плотная газовая фаза. Такое состояние флюида соответствует поведению так называемых водно-солевых систем второго типа, важным свойством которых является наличие жидкостной несмесимости в сверхкритической области *P-T* параметров [Валяшко, 2009; Валяшко, Урусова, 2010; и др.].

По данным анализа синтетических сульфатных и хлоридных флюидных включений обнаружено, что большинство рудообразующих металлов, важных для формирования руд Cu-Mo-порфировых месторождений (Cu, Mo, Fe, Zn, Ag, Sn, Sb и W), при понижении давления концентрируется в хлоридной фракции гетерофазного карбонатно-сульфатно-хлоридного флюида. В природных условиях флюиды карбонатно-хлоридно-сульфатного состава генерируются щелочно-базитовыми магмами и являются эффективными концентраторами рудообразующих металлов и серы. Это установлено на примере изучения флюидного режима щелочных массивов Алдана [Прокофьев, Воробьев, 1991; Наумов и др., 2008; Боровиков и др., 2012; Борисенко и др., 2006, 2011]. Жидкостная несмесимость, закономерно проявляющаяся во флюидах такого состава в сверхкритической области их существования, провоцирует генерацию металлоносной хлоридной фракции, которая служит рудообразующим флюидом для формирования Cu-Au-порфирового оруденения, ассоциированного со щелочными массивами. Близкие по составу и концентрации металлоносные гомогенные хлоридные флюиды установлены на подрудных уровнях многих Cu-Mo-порфировых месторождений в виде флюидных включений «средней плотности» [Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 1999, 2001; Landtwing et al., 2005; Klemm et al., 2007; и др.]. Образование Cu-Mo(Au) порфировых рудно-магматических систем, связанных с гранитоидами, происходит при участии мантийного вещества, что доказывается проявлением щелочно-базитового магматизма в пределах Cu-Mo(Au) порфировых рудных узлов и изотопными данными [Сотников, 2006; Берзина и др., 2013]. Это позволяет рассматривать флюиды карбонатно-хлоридно-сульфатного состава, отделяющиеся от щелочно-базитовых магм, в качестве первичных металлоносных флюидов Cu-Mo(Au) порфировых рудно-магматических систем. Разделение таких флюидов на сульфатную и хлоридную фазы при понижении давления представляет модель генерации окисленных хлоридных рудообразующих флюидов Cu-Mo(Au)-порфировых месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментального исследования поведения рудных элементов в гетерофазных флюидах по методике синтеза флюидных включений в кварце получены следующие результаты.

1. В высокотемпературных (700 °C) в окисленных гетерофазных хлоридных водно-солевых флюидах в интервале давлений от 117 до 109 МПа происходит интенсивное фракционирование рудных металлов между водно-солевой и газовой фазами. При незначительном понижении давления относительно критического максимальной металлоносностью обладает концентрированная хлоридная фаза, при радикальном понижении давления происходит резкое перераспределение рудных элементов (As, Sb, Te, Au и Bi) в пользу газовой фазы. На субвулканическом уровне Cu-Mo(Au)-порфировых рудно-магматических систем такой процесс является одной из причин генерации металлоносных флюидов, формирующих эпitherмальную Au-Cu и Au-Ag минерализацию, сопряженную с порфировым оруденением.

2. Окисленные карбонатно-хлоридно-сульфатные флюиды при 600 °C и давлении 100—90 МПа характеризуются сложным гетерофазным состоянием и представлены существенно карбонатно-сульфатной высококонцентрированной водно-солевой фазой (около 70 мас. %), водно-солевой хлоридной фазой средней концентрации (18.6—17.8 мас. %) и мало плотной газовой фазой. Снижение давления приводит к перераспределению рудных элементов Cu, Mo, Fe, W, а также Zn, Ag, Sn и Sb в пользу хлоридной фазы. Этот процесс может рассматриваться как возможная модель генерации хлоридных рудообразующих флюидов Cu-Mo(Au)-порфировых месторождений, флюиды которых характеризуются окисленным состоянием, а также являются поставщиком рудообразующих элементов при образовании эпitherмальной Au-Cu и Au-Ag минерализации, сопряженной с порфировым оруденением.

Авторы благодарны д.г.-м.н. А.А. Томиленко и д.г.-м.н. В.Б. Наумову за замечания и рекомендации, которые позволили значительно улучшить информативность текста и качество публикуемого материала.

