

УДК 550.4.02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВОДНО-СОЛЕВЫМИ ФЛЮИДАМИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ *P-T*-ПАРАМЕТРАХ

Б.Б. Дамдинов¹, А.Р. Котельников², Н.И. Сук², Л.Б. Дамдинова¹, Г.М. Ахмеджанова²

¹Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, ба, Россия

²Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4, Россия

В связи с проблемой возможности ремобилизации рудного вещества в эндогенных условиях выполнены модельные эксперименты по исследованию переноса рудообразующих компонентов в условиях литосферы. Опыты проводили при $T = 500\text{--}680\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 1.5\text{--}5.0$ кбар в присутствии концентрированных водно-солевых растворов щелочной спецификации в условиях температурного градиента в установках высокого газового давления. Опыты проводили в два этапа. На первом была проверена возможность рекристаллизации вещества «черных курильщиков» в присутствии базальта при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении 5 кбар и водно-солевых флюидов концентрации до 5 мас. %. На втором этапе исследовали сам процесс переноса рудных материалов ($450\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$, до 5 кбар) в условиях температурного градиента. Последний в опытах составлял $0.3\text{--}0.4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мм}$, продолжительность опытов 14 сут. В качестве исходных материалов использованы океанические базальты, гранитные модельные смеси (Fsp + Qz), а также различные сульфидные минералы, оксиды и благородные металлы (Au, Pt). Показано, что при температуре $680\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивная перекристаллизация и осаждение сульфидных минералов (сфалерита, галенита, халькопирита, пирита, куперита и др.) совместно с полевыми шпатами, слюдами и кварцем. Показан интенсивный перенос как главных петрогенных (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K), так и рудных элементов (Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cd, Pt, Au, Hg, Bi), причем установлена совместная миграция силикатного и рудного вещества. Часть элементов входит в состав твердых растворов или присутствует в качестве примесей в рудных минералах: Fe, Ni, Cu → пирит, пирротин; Pb, Au, As, Bi, Zn → галенит; Zn, Cd, Fe, Mn, Cu → сфалерит; As → галенит, аурипигмент, реальгар, золото; Hg → золото. Полученные данные показывают возможность экспериментального моделирования механизмов рудогенеза. Результаты экспериментов применены для объяснения генезиса Зун-Холбинского золото-кварц-сульфидного месторождения и описания процессов эпигенетических преобразований руд полиметаллических месторождений, на примере одного из крупнейших в России Озерного Pb-Zn месторождения. Рассмотренные механизмы формирования рудной минерализации могут быть распространены на объяснение генезиса других рудных месторождений в зонах тектономагматической активизации.

Сульфидные руды, экспериментальное моделирование, водно-солевые флюиды, перенос вещества

EXPERIMENTAL MODELING OF TRANSPORT OF ORE-FORMING COMPONENTS BY WATER-SALT FLUIDS AT ELEVATED *P-T* PARAMETERS

B.B. Damdinov, A.R. Kotelnikov, N.I. Suk, L.B. Damdinova, G.M. Akhmedzhanova

The modeling experiments were conducted to study transport of ore-forming components in the lithosphere, taking into account the possibility of ore matter remobilization under endogenous conditions. The experiments, which included temperature gradient-based ones, were conducted at $T = 500\text{--}680\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 1.5\text{--}5.0$ kbar on high gas pressure devices (HGPD) in highly concentrated water-salt solutions of alkaline specifics. The experiments consisted of two stages. During the first stage, we tested the possibility of recrystallization of the ore matter of “black smokers” in the presence of basalt at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 5 kbar and water-salt fluids at a concentration of up to 5 wt.%. At the second stage, mechanisms of ore-forming components transport (*P-T* parameters: $450\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ and up to 5 kbar) were studied under conditions of a temperature gradient ($0.3\text{--}0.4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$). The duration of the experiments was 14 days. The test products were: oceanic basalts, granite model mixtures (Fsp + Qz), as well as various sulfide minerals, oxides and noble metals (Au, Pt). It has been shown that at $T 680\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$, intensive recrystallization and deposition of sulfide minerals (sphalerite, galena, chalcopyrite, pyrite, cooperite, etc.) along with feldspars, micas and quartz, takes place. Intensive transport of both the main petrogenic (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K) and ore-forming elements (Ni, Cu, Zn, As, Pb, Cd, Pt, Au, Hg, Bi), and a joint transport of silicate and ore matter is established. Some ore elements are either included into compositions of solid solutions or present as impurities in ore-forming minerals: Fe, Ni, Cu → pyrite, pyrrhotite; Pb, Au, As, Bi, Zn → galena; Zn, Cd, Fe, Mn, Cu → sphalerite; As → galena, orpiment, realgar, gold; Hg → gold. The obtained data attest to the possibility of modeling ore mineralization mechanisms. The experimental results apply to explain the genesis of the Zun-Kholba gold-quartz-sulfide deposit and describe the processes of epigenetic transformations of primary ores in polymetallic deposits, on the example of the Ozernoe Pb-Zn deposit. The discussed mechanisms can be extended to explain the genesis of other ore deposits occurring in the zones of tectonic-magmatic activation.

Sulfide ores, experimental modeling, water-salt fluids, matter transport

ВВЕДЕНИЕ

Механизмы формирования золото-сульфидно-кварцевых и эпигенетических полиметаллических месторождений до сих пор остаются предметом дискуссий. Это обусловлено тем, что зачастую такие месторождения не имеют видимой связи с магматизмом, что не позволяет однозначно идентифицировать происхождение рудообразующих гидротермальных растворов. В ряде случаев установлена ведущая роль океанической коры в формировании месторождений золота [Дамдинов, Дамдинова, 2018; Дамдинов, 2019; Groves et al., 2020]. Фрагменты океанической коры (офиолиты) присутствуют в крупных шовных зонах, где часто отмечается пространственная ассоциация месторождений золота с офиолитовыми поясами. Офиолитовые блоки могут содержать фрагменты субмаринных сульфидных руд, что наблюдается, в частности, на крупнейшем в Восточном Саяне Зун-Холбинском золоторудном месторождении [Zhmodik et al., 1993; Damdinov et al., 2022]. Такие сульфидные руды представляют собой отложения подводных гидротермальных систем — аналогов современных «черных курильщиков», в которых накапливаются Fe, Zn, Cu, Pb, Ag и Au, т. е. элементы, характерные для руд золото-сульфидно-кварцевых месторождений. Было высказано предположение, что фрагменты таких сульфидных руд, присутствующие в составе офиолитовых блоков являются источником вещества для месторождений золота в Восточном Саяне [Zhmodik et al., 1993; Миронов, Жмодик, 1999; Дамдинов, 2019; Damdinov et al., 2022]. Происхождение рудообразующих флюидов, формирующих орогенные золото-сульфидно-кварцевые месторождения, может быть связано либо с влиянием синколлизии магматических расплавов [Бортников и др., 2007], либо с процессами метаморфической деволатилизации [Phillips, Powell, 2010; Groves et al., 2020]. При изучении состава флюидов, формировавших эпигенетические полиметаллические месторождения, относящиеся к типу долины Миссисипи (MVT) [Basuki, Spooner, 2002; Leach et al., 2017], установлено, что главные компоненты сульфидных руд (Pb и Zn) переносятся в составе высококонцентрированных рассолов с высоким содержанием солевых компонентов (более 30 мас. %). Проведенные нами исследования крупнейшего в Евразии Озерного полиметаллического месторождения показали, что первичные слоисто-полосчатые руды также подвержены процессам эпигенетических преобразований, выраженных в перекристаллизации, будинированию, пластическим и хрупким деформациям и переотложению в виде сульфидных и кварц-сульфидных жил и прожилков [Викентьев и др., 2023]. Однако конкретные условия и механизмы переноса и переотложения рудного вещества к настоящему времени дискуссионны и экспериментально не обоснованы, что послужило основанием для постановки экспериментальных исследований транспорта компонентов сульфидных руд при повышенных *PT*-параметрах в присутствии флюидной фазы. Целью экспериментов явилось моделирование процессов преобразования сульфидных руд, а также выявление условий и механизмов мобилизации, переноса и переотложения рудообразующих компонентов в условиях повышенных температур и давлений.

ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для правильной постановки опытов по моделированию природных процессов, в данном случае исследования транспорта рудного вещества в условиях тектономагматической активности, определяющую роль играет верная оценка граничных условий экспериментов. Многочисленные экспериментальные и термодинамические исследования по условиям переноса и отложения золота и полиметаллов в гидротермальных растворах чаще всего ограничены температурами порядка 300—400 °С, редко до 600 °С и давлением до 1—2 кбар [Акинфиев, Тагиров, 2014; Pokrovsky et al., 2014; и др.]. Эти работы моделируют преимущественно область рудоотложения. В частности, экспериментальными данными, приведенными в работе [Barrett, Anderson, 1982], показано, что растворимость галенита и сфалерита при температурах до 300 °С возрастает с увеличением содержания NaCl или общей солености. Схожие результаты по растворимости сульфидов Fe, Pb, Zn и Cu в хлоридном флюиде, но уже для более высокотемпературных условий представлены в публикации [Hemley et al., 1992]. В цитируемой работе установлено, что наибольший рост растворимости происходит в интервале температур 300—500 °С, давлений 500—1000 бар. Однако экспериментальные исследования поведения компонентов золоторудных и полиметаллических месторождений при повышенных *PT*-параметрах, соответствующих *областям мобилизации* рудообразующих компонентов, в присутствии концентрированных водно-солевых флюидов ранее не проводились.

Считается, что *PT*-параметры динамометаморфизма в области генерации рудообразующих флюидов орогенных месторождений золота (в глубинных частях сдвиговых зон) могут достигать до 8 кбар и до 600 °С и более [Gongalves et al., 2016; Gaboury, 2019]. Близкие *PT*-параметры (430—530 °С, ~ 5 кбар) были получены при определении условий метаморфизма колчеданных руд Восточного Саяна, представляющих собой реликты древних субмаринных сульфидных руд — аналогов отложений современных «черных курильщиков» [Дамдинов и др., 2019]. Считается, что такие сульфидные руды и сульфидо-держачие толщи являются источником рудных компонентов для золото-сульфидно-кварцевых место-

рождений этого региона [Дамдинов, Дамдинова, 2018; Damdinov et al., 2022]. Термобарогеохимические исследования кварцевых жил в сланцевой толще [Дамдинов и др., 2019], вмещающей сульфидные тела, показали наличие высокотемпературных (температура гомогенизации достигала 536 °С) флюидных включений (ФВ) в кварце с высокой концентрацией солей до 30 мас. % в эквиваленте NaCl (NaCl-экв), близких по концентрации к рассолам, формирующим полиметаллические месторождения типа MVT. Это позволило предположить, что миграция рудообразующих компонентов сульфидных руд происходила в высокотемпературных условиях в составе концентрированного флюида.

Еще более наглядно флюидное переотложение компонентов сульфидных руд наблюдалось на одном из крупнейших в России Озерном полиметаллическом месторождении в Западном Забайкалье. Первичные слоисто-полосчатые руды этого месторождения часто содержат жилы и прожилки кварц-(карбонат)-сульфидного состава с разными соотношениями кварца и сульфидов, вплоть до существенно-сульфидных галенит-сфалеритовых (с примесью пирита) прожилков. Проведенные нами исследования флюидных включений (ФВ) в кварце из кварц-сульфидных жил также показали их высокотемпературное происхождение. Изученные ФВ имеют двухфазовый состав и размеры в интервале от первых микрометров до ~20 мкм. Температуры гомогенизации таких включений находятся в интервале 505—341 °С. Общая соленость относительно высока, варьирует в диапазоне 12.3—21.5 мас. % NaCl-экв. Температуры эвтектики соответствуют диапазону –38...–55 °С, что может свидетельствовать о преобладании хлоридов Ca и Mg в солевом составе ФВ. Учитывая, что температуры гомогенизации ФВ отвечают минимально возможным температурам захвата включений, то можно считать, что реальные температуры минералообразования могли быть выше этих значений.

Термобарогеохимические исследования кварца орогенных золоторудных месторождений чаще всего показывают относительно низкие температуры гомогенизации ФВ (200—400 °С) и солености (не более 10—15 мас. % NaCl-экв.) [Goldfarb, Groves, 2015; Tuba et al., 2021; и др.]. Лишь в составе плутоногенно-гидротермальных золоторудных месторождений часто присутствуют высокотемпературные и высококонцентрированные включения, хотя большинство ФВ и в этих месторождениях имеют температуры гомогенизации, сопоставимые с включениями из орогенных месторождений [Baker et al., 2006; Прокофьев и др., 2017; и др.]. Такие температурные условия соответствуют параметрам гидротермального рудообразования и отвечают области рудоотложения, тогда как *PT*-параметры области мобилизации флюидов заведомо выше. Как показано в работах [Phillips, Powell, 2010; Tomkins, 2010; Gaboury, 2019], мобилизация рудных компонентов происходит, начиная с условий амфиболитовой фации метаморфизма (температур от 450—500 °С и давлений от 4—5 кбар).

Солевой состав флюидных включений орогенных месторождений золота, как правило, отвечает системе $H_2O-Na(\pm K, Fe, Mg, Ca)Cl_2-CO_2$. Однако в ряде случаев показано, что их состав может быть представлен системой $H_2O + CO_2 + (Na, K)Cl + (Na, K)_2CO_3 + NH_4Cl$ и небольшим количеством анионов фтора, сульфата [Ботряков и др., 1990]. Концентрация солей во включениях может достигать до ~40 мас. % NaCl-экв. Такие водно-солевые системы при температуре ~550 °С и давлении 4—5 кбар в присутствии силикатных минералов содержат значительные количества растворенного SiO_2 (порядка 2—10 мас. %). Подобные гидротермальные водно-солевые системы относятся к P-Q типу [Равич, 1974; Вальяшко, 1990] и характеризуются обширными областями несмесимости.

По данным Д.С. Коржинского [1982], при градиенте интенсивных параметров (*T*, *P*, μ) движение гетерофазного флюида в пористой среде осуществляется в виде пространственно разделенных порций кислотного и щелочного состава («волн кислотности—щелочности»). При этом рудные компоненты транспортируются щелочной фазой флюида. Движущей силой процессов транспорта вещества в условиях земной коры являются градиенты температуры и давления. Градиент температуры в зонах природных гидротермальных систем, скорее всего, не превышал 100 °С/км (0.1 °С/м). Экспериментально показано, что перенос сульфидных минералов (ZnS, MnS, CdS, PbS, HgS) щелочными гидротермальными растворами при росте кристаллов на затравку осуществляется (при *T* ~ 500—600 °С и *P* = 1 кбар) при градиенте ~2—5 °С/м [Кузнецов и др., 1974; Ефремова и др., 1976], т. е. примерно на 1.0—1.5 порядка выше, чем в природных системах. Однако и необходимое время для выращивания кристаллов в условиях эксперимента примерно на 4—7 порядка меньше, чем для природных систем (где оно составляет приблизительно от тысяч до миллионов лет). Поэтому для ускорения процессов в условиях экспериментов мы выбрали значения температурного градиента до 300—400 °С/м.

Опыты проводили в два этапа. На первом была проверена возможность рекристаллизации вещества «черных курильщиков» в присутствии базальта при 500 °С при давлении 5 кбар и водно-солевых флюидов концентрации до 5 мас. %. На втором этапе исследовали сам процесс переноса рудных материалов (450—650 °С, до 5 кбар) в условиях температурного градиента. При этом применяли сложный флюид состава $H_2O + CO_2 + (Na, K)Cl + (Na, K)_2CO_3 + NH_4Cl$, подщелоченный добавками гидроксида натрия (калия). Концентрация солей в условиях опытов достигала 40 мас. %. Мы проводили в основном

опыты по рекристаллизации и переносу силикатного и сульфидного вещества «черных курильщиков», т. е. таких сульфидных минералов, как сфалерит, пирит, халькопирит, галенит. Кроме того, проведены отдельные опыты по моделированию транспорта других рудных элементов — Ni, As, Cd, Pt, Au, Hg, Bi.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходные материалы. В качестве исходных материалов использовали базальты из Восточно-Тихоокеанского поднятия (далее ВТП), сульфидный материал «черных курильщиков» (образцы любезно предоставлены профессором И.В. Викентьевым, ИГЕМ РАН). Состав «базальта ВТП» следующий (мас. %): SiO_2 — 48.36; TiO_2 — 2.11; Al_2O_3 — 13.32; FeO — 11.08; MnO — 0.24; MgO — 6.15; CaO — 10.57; Na_2O — 2.88; K_2O — 0.10; S — 0.14; данный состав близок к средним составам базальтов ВТП, приведенных в монографии Э.Д. Голубевой [2009]. Вещество «черных курильщиков» (обр. 3894, ТМ-1) представлено в основном сфалеритом с примесью халькопирита и отдельными включениями галенита и пирротина. Для опытов по изучению переноса вещества применяли также чистые халькопирит, галенит, сфалерит, арсенопирит, минералы из медно-никелевых руд Талнахского месторождения — пентландит и пирротин. Кроме того, использовали реактивы ZnS , FeS , PbS , CdS , HgS , Bi_2O_3 . Состав растворов задавался различными солями: NaCl , KCl , NH_4Cl , FeCl_2 , Na_2S , NaCNS , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ; также добавляли гидроксиды натрия и калия. Для создания восстановительных условий в навеску добавляли небольшое количество графитового порошка (10—40 мг). В ряде опытов использовали буферную смесь (Fe—FeO—FeS—FeS_2).

Аппаратура. Опыты выполняли на установках высокого газового давления с внутренним нагревом конструкции ИЭМ РАН. Конструкция нагревательных элементов печи позволяла проводить опыты в градиентных условиях. Внутренний размер рабочей зоны составлял 80×16 мм, что давало возможность применять в опытах ампулы диаметром 7—8 мм с толщиной стенок 0.2 мм и осуществлять загрузку исходных веществ с использованием внутренней арматуры (для пространственного размещения отдельных зон исходных материалов). С помощью параметров установки контролировали температуру с точностью до 1.0 °С и поддерживали давление с точностью 0.05 кбар. Продолжительность опытов составляла 12—14 сут. Время закалки ампул до комнатной температуры не превышало 3 мин.

Методика проведения опытов. В опытах использовали ампулы из золота или платины. Выбор материала ампул определялся составом навески, так, платиновые ампулы не позволяют работать с соединениями мышьяка из-за образования сперрилита PtAs_2 и разрушения ампулы, кроме того, железо и никель также могут входить в платину. Однако при нашей продолжительности опытов и указанных параметрах компоненты навески слабо реагировали с материалом ампулы. В опытах по изучению рекристаллизации вещества «черных курильщиков» в присутствии базальта при 500 °С при давлении 5 кбар на дно ампулы загружали буферную смесь Fe—FeO—FeS—FeS_2 , выше загружали слой порошка базальта ВТП, далее слой порошка материала «черного курильщика», выше опять слой базальта, а в верхней части ампулы помещали соли и заливали воду. Схема загрузки показана на рис.1, а. Данные опыты проводились в безградиентных условиях [Дамдинов и др., 2022].

Для моделирования транспорта вещества при градиенте температуры загрузка ампулы осуществлялась по-другому. Мы решили смоделировать транспорт рудного вещества через пористые среды с отдельной зоной «разгрузки» — области осаждения рудных минералов [Котельников и др., 2022a; Kotelnikov et al., 2022; Дамдинов и др., 2022]. Для этого исходная навеска разделялась на различные зоны. В нижнюю часть ампулы загружали соли, гидроксиды и порошок графита (для генерации флюида определенного состава), выше смеси солей располагали слой порошка базальта ВТП, затем загружали смесь сульфидного (рудного) вещества. Выше, в перфорированном контейнере, размещали фильтрующую навеску (смесь полевых шпатов с кварцем — фракция 0.1—0.5 мм). Еще выше подвешивали еще один перфорированный контейнер с небольшим количеством кварцевого порошка. В верхнюю часть контейнера загружали кристалл трещиноватого кварца, обработанного методом термоудара, для генерации флюидных включений [Котельников, Котельникова, 1990]. Как правило, опыты проводили с участием флюидов Na- и K-специфики. После загрузки навесок в ампулу добавляли расчетное количество воды (в соответствии с коэффициентом заполнения). Схема загрузки ампулы показана на рис. 1, б. Ампулу заваривали электродуговой сваркой. Герметичность ампулы контролировали весовым методом и нагреванием в воде при 95 °С. Как правило, в реактор УВГД загружали одновременно две ампулы, на одном уровне в реакторе. Это позволяло иметь одинаковые условия опытов — градиент для сходных опытов Na- и K-специфики. После выдержки в режиме опыта ампулу взвешивали (для контроля герметичности) и открывали. Обычно при вскрытии чувствовался запах сероводорода. Содержимое разных зон извлекали, продукты реакции промывали дистиллированной водой и высушивали при 60—80 °С. Образцы из нижней, средней и верхней зон анализировали отдельно.

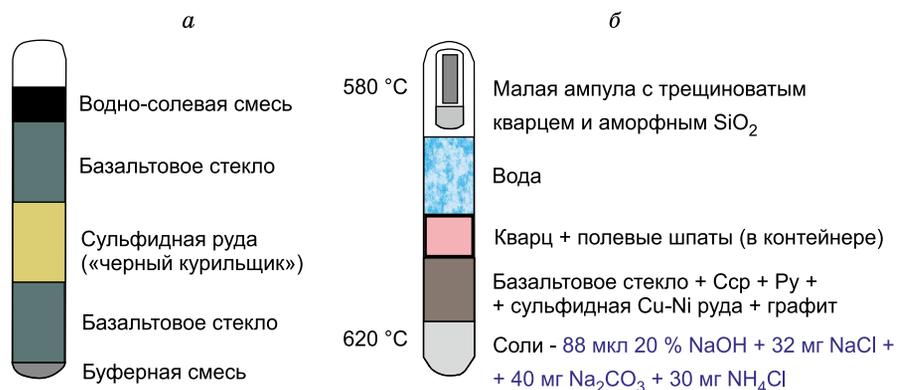


Рис. 1. Схемы загрузки ампул:

а — при изучении рекристаллизации вещества «черных курильщиков» в присутствии базальта, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5$ кбар; *б* — эксперименты в термоградиентных условиях (оп. 7378, $P = 4.5$ кбар).

Методика анализа продуктов опытов. Исследование составов минералов проводили методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+ (ИЭМ РАН, г. Черноголовка). Условия анализа при использовании энергодисперсионного спектрометра были следующими: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 70 с. Точность определения при применении энергодисперсионного спектрометра составляет 0.2 мас. % элемента. Часть анализов была выполнена с помощью электронного микроскопа Leo-1430 с энергодисперсионным спектрометром Inca-Energy (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ, аналитики Е.В. Ходырева, Е.А. Хромова).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты по рекристаллизации вещества «черных курильщиков». В первой серии опытов в нижнюю часть ампулы послойно загружали порошок базальтового стекла и порошок сульфидной руды «черного курильщика», потом добавляли водно-солевые растворы (таблица) [Котельников и др., 2022a; Kotelnikov et al., 2022; Дамдинов и др., 2022]. Опыты проводили в изотермическом режиме ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 5$ кбар, длительность опытов 12 сут.). Продукты опытов содержали ассоциацию частично раскристаллизованных силикатных и рудных минералов: амфибол + полевые шпаты (плаггиоклаз, калиевый полевой шпат) + клинопироксен + магнетит ± хлорит ± эпидот ± биотит ± кальцит ± барит + пирит + сфалерит + пирротин + галенит ± сперрилит (PtAs_2) ± самородное золото* (рис. 2, *а*, см. таблицу).

Анализ результатов опытов первого этапа показал, что многие новообразованные минералы содержат Cl в своем составе. В продуктах экспериментов отсутствуют минералы Cu, присутствующие в исходном сульфидном образце, что, по-видимому, связано с растворением Cu в золоте ампулы. Было также установлено, что минеральный состав продуктов метаморфизма основных пород и сульфидных руд зависит от солевого состава флюидной фазы. Так, в препарате с добавлением водного раствора KCl появляется ассоциация амфибол—биотит—клинопироксен—калиевый полевой шпат; в присутствии раствора $\text{H}_2\text{O—NaCl}$ формируется ассоциация клинопироксен—амфибол—альбит (см. рис. 2, *а*); в системе $\text{H}_2\text{O—FeCl}_2$ —амфибол—хлорит—эпидот—плаггиоклаз (андезин-лабрадор). В опыте с раствором $\text{H}_2\text{O—NaCNS—NaCl}$ образуется агрегат клинопироксен—плаггиоклаз (альбит) с относительно большим распространением рудных минералов (см. рис. 2, *б*), причем сульфиды железа представлены исключительно пирротинном, тогда как в других случаях в продуктах экспериментов образуются и пирит, и пирротин. То есть наличие в опытах азотсодержащих соединений (NaCNS) способствовало более интенсивному переносу и переотложению рудных минералов в силикатной матрице, а присутствие углерода обусловило переход пирита в пирротин. В опытах с добавлением флюида состава $\text{H}_2\text{O—Na}_2\text{S—NaCl}$ формировался агрегат амфибол—пироксен—эпидот—плаггиоклаз (андезин-лабрадор), а в присутствии раствора $\text{H}_2\text{O—FeCl}_2$ — NaCl агрегат представлял собой смесь клинопироксена и плаггиоклазов (альбит,

* Химические составы новообразованных минералов приведены в дополнительных материалах, https://sibran.ru/journals/Suppl_Damdin_1.pdf

Условия проведения опытов и фазовый состав продуктов

№ опыта	Исходная навеска			Исходный флюид, мкл	К*	После опыта (фазовый состав продуктов)		
	Верх	Середина	Низ			Верх	Середина	Низ
Изучение рекристаллизации вещества «черных курильщиков» в присутствии базальта								
500 °С; P = 5 кбар; 12 сут; перенат T = 0 °С (Au-ампула)								
7300	—	—	170 мг В-ВТП ¹⁾ + 85 мг smTM + 64 мг (буф. см.: FeO + FeS + FeS ₂)	40 мг FeCl ₂ + 160 мкл H ₂ O	1.6	Oxides ²⁾ + Chl + Amf + Ep + Pl + Mt + Py + Sph(c Fe) + Pyr(c Cu) + Gln + Spr(c Fe,S,Sb)		
7301	—	—	180 мг В-ВТП + 90 мг smTM + 32 мг (буф. см.: FeO + FeS + FeS ₂)	200 мкл 1M NaCl	1.5	Cpx + Amf + Fsp (Ab) + Mt + Pyr (c Cu) + Sph (c Fe) + Py		
7302	—	—	140 мг В-ВТП + 70 мг smTM + 64 мг (буф. см.: FeO + FeS + FeS ₂)	130 мкл 1M KCl	2.1	Cpx + Amf + Ksp + Pyr (c Cu) + Sph (c Fe) + Py		
7303	—	—	200 мг В-ВТП + 100 мг smTM + 64 мг (буф. см.: FeO + FeS + FeS ₂)	30 мг NaCNS + 120 мкл 1M NaCl + 100 мкл H ₂ O	1.4	Cpx + Ab + Pyr + Sph		
7304	—	—	170 мг В-ВТП + 85 мг smTM + 64 мг (буф. см.: FeO + FeS + FeS ₂)	20 мг Na ₂ S + 100 мкл 1M NaCl + 100 мкл H ₂ O	1.4	Amf + Cpx + Ep + Pl + Py + Pyr + Sph		
7305	—	—	170 мг В-ВТП + 85 мг smTM + 64 мг (буф. см.: FeO + FeS + FeS ₂)	20 мг FeCl ₂ + 100 мкл 1M NaCl + 80 мкл H ₂ O	1.6	Amf + Chl + Fsp + Pyr + Sph + Py		
500 °С; P = 5 кбар, 14 сут; перенат T = 0 °С (Au-ампула)								
7320	—	—	200 мг В-ВТП + 10 мг С + 100 мг sm3894	500 1M NaCl + 100 1M KCl	0.5	Cpx + Amf(?) + Fsp (Pl – An 40 + Ksp – Or45) + Sph (c Fe, Cu) + Py (c Cu, Zn)		
7321	—	—	180 мг В-ВТП + 10 мг С + 90 мг sm3894	300 1M NaCl + 250 0.1 M FeCl ₂	0.48	Cpx + Chl + Pl (An38 – An55) + Ksp (Or84) + Py (c Mn, Zn) + Sph (c Fe, Cu)		
Моделирование транспорта вещества при градиенте температуры								
T(низ) = 680 °С; T(верх) = 650 °С; P = 5 кбар, 14 сут; перенат T = 30 °С (Pt-ампула)								
7336	75 мг Qz + 75 мг Mic	100 мг Qz (ам.)	200 мг В-ВТП + 10 мг С + 120 мг ZnS + 30 мг smTM-1	100 мг NH ₄ Cl + 100 мг NaCl + 50 мг NaOH + 600 мкл H ₂ O	0.70	Cpx + Amf + Fsp (Pl + Ksp) + Sph(c Fe) + Cb(c Ca, Fe, Mn, Mg) + Ap(c Cl) + Qz [присутствуют сростки Qz + Sph + fsp, отдельные кристаллы Cpx]		
7337	50 мг Qz + 100мг Mic	100 мг Qz (ам.)	200 мг В-ВТП + 10 мг С + 120 мг ZnS + 50 мг smTM-1	100 мг NH ₄ Cl + 100 мг KCl + 50 мг KOH + 600 мкл H ₂ O	0.72	Ksp + Qz + Sph(c Fe, Pb) + Pl + Cpx + Amf (мало) + (присутствуют сростки Qz + Sph + Ksp и Qz + Sph + Amf + Sph + Ksp; Qz + sph + Gln(c Rh) + Ksp + Sph: Cpx + Amf + Ksp; Ksp + Sph)		
T(низ) = 680 °С; T(верх) = 650 °С; P = 4 кбар, 14 сут; перенат T = 30 °С (Pt-ампула)								
7368	284 мг Qz (ст.т./уд) + 25 ам. SiO ₂	135 мг Qz (ам.) + 202 мг Ab	184 мг В-ВТП + 176 мг sm3894 + 111 мг ZnS	100 мг NaCl + 100 мг Na ₂ CO ₃ + 50 мг NH ₄ Cl + 460 мкл H ₂ O	1.38	Верх ампулы: Ab + Fe-Ab + Cpx + Qz + Sph + PtS(c Zn,Fe)		
7369	243 мг Qz (ст.т./уд) + 135 ам. SiO ₂	100 мг Qz (ам.) + 122 мг Mic	150 мг В-ВТП + 200 мг sm3894 + 100 мг ZnS + 15 мг С	200 мг KCl + 200 мг K ₂ CO ₃ + 100 мг NH ₄ Cl + 720 мкл H ₂ O	0.84	Верх ампулы: Ksp + Qz + Sph + Gln		
T(низ) = 620 °С; T(верх) = 580 °С; P = 4.5 кбар, 14 сут; перенат T = 40 °С (Au-ампула)								
7378	204 мг Qz (ст.т./уд) + 50 ам. SiO ₂	60 мг Qz (ам.) + 150 мг Ab	200 мг В-ВТП + 15 мг С + 100 мг Cpy + 100 мг Py + 200 мг Pt	32 мг NaCl + 40 мг Na ₂ CO ₃ + 30 мг NH ₄ Cl + 88 мкл 20 % NaOH + 130 мкл H ₂ O	3.18	Ab + Qz + Cpx + Cb (Ba-Ca) + Ap + Py + Na, Ca-Sil + Pyr (c Ni, Cu) + oxides (W, Re, Co)	Ab + Qz + Cpx + Pyr + Pyr(c Ni, Cu) + Cpy + Gln + Au(c Fe)	Ab + Cpx + Qz + Pyr(c Ni, Cu) + Cpy + Gln (c Cu)

7379	228 мг Qz (ст.т/уд) + 90 ам. SiO ₂	90 мг Qz (ам.) + 220 мг Ort	300 мг В-ВТП + 15 мг С + 150 мг Сру + 150 мг Ру + 200 мг РТ	45 мг KCl + 60 мг K ₂ CO ₃ + 45 мг NH ₄ Cl + 130 мкл 1М KOH + 195 мкл H ₂ O	2.91	Cpx + Qz + Amf + Ksp (c Ba) + Ksp + Ab + Py + Pyr (c Ni,Cu) + Cpy + Au (c Fe, Cu, Hg)? + oxides (c Si,S,K,Cu,Ag)	Amf + (K,Ba)-Fsp + Ksp + Ab + Cb (c Fe) + Cpy + Pyr (c Ni, Cu, U) + Py + Au (c Fe,Cu) + Qz	Cpx + Amf + (K,Ba)-Fsp + Ab + Ksp + Cpy (c Ni) + Pyr (c Ni,Cu) + Py + Au (c Fe, Cu) + Qz	
T(низ) = 680 °C; T(верх) = 650 °C; P = 5 кбар; перепад T = 30 °C; 14 сут (Рт-ампула)									
7385	235 мг Qz (ст.т/уд) + 50 ам. SiO ₂	80 мг Qz (ам.) + 160 мг Ab	200 мг В-ВТП + 108 мг Sph-D + 108 мг Сру-ZH + 58 мг Gln-K + 58 мг реакт. CdS + 58 мг Ру + 22 мг реакт. HgS + 15 мг реакт. Ni	50 мг NH ₄ Cl + 30 мг NaCl + 40 мг Na ₂ CO ₃ + 90 мкл 20% NaOH + 150 мкл H ₂ O + 15 мг S + 15 мг С	2.73	Qz + Ab + Cpx + (Na,Ba)Fsp + Gln + Cu ₂ S (c Fe) + PtS	Qz + Ab + Cpx + (Na,Ba)Fsp + Gln + Cu ₂ S (c Fe) + PtS	Ab + Cpx + Qz + Gln + PtS + PtFe + NiS (c Fe)	
7386	213 мг Qz (ст.т/уд) + 50 ам. SiO ₂	180 мг Qz (ам.) + 200 мг Ort	320 мг В-ВТП + 168 мг Sph-D + 168 мг Сру-ZH + 90 мг Gln-K + 90 мг реакт. CdS + 90 мг Ру + 34 мг реакт. HgS + 20 мг реакт. Ni	120 мг NH ₄ Cl + 50 мг KCl + 90 мг K ₂ CO ₃ + 144 мкл 1М KOH + 240 мкл H ₂ O + 20 мг S + 20 мг С	2.12	Qz + Ksp + Cpx? + Sph (c Cd) + Pt + PtS (c Fe)	Qz + Ksp + Cpx + Sph (c Cd) + Pt + PtS (c Fe)	Qz + Ksp + Cpx + Sph + Sph (c Cd) + Pt + PtS (c Fe)	
T(низ) = 680 °C; T(верх) = 650 °C; P = 5 кбар; перепад T = 30 °C; 14 сут (Au-ампула)									
7387	226 мг Qz (ст.т/уд)	180 мг Qz (ам.) + 200 мг Ab	260 мг В-ВТП + 143 мг sm-TM-1 + 44 мг Gln-K + 72 мг Сру-ZH + 71 мг Sph-D + 44 мг РТ + 14 мг AsPy + 24 мг реакт. CdS + 10 мг реакт. HgS + 10 мг Bi ₂ O ₃ + 27 мг Au	120 мг NH ₄ Cl + 50 мг NaCl + 90 мг Na ₂ CO ₃ + 100 мкл 20% NaOH + 20 мг С + 20 мг реакт. S	3.88	Qz + Ab + Pl + Cpx + Py + Pyr(Ni, Cu) + Sph (Mn, Fe, Cd) + Gln (Zn, As, Au, Bi) + Cpy (As) + Au + арм. [As ₂ S ₃ + Au; AsS (Pb); Au (As, Hg); Gln (Cd); Sph]	Qz + Ab + Pl + Cpx + sphen + Pyr (Ni, Cu) + Sph (Mn, Fe, Cd) + Gln1 + Gln2 (As, Bi) + Gln3 (Cu, As, Au) + Au1 + Au2 (As)	Qz + Ab + Pyr(Ni, Cu) + Gln (±Cu ± Zn ± As ± Cd ± Au ± Bi) + Sph (±Mn + Fe ± Cu + Cd)	
7388	213 мг Qz (ст.т/уд) + 50 ам. SiO ₂	180 мг Qz (ам.) + 200 мг Ort	260 мг В-ВТП + 143 мг sm-TM-1 + 44 мг Gln-K + 72 мг Сру-ZH + 71 мг Sph-D + 44 мг РТ + 14 мг AsPy + 24 мг реакт. CdS + 10 мг реакт. HgS + 10 мг Bi ₂ O ₃	120 мг NH ₄ Cl + 50 мг KCl + 100 мг K ₂ CO ₃ + 100 мкл 1М KOH + 20 мг С + 20 мг реакт. S	3.12	Qz + Ksp + Bt + Py + Pyr(Ni,Cu) + Sph(Fe,Cd) + Gln (± Fe ± Cu ± As ± Au ± Bi) + Au (включения в Gln)	Qz + Ksp + Pl + Amf(?) + Pyr (Ni,cCu) + Gln (± Fe ± Zn ± Cu ± As ± Au ± Bi) + Sph (Fe, Cd) + Au	Qz + Ksp + Cpx + Pyr (Ni, Cu) + Gln (±Cd, Bi) + Sph (Fe, Cd)	

Примечание. Усл. обозн. исходных веществ и сокращения: В-ВТП — базальт Восточно-Тихоокеанского подъятия (стекло); sm TM — сульфидное вещество «черного курильщика» TM-1 (Sph + Ru + Gln + PbSO₄ + сульфохлориды Fe, Zn, Cu, Ag, Pb); sm3894 — образец руды «черного курильщика» 3894-9-2 (Sph с Cu, Fe + Сру с Zn); С — графит; РТ — руда Талнахского месторождения; Ort — ортоклаз; Sph-D — сфалерит, месторождение Доватка; Сру-ZH — халькопирит, Зун-Холбинское месторождение; Gln-K — галенит, месторождение Кабулак; Ру — пирит; AsPy — арсенопирит; буф. см. — буферная смесь, реакт. — реактив, ст.т/уд. — столбик термоударенный, ам. — аморфный.

Усл. обозн. продуктов опытов: oxides — оксиды с SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, S, Cl, Zn, Pb; Chl — хлорит; Amf — амфибол; Ep — эпидот; Pl — плагиоклаз; Mt — магнетит; Py — пирит; Sph — сфалерит; Pyr — пирротин; Gln — галенит; Spr — сперрилит; Cpx — клинопироксен; Fsp — полевые шпаты. Оп. 7387 — арм. — золотая арматура для термоударенного Qz, на арматуре наросты кристаллов: As₂S₃ + Au; AsS(Pb); Au (As, Hg); Gln(Cd); Sph.

* Соотношение навеска/флюид.

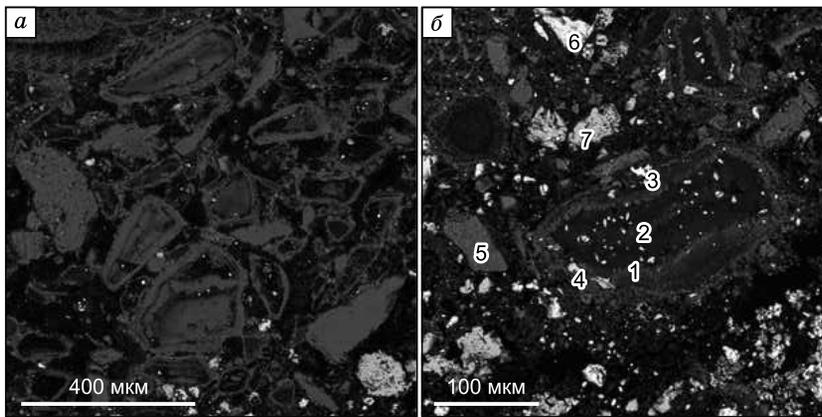


Рис. 2. Новообразованные минеральные агрегаты:

a — оп. 7301 (система $H_2O-NaCl$), частично раскристаллизованный агрегат, состоящий из клинопироксена, амфибола и плагиоклаза (альбита) с многочисленными включениями рудных минералов (белое); *б* — оп. 7303 (система $H_2O-NaCNS-NaCl$), новообразованный минеральный агрегат насыщен включениями рудных минералов. 1—7 — новообразованные ми-

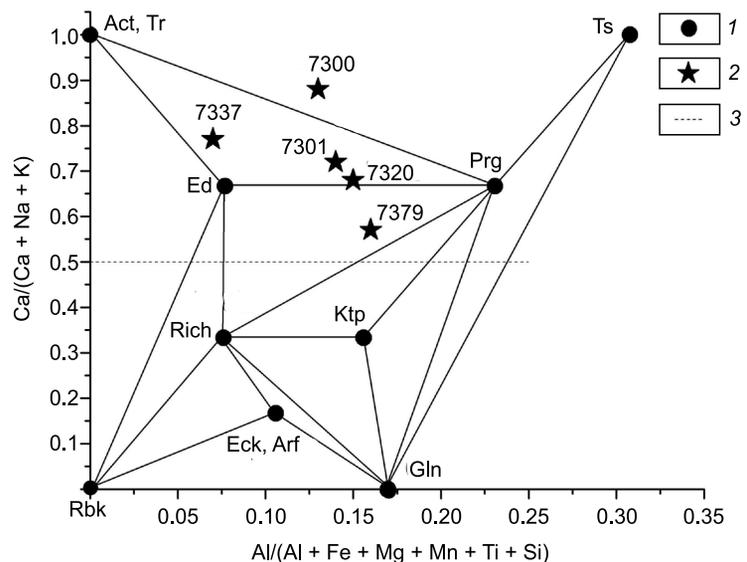
нералы: 1, 2 — частично раскристаллизованная смесь пироксен-амфиболового агрегата, 3 — самородное золото, 4, 7 — пирротин, 5 — пироксен, 6 — сфалерит.

олигоклаз, андезин) с небольшим количеством амфибола. Таким образом, в результате экспериментов первого этапа была показана принципиальная возможность переноса и переотложения рудообразующих компонентов (Pb, Zn, Cu, Au) водно-солевыми флюидами сравнительно невысокой концентрации в эндогенных условиях, а также выявлена зависимость состава минеральных ассоциаций от состава водно-солевых систем, участвующих в процессах минералогенеза.

Эксперименты по моделированию переноса вещества при градиенте температуры в сложных растворах повышенной концентрации. Термоградиентные опыты по переносу сульфидного материала в присутствии базальта проводили при температурах от 620 до 680 °C при градиенте 30—40 °C и давлении от 4 до 5 кбар (см. таблицу) [Котельников и др., 2022a; Kotelnikov et al., 2022; Дамдинов и др., 2022]. Вначале опыты проводили во флюиде, состоящем из хлоридов натрия, калия и аммония, подщелоченным добавлением гидроксидов натрия и калия (оп. 7336 и 7337). Общая соленость растворов составляла около 30 мас. %. Опыты показали активный перенос вещества в верхнюю часть ампулы. В опыте с K-спецификой флюида транспорт вещества протекал примерно в два раза интенсивнее (по сравнению с флюидом Na-специфики). Это показано сравнением массы перенесенного вещества. За 14 сут при указанных выше параметрах в опытах с K-спецификой в верхнюю часть переносится приблизительно до 50 % исходной шихты. Интересным фактом является образование в верхней части ампул сростков сульфидных и силикатных минералов, что свидетельствует об их совместном транспорте солевым флюидом (см. таблицу). В продуктах опытов с Na-раствором силикатные минералы представлены кварцем, клинопироксеном, амфиболом и полевыми шпатами. Состав клинопироксена отвечает авгиту с содержанием жадеитового минала 6—9 мол. %. Амфиболы соответствуют составам ряда актинолит—паргасит—эденит (рис. 3) [Перчук, Рябчиков, 1976]. В растворах с K-спецификой образуются клинопироксены с содержанием до 14 мол. % эгирина, что свидетельствует о повышении активности щелочных компонентов. Амфибола мало, полевой шпат представлен в основном ортоклазом с небольшим содержанием альбита (до 9 мол. %). Сульфидная фаза представлена сфалеритом, содержащим до 10—14 мол. % минала FeS. Кроме того, встречаются отдельные кристаллы гале-

Рис. 3. Составы амфиболов изученных образцов.

1 — составы миналов амфиболов; 2 — составы амфиболов изученных образцов; 3 — линия, отделяющая группу щелочных амфиболов от Ca-Na-K амфиболов. Act — актинолит, Arg — арфведсонит, Eck — экерманит, Ed — эденит, Gln — глаукофан, Ktp — катафорит, Prg — паргасит, Rbk — рибекит, Rich — рихтерит, Tr — тремолит, Ts — чермакит.



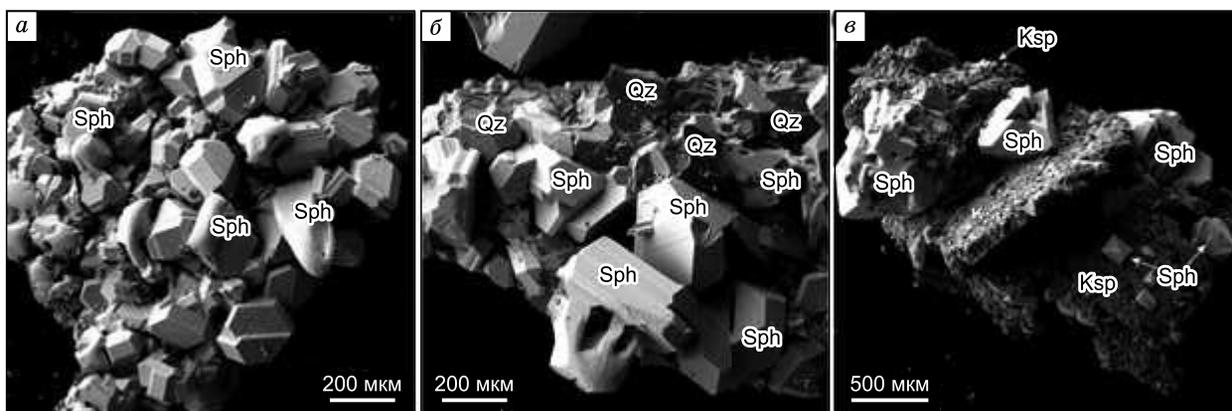


Рис. 4. Новообразованные минеральные агрегаты:

a — оп. 7369, сросток кристаллов сфалерита; *б* — оп. 7369, кристаллический агрегат кварца и сфалерита; *в* — оп. 7369, сросток кристаллов калиевого полевого шпата и сфалерита. Qz — кварц, Sph — сфалерит, Ksp — калиевый полевой шпат.

нита. Помимо силикатных и сульфидных фаз встречены отдельные зерна хлорапатита и карбонаты типа Mg- и Mn-содержащего анкерита.

Опыты 7368 и 7369 проводили при таких же термических параметрах, как и предыдущие, но при давлении 4 кбар. Состав раствора был изменен: вместо гидроксидов натрия и калия в опыты добавляли карбонаты: Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Транспорт вещества проходил достаточно интенсивно. В продуктах опыта наблюдали следующие силикатные фазы: кварц, полевые шпаты и клинопироксен. Амфибол отсутствовал. Клинопироксен был только в опыте с Na-флюидом. Он содержал порядка 5 мол. % жадеита, свыше 40 мол. % эгирина. Полевой шпат в оп. 7368 представлен железосодержащим альбитом. В опыте 7369 (K-специфика) клинопироксен отсутствует, силикатные минералы представлены чистым ортоклазом (мольная доля альбитовой компоненты около 0.02) и кварцем, а сульфидные — сфалеритом (рис. 4) и куперитом — PtS (с примесями Fe и Zn) (см. рис. 5, *a*). Очевидно, что куперит образован за счет рекристаллизации материала ампулы и взаимодействия с сульфидной серой. В опыте 7369 основная фаза — сфалерит, более железистый (~10 мол. % FeS), и отдельные кристаллы галенита с примесью цинка. Обнаружены также частицы халькопирита (кубанита) на поверхности сфалерита (см. рис. 5, *б*). Сульфиды в оп. 7368 (Na-флюид) — это сфалерит, содержащий 4 мол. % минала FeS, и куперит — PtS (с примесями Fe и Zn).

Следующая серия опытов (7378 и 7379) была направлена на изучение переноса пирита и халькопирита. Опыты проводили при температуре 620→580 °C и давлении 4.5 кбар. Использовали растворы хлоридов натрия, калия и аммония, карбонатов натрия и калия, с добавками растворов NaOH (KOH). Поскольку исходными материалами были сульфиды, содержащие много железа (пирит и халькопирит), опыты проводили в золотых ампулах — во избежание растворения двухвалентного железа в платиновой ампуле. Перенос вещества был менее интенсивный, чем в предыдущих термоградиентных опытах. Возможно, это связано с меньшей температурой и более низкой растворимостью пирита и халькопирита по сравнению со сфалеритом и галенитом. В опытах с Na-спецификой в продуктах встречены следующие силикатные минералы: кварц, альбит и клинопироксен (рис. 6, *a*). В альбите содержится до 0.8 мас. % ВаО. Сульфидные фазы представлены в верхней части ампулы пиритом, в средней части ампулы (в контейнере со смесью кварца и альбита) — пиритом, халькопиритом и галени-

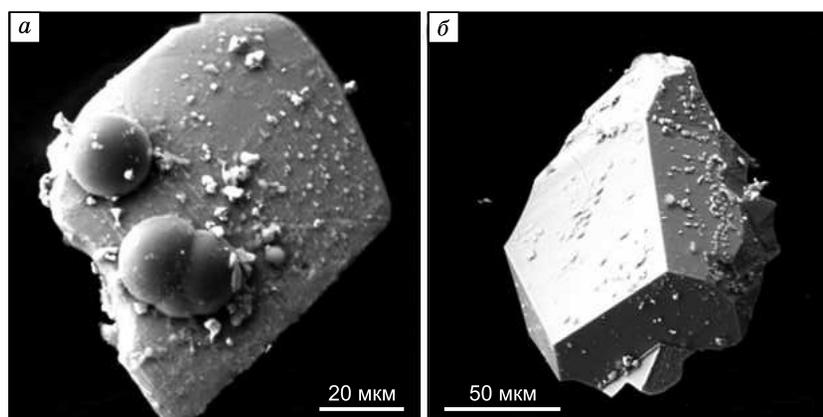


Рис. 5. Поверхностные минеральные фазы:

Оп. 7369. *a* — частицы куперита и каплевидные выделения кремнезема на поверхности сфалерита; *б* — частицы халькопирита (кубанита) на поверхности сфалерита.

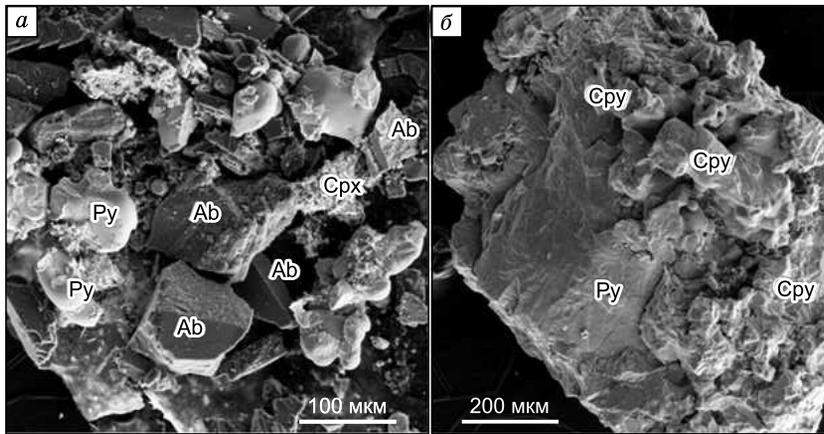


Рис. 6. Новообразованные минеральные агрегаты, оп. 7378:

a — сросток кристаллов альбита (Ab), клинопироксена (Cpx) и пирита (Py); *б* — сросток кристаллов пирита (Py) и халькопирита (Cpy).

том. В нижней части ампулы также присутствуют пирит и халькопирит (см. рис. 6, б).

Таким образом, можно сделать вывод о более высокой способности к переносу пирита по сравнению с халькопиритом.

В средней части ампулы в контейнере с силикатным веществом встречены отдельные кристаллы золота, содержащие небольшую примесь железа. В опыте 7379 (с К-спецификой раствора) наблюдался более интенсивный транспорт вещества. Силикатные минералы продуктов оп. 7379 следующие: кварц, клинопироксен, амфибол, полевые шпаты. Клинопироксен представляет собой авгит, с небольшим содержанием жадеитовой компоненты (до 2 мол. %) и высокой магнезиальностью (до $X_{Mg} = 0.933$). Амфибол из оп. 7379 на диаграмме составов (см. рис. 3) находится в поле эденит-рихтерит-паргасит, т. е. относится к щелочным. Полевые шпаты представлены альбитом и калиевым полевым шпатом. Калиевый полевой шпат содержит до 8.5 мол. % бариевого полевого шпата — цельзиана ($BaAl_2Si_2O_8$). Сульфидные минералы — пирит, пирротин с примесями никеля и меди, халькопирит с примесью никеля. Также встречаются отдельные частицы золота с примесями железа, меди и ртути.

Следующие две серии опытов: 7385 и 7386, а также 7387 и 7388 были проведены с целью изучения транспорта не только материала «черных курильщиков», но и других рудных минералов, содержащих такие элементы, как Ni, As, Cd, Hg, Bi. Загрузки опытов показаны в таблице. В опытах 7385, 7386 (соответственно с Na- и К-спецификой) в исходную навеску добавляли порошок никеля, а также реактивы CdS и HgS. Опыты проводили в платиновых ампулах. Конечными продуктами опытов были силикатные фазы (Qz + Fsp + Cpx), сульфиды и карбонаты (рис. 7).

Клинопироксен из оп. 7385 содержит до 7 мол. % жадеитовой компоненты, 12 мол. % эгиринового минала. Магнезиальность Cpx составляет $X_{Mg}^{Cpx} = 0.662$. Полевой шпат (оп. 7385) — чистый альбит. Сульфиды в оп. 7385 следующие: галенит (с примесью меди), сфалерит (с кадмием, до 16 мол. % CdS и железом), фаза состава Cu_2S с примесью Fe, миллерит (NiS) с примесью железа, куперит (PtS) с Ni. Также встречен карбонат, по составу схожий с анкеритом, содержащий, кроме железа, магний. Встречены также отдельные частицы платины — до 9 мас. % Fe. В опыте 7386 содержится до 6 мол. % эгиринового минала, характеризуется высокой магнезиальностью: $X_{Mg}^{Cpx} = 0.872$. Полевой шпат представлен почти чистым ортоклазом, $X_K^{Fsp} = 0.94$, сульфидные минералы — сфалеритом (с 31 мол. % CdS), куперитом, содержащим 1 мас. % Fe, и частицами металлической платины с содержанием железа до 15 мас. %. Нами

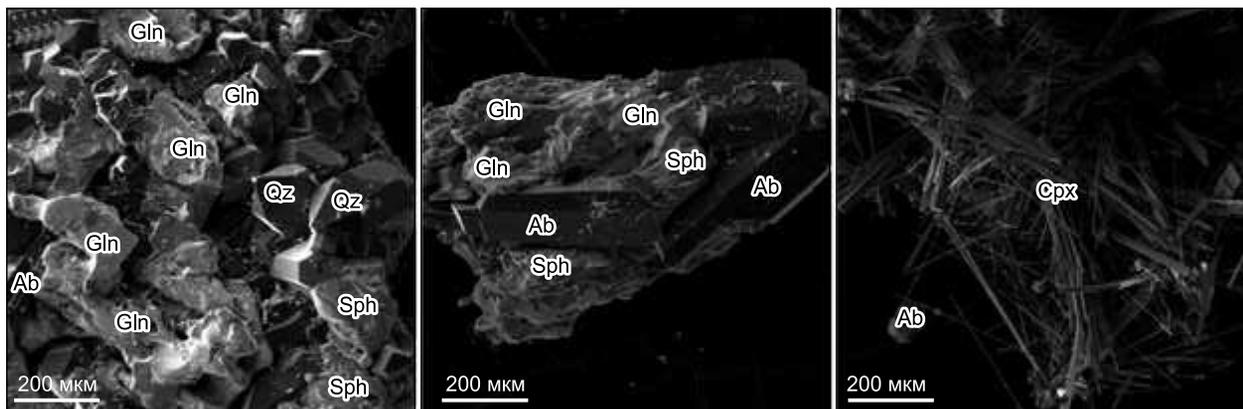
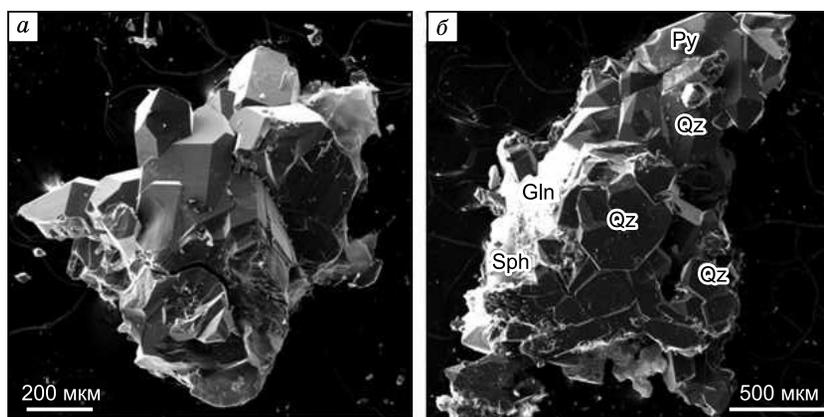


Рис. 7. Новообразованные кристаллы, оп. 7385.

Qz — кварц, Ab — альбит, Cpx — клинопироксен, Sph — сфалерит, Gln — галенит.

Рис. 8. Новообразованные минеральные агрегаты, оп. 7387.

a — друза кварца; *б* — сросток кристаллов кварца (Qz), сфалерита (Sph), пирита (Py) и галенита (Gln).



не найдено фаз, в которых присутствует ртуть. В исходной навеске (в целом) содержание ртути составляло 3 мас. % (около 29 мг). Возможно, ртуть образовала твердый раствор с платиной стеклок ампулы.

Опыты 7387 (Na-специфика) и 7388 (K-специфика) проводили при температуре 680→650 °С и давлении 5 кбар. Продолжительность опытов составляла 14 сут. Из-за большого количества Fe-, Ni-содержащих минералов в стартовой смеси (халькопирит, арсенопирит, пентландит) опыты проводили в золотых ампулах. Во всех опытах данной серии происходил интенсивный перенос вещества в верхнюю, более холодную зону ампулы. В опыте 7388 перенос более интенсивный. В продуктах оп. 7387 силикатное вещество представлено кварцем, альбитом и клинопироксеном (рис. 8, *a*).

Клинопироксен высокомагнезиальный, содержит небольшое количество эгирина. Сульфидные минералы (пирит, пирротин, сфалерит, халькопирит и галенит) образованы хорошо выраженными кристаллами, часто в сростках с силикатами (например, с кварцем, см. рис. 8, *б*). Пирротин и пирит содержат примеси меди, никеля. В составе халькопирита обнаружен мышьяк. Наиболее интенсивное изоморфное замещение встречено в сфалерите и галените. Сфалерит из продуктов оп. 7387 содержит до 2 мол. % алабандиновой (MnS) компоненты, до 17 мол. % FeS и 11 мол. % CdS. Галенит образует изометричные кристаллы. Содержит до 0.5 мас. % Cu и Zn, до 4.4 As, до 3.5 Au и 6.6 мас. % Bi. В верхней части ампулы на золотой арматуре обнаружены наросты различных минеральных видов (рис. 9): As₂S₃ (аурипигмент); As₄S₄ (реальгар?) + PbS (галенит); Au с примесью As, Hg. Следует отметить, что нами не обнаружены самостоятельные минералы кадмия, ртути и висмута. Все эти элементы входят в минеральные фазы в виде твердых растворов.

Опыт 7388 (K-специфика) показал практически 60 %-й перенос вещества в верхнюю часть ампулы, примерно в полтора—два раза больше по сравнению с оп. 7387. Силикаты в продуктах опытов представлены полевыми шпатами, кварцем и клинопироксеном, Srх — магнезиальным авгитом с довольно большим количеством щелочного минала — эгирина (до 20 мол. %).



Присутствует также жадеит — около 10 мол. %. Полевые шпаты представлены ортоклазом, содержащим до 9 мол. % цельзиановой компоненты и плагиоклазом, содержащим 77 мол. % анортитового минала. В сульфидном веществе присутствуют пириты, пирротин, сфалерит и галенит. Пирротин содержит примеси Ni (до 1.4 мас. %) и Cu (до 1.1 мас. %). В сфалерите есть железо (9.4 мас. %), кадмий (до 12.6 мас. %). В галените присутствуют Fe (до 0.4 мас. %), Cu (2.4 мас. %), Zn (0.2 мас. %), As (3.2 мас. %), Au (до 4.6 мас. %), Bi (8.4 мас. %).

Рис. 9. Новообразованные фазы на золотой арматуре верха ампулы (оп. 7387).

1 — As₂S₃ (аурипигмент); 2, 3 — As₄S₄ (реальгар?) + PbS (галенит).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав новообразованных минеральных фаз. Синтезированные в ходе опытов минеральные фазы подразделяются на силикатные и сульфидные. Силикатные — это амфиболы, клинопироксены, полевые шпаты и кварц. В опытах 7300—7305, проведенных при более низкой температуре (500 °С и $P = 5$ кбар) в растворах сравнительно невысокой концентрации (<20 мас. %) образуются эпидот и хлорит. При более высоких температурах хлорит и эпидот, по-видимому, нестабильны, в результате чего в продуктах относительно высокотемпературных экспериментов эти минералы отсутствуют. Силикатная часть загрузки для большинства опытов состояла из порошка базальта ВТП, кроме того, в среднюю часть и верх ампулы загружали смесь $F_{sp} + Qz$, порошок SiO_2 и отдельные кристаллы кварца для синтеза флюидных включений (см. рис. 1, б). Следует отметить, что подвешенные блоки кварца полностью растворялись и кремнезем транспортировался в верхнюю часть ампулы. Поскольку в ампуле вследствие температурного градиента осуществлялась циркуляция флюида, то растворенное вещество в какой-то мере осаждалось во всех частях ампулы, даже в нагретой нижней части (см. таблицу). Поэтому кварц, как правило, встречался и в нижней донной зоне ампулы. Составы минералов твердых растворов, таких как F_{sp} , Amf , Srx , за счет движения раствора выравнивались. В то же время рост кристаллов осуществлялся в верхней, более холодной зоне ампулы. В таких минералах, как карбонаты (оп. 7378) и полевые шпаты (опыты 7378, 7379, 7385, 7388), определено изоморфное вхождение бария. В исходную шихту бариевые минералы не добавлялись. Скорее всего, источником бария служили базальты ВТП. В опыте 7385 мы получили натрий-бариевый полевой шпат с содержанием бария $X_{Ba}^{F_{sp}} = 0.31$. Синтез и катионообменные равновесия Na, Ba-полевых шпатов изучены в работах [Котельников и др., 1990; Lagache, Catel, 1993]. Было показано существование структурного перехода $C1$ (триклинный тип) $\rightarrow c2/m$ (моноклинный) при $X_{Ba}^{F_{sp}} = 0.22$. В работах [Viswanathan, Harneit, 1989; Lagache, Catel, 1992] в опытах при 750 °С и давлении 2.5 кбар была определена область распада твердого раствора при значениях $X_{Ba}^{F_{sp}} = 0.05—0.45$. Однако в работе [Котельников и др., 1990], где опыты проводили при 800 °С и давлении 2 кбар, данная область распада не была обнаружена, что свидетельствовало о замыкании сольвуса при температуре ~ 775 °С. В настоящем исследовании мы синтезировали Na, Ba-полевой шпат состава $X_{Ba}^{F_{sp}} = 0.31$. В этом же опыте присутствует практически чистый альбит. Возможно, что сосуществование альбита и Na, Ba-полевого шпата в наших опытах, где кристаллизация происходила в верхней части ампулы при 650 °С, свидетельствует о наличии области распада с границами $X_{Ba}^{F_{sp}} = 0—0.31$, что достаточно хорошо соответствует данным работы [Viswanathan, Harneit, 1989]. В ряде опытов мы встречали синтезированные K, Ba-полевые шпаты с разным содержанием бария (до 9 мол.% бариевого целезиана). Калий и бариевый полевые шпаты образуют непрерывные твердые растворы одного структурного типа $c2/m$, по крайней мере, при температуре выше 450 °С [Котельников, 1995].

Составы амфиболов из наших опытов (7300, 7301, 7320, 7337) находятся в поле составов тремолит—паргасит—эденит, и только амфибол из оп. 7379 более щелочной и соответствует полю паргасит—эденит—рихтерит на диаграмме составов амфиболов (см. рис. 3 из книги [Перчук, Рябчиков, 1976]). В опытах 7385, 7386, 7387, 7388 амфибол отсутствует.

Мы рассчитали состав клинопироксена, отвечающий составу базальта ВТП при кристаллизации расплава этого базальта при 5 кбар и в условиях насыщения водой по программе «Петролог-3» [Danyushevsky, Plechov, 2011]. Получен следующий состав клинопироксена (мас. %): SiO_2 — 49.51; Al_2O_3 — 6.02; FeO — 11.76; MgO — 10.92; CaO — 21.83. Формула в пересчете на 6 атомов (O): $(Ca_{0.89}Mg_{0.62}Fe_{0.37}Al_{0.13})_{2.01}(Al_{0.14}Si_{1.86})_{2.00}O_6$; $X_{Mg}^{Cpx} = 0.62$. Повышенная глиноземистость клинопироксена связана с вхождением молекулы Чермака и типична для клинопироксенов из габброидных типов пород [Колесник, 1971]. Средний состав синтезированных клинопироксенов в опытах 7300 — 7337 характеризуется высоким содержанием глинозема — до 10 мас. % (оп. 7301, 7320 и 7321). С повышением активности щелочей (добавление солей карбонатов натрия и калия или добавок гидроксидов щелочных металлов) содержание глинозема в Srx снижается до ~ 3.9 мас. %. В то же время магнезиальность клинопироксенов увеличивается до $X_{Mg}^{Cpx} = 0.75$. Содержание эгиринового минала также увеличивается от 0 до 10 мол. %.

Синтезированные сульфидные минералы в опытах с повышенной щелочностью исходного раствора также, как правило, представляют собой твердые растворы. Такие минералы, как пирит, пирротин и халькопирит, содержат следующие элементы (мас. %): пирит — Mn до 0.3; Ni до 0.7; Cu 1.3; пирротин Ni до 3.7; Cu 3.5. В халькопирите найден мышьяк — до 2.4 мас. %. В сфалерит входит Fe^{2+} — до 11 мас. % и Cd — до 31 мас. %. Вхождение кадмия меняет структуру кубического сфалерита на гексагональную гринокита. В синтетических галенитах содержатся (мас. %): Fe^{2+} в среднем 0.8; Cu до 2.4; Zn до 0.7; As до 4.3; Au до 4.5; Bi до 8.4. В природных галенитах содержание золота не превышает 200 г/т [Моисеенко, 1965; Моисеенко, Кузнецова, 2010]. В работе Н.В. Смагунова [2007] проведено экспериментальное изучение вхождения золота в галенит, максимальное содержание Au ~ 350 г/т. В наших

опытах в галените присутствуют в значительных количествах висмут и мышьяк, поэтому мы имеем дело с системой Pb—Bi—Au—S—As, в которой и осуществляется подобный тип изоморфных замещений. Следует отметить, что транспорт золота начал осуществляться при введении в стартовую смесь арсенопирита. Об активации мышьяком переноса золота указано в работе [Ахмеджанова и др., 1988], в которой изучена растворимость и рекристаллизация золота в присутствии соединений мышьяка. В работе [Некрасов, 1991] на основе подробного анализа данных по золоторудным месторождениям, минералогии и геохимии золота также указано на корреляцию процессов концентрации и отложения золота с присутствием мышьяк-содержащих фаз. В опыте 7387 на золотой арматуре подвески в верхней части ампулы (см. рис. 9) обнаружены соединения следующих составов: 1) золото с мышьяком и ртутью, приблизительная формула $\text{Au}_{0.75}\text{As}_{0.18}\text{Hg}_{0.07}$; 2) золото с мышьяком и серой, $\text{As}_{1.3}\text{Au}_{0.2}\text{S}_{1.5}$, 3) арсеносульфид свинца: $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5$, 4) реалгар (?). Эти фазы требуют отдельного изучения.

В целом можно отметить сильное метасоматическое воздействие «активных» флюидов P-Q типа на составы минералов.

Расчетные по программе «Петролог» составы фаз при кристаллизации базальта ВТП следующие: плагиоклаз (An_{39}) и Cr_x с магнезиальностью $X_{\text{Mg}}^{\text{Cr}_x} = 0.62$. Их можно считать за исходные, образующиеся в первые сутки опытов из базальтовых стекол данного состава. После обработки щелочными растворами, содержащими кремнезем и карбонат натрия (калия), плагиоклаз терял Ca и переходил в альбит (или ортоклаз):



Таким образом осуществляется реакция альбитизации основных плагиоклазов. В работе [Orville, 1972] было показано, что обменные равновесия плагиоклаз—раствор могут протекать в сторону повышения основности плагиоклаза, обратная реакция в растворах хлоридов кальция и натрия протекает исключительно медленно. Мы показали, что в щелочных карбонатных растворах с относительно высоким содержанием кремнезема данная реакция полностью осуществляется за 14 сут при температуре $680 \rightarrow 650$ °С. Клинопироксен при обработке щелочными карбонатными растворами в присутствии растворенного кремнезема становится более магнезиальным. При этом часть Fe^{2+} может выноситься из клинопироксена и входить в состав карбоната кальция, образуя анкерит. Также частично железо переходит в форму Fe^{3+} и вместе с натрием входит в структуру клинопироксена в виде эгириновой минала. Таким образом, мы смоделировали процессы альбитизации плагиоклазов и изменения составов клинопироксенов в сторону повышения магнезиальности и увеличения щелочности клинопироксена. При этом образуются карбонаты кальция, магния, железа. В природных условиях мы часто наблюдаем явления альбитизации пород различного состава: вулканитов, габброидов, гранитов. То есть под воздействием щелочных гидротермальных растворов осуществляется метасоматическое преобразование пород. Часто щелочные растворы являются рудоносными. Поэтому процессы альбитизации могут служить одним из признаков концентрирования рудного вещества. Задачи математического (термодинамического) моделирования щелочных рудонесущих растворов осложняются следующими факторами: 1) относительно высокой (> 20 мас. %) концентрацией солей в растворе; 2) высокими содержаниями силикатного вещества; 3) малой изученностью комплексных соединений в подобных высокотемпературных флюидах; 4) сложным и меняющимся в ходе реакций фазовым составом гидротермальных растворов. В подобной ситуации на первое место выдвигаются методы экспериментальных исследований и полуквантитативные оценочные модели.

Факторы, влияющие на миграцию рудных компонентов в эндогенных флюидах. Нашими опытами показан возможный механизм транспорта рудного вещества за счет солевого гидротермального флюида системы $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl} \pm \text{Na}_2\text{CO}_3 \pm \text{K}_2\text{CO}_3 \pm \text{NaOH} \pm \text{KOH}$. Подобный состав флюида был обнаружен при изучении составов газово-жидких включений из минералов золоторудных месторождений [Моисеенко, Сахно, 1982; Ботряков и др., 1990]. Фактически основа солевого состава — хлориды натрия, калия и аммония. Роль азота в глубинных процессах показана в работе [Стрехлетов, Шведенков, 1991]. Кроме того, в эндогенном флюиде присутствует углекислота, часто в виде отдельной фазы. Обширные области несмесимости водно-солевого флюида с углекислотой экспериментально получены в работе [Котельников, Котельникова, 1990]. Наличие карбонат- и гидрокарбонат-анионов в составе флюидных включений свидетельствует о присутствии в составе флюида карбонатов щелочных металлов. Водно-солевые системы при высоких параметрах ($T > 400$ °С и $P > 3$ кбар) растворяют достаточно большое количество силикатного материала (до 1—3 мас. % SiO_2). В присутствии карбонатов щелочных металлов растворимость кремнезема еще более увеличивается. Такие растворы по своим свойствам являются растворами II или P-Q типа, характеризующимися наличием жидкостной несмесимости в надкритической области [Равич, 1974; Валяшко, 1990]. За счет гидролиза компонентов растворов в присутствии фазового расслоения кислотные компоненты будут обогащать менее плотную (менее концентрированную) фазу, а щелочи — более плотную. При движении в пористой среде кислотная фаза

опережает щелочную. Д.С. Коржинский [1973] связывал перенос рудного вещества именно с щелочной фазой гидротермального флюида. Расслоение растворов первого типа может осуществляться на паровую и жидкую фазы. Геохимические аспекты подобного типа несмесимости и связь с процессами рудогенеза подробно рассмотрены в работе Н.С. Жатнуева [1998]. Мы же можем констатировать наличие обширных полей несмесимости гидротермальных флюидов в *PTX*-пространстве. Образование фаз флюида с щелочной спецификой определяется кислотно-основным взаимодействием.

Для