Исследования проведен при поддержке РФФИ (гранты 12-05-00618, ОФИ-м, 13-05-12056).

ЛИТЕРАТУРА

Балицкий В.С. Механизмы образования и морфогенетические типы флюидных включений в кристаллах синтетических минералов // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APIFIS. ИГЕМ, 2008, т. 2, с. 261—264.

Берзина А.П., Берзина А.Н., Гимон В.О., Крымский Р.Ш., Ларионов А.Н., Николаева И.В., Серов П.А. Шахтаминская Мо-порфировая рудно-магматическая система (Восточное Забайкалье): возраст, источники, генетические особенности // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (6), с. 764—786.

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

Борисенко А.С., Боровиков А.А., Житова Л.М., Павлова Г.Г. Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (12), с. 1308—1325.

Борисенко А.С., Боровиков А.А., Васюкова Е.А., Павлова Г.Г., Рагозин А.Л., Прокопьев И.Р., Владыкин Н.В. Окисленные магматогенные флюиды, металлоносность и роль в рудообразовании // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 182—206.

Боровиков А.А., Бульбак Т.А., Борисенко А.С., Палесский С.В. Поведение Au, Sb, Te, As и Bi в гетерофазных хлоридных окисленных флюидах при 700 °С в диапазоне давлений 109—124 МПа (по данным изучения синтетических включений) // ДАН, 2011, т. 437, № 1, с. 81—84.

Боровиков А.А., Дашкевич Е.Г., Борисенко А.С., Гаськов И.В., Наумов В.Б. Металлоносные магматические флюиды Рябиновского щелочного массива (Центральный Алдан) // XV Всероссийская конференция по термобарогеохимии (Москва, ИГЕМ РАН, 18—20 сентября 2012 г.): Материалы конференции. М., Изд-во ИГЕМ РАН, 2012, с. 19—20.

Валяшко В.М. Гидротермальные равновесия, явления расслаивания и гетерогенизация сверхкритических флюидов // Современные проблемы общей и неорганической химии: Сборник трудов 2-й Международной конференции, Москва, 19—21 мая, 2009. М., Изд-во ИОНХ РАН, 2009, с. 491—500.

Валяшко В.М., Урусова М.А. Гетерогенизация сверхкритических флюидов и невариантные критические равновесия в тройных смесях с одним летучим (на примере водно-солевых систем) // Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2010, № 2, с. 28—44.

Дашкевич Е.Г., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Гаськов И.В. Состав высококонцентрированных флюидных включений в кварце из рудных жил Самолазовского месторождения (Центральный Алдан) // XV Всероссийская конференция по термобарогеохимии (Москва, ИГЕМ РАН, 18—20 сентября 2012 г.): Материалы конференции. М., Изд-во ИГЕМ РАН, 2012, с. 31—32.

Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М., Недра, 1972, 376 с.

Ишков Ю.М., Рейф Ф.Г. Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах / Ред. Н.В. Арнаут. Новосибирск, Наука, 1990, 93 с.

Коваленкер В.А., Борисенко А.С., Прокофьев В.Ю., Сотников В.И., Боровиков А.А., Плотинская О.Ю. Золотоносные порфирово-эпитермальные рудообразующие системы: особенности минералогии руд, флюидный режим, факторы крупномасштабного концентрирования золота // Актуальные проблемы рудообразования и металлогении: Тез. докл. Межд. совещ., Новосибирск, 10—12 апреля 2006 г. Новосибирск, Академическое изд-во «Гео», 2006, с. 103—104.

Котельникова З.А. Метод синтетических флюидных включений // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. М., Изд-во ИГЕМ, 2008, т. 2, с. 265—268.

Наумов В.Б., Коваленкер В.А., Мызников И.К., Салазкин А.Н., Миронова О.Ф., Савельев Н.И. Высокобарические флюиды гидротермальных жил Рябиновского щелочного массива (Центральный Алдан) // Докл. РАН, 1995, т. 343, № 1, с. 99—102.

Наумов В.Б., Каменецкий В.С., Томас Р., Кононова Н.Н., Рыженко Б.Н. Включения силикатных и сульфатных расплавов в хромдиопсиде Инаглинского месторождения (Якутия, Россия) // Геохимия, 2008, № 6, с. 603—614.

Панина Л.И., Моторина И.В. Жидкостная несмешимость глубинных магм и зарождение карбонатитовых расплавов // Геохимия, 2008, № 5, с. 487—504.

Прокофьев В.Ю., Воробьев Е.И. P-T-условия образования стронций-бариевых карбонатитов, чароитовых пород и торголитов Мурунского щелочного массива (Восточная Сибирь) // Геохимия, 1991, № 10, с. 1444—1452.

Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. Т. 1. Природа включений и методы их исследования / Ред. Л.С. Бородин. М., Мир, 1987, 557 с.

Сотников В.И. Медно-молибден-порфировая рудная формация: природа, проблема объема и границ // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (3), с. 355—363.

Сотников В.И., Берзина А.П., Никитина Е.И., Проскуряков А.А., Скуридин В.А. Медно-молибденовая рудная формация (на примере Сибири и сопредельных регионов) // Труды ИГиГ СО АН СССР: Вып. 319. Новосибирск, Наука, 1977, с. 423.

Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем. Двухкомпонентные системы, элементы I группы и их соединения / А.Б. Здановский, Е.Ф. Соловьева, Л.Л. Эзрохи, Е.И. Ляховская. Л., Госхимиздат, 1961, т. III, с. 1275—2224.

Справочник по растворимости. Т. 3. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. Л., Наука, 1970, 1220 с.

Audétat A., Pettke T. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: a melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, p. 97—121.

Audétat A., Günther D., Heinrich C.A. Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions // *Science*, 1998, v. 279, (5359), p. 2091—2094.

Günther D., Heinrich C.A. Enhanced sensitivity in laser ablation ICP-mass-spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier // *J. Anal. Atom. Spect.*, 1999, v. 14, p. 1363—1368.

Günther D., Frischknecht R., Heinrich C.A., Kahlert H.-J. Capabilities of an argon fluoride 193 nm Excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials // *J. Anal. Atom. Spect.*, 1997, v. 12, p. 939—944.

Günther D., Audétat A., Frischknecht R., Heinrich C.A. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICPMS) // *J. Anal. Atom. Spect.*, 1998, v. 13, p. 263—270.

Hanley J.J., Mungall J.E., Spooner E.T.C. Fluid and melt inclusion evidence for platinum-group element transport by high salinity fluids and halide melts below the J-M reef, Stillwater Complex, Montana, U.S.A. // *Extended abstracts of the X International Platinum Symposium*. Oulu, Finland, 2005, p. 94—97.

Heinrich C.A., Ryan C.G., Mernagh T.P., Eadington P.J. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis // *Econ. Geol.*, 1992, v. 87, p. 1566—1583.

Heinrich C.A., Günther D., Audétat A., Ulrich T., Frischknecht R. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions // *Geology*, 1999, v. 27, p. 755—758.

Heinrich C.A., Pettke T., Halter W.E., Aigner-Torres M., Audétat A., Günther D., Hattendorf B., Bleiner D., Guillon M., Horn I. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, p. 3473—3497.

Heinrich C.A., Driesner T., Stefánsson A., Seward T.M. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits // *Geology*, 2004, v. 32, № 9, p. 761—764.

Klemm L.M., Pettke T., Heinrich C.A., Campos E. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids // *Econ. Geol.*, 2007, v. 102, p. 1021—1045.

Landtwing M.R., Pettke T., Halter W.E., Heinrich C.A., Redmond P.B., Einaudi M.T., Kunze K. Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 245, p. 229—243.

Longerich H.P., Jackson S.E., Günther D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, v. 11, № 9, p. 899—904.

Rusk B., Reed M.H., Dilles J.H., Klemm L. Compositions of magmatic-hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana // *Chem. Geol.*, 2004, v. 210, p. 173—199.

Sourirajan S., Kennedy G.C. The system H₂O—NaCl at elevated temperatures and pressures // *Amer. J. Sci.*, 1962, v. 260, p. 115—141.

Ulrich T., Günter D., Heinrich C.A. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits // *Nature*, 1999, v. 388, p. 676—679.

Ulrich T., Günther D., Heinrich C.A. The evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina // *Econ. Geol.*, 2001, v. 96, p. 1743—1774.

Valyashko V.M. Aqueous systems at elevated temperatures and pressures. Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions. London, Elsevier Acad. Press, 2004, p. 597.

Williams-Jones A.E., Heinrich C.A. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits // *Econ. Geol.*, 2005, v. 100, № 7, p. 1287—1312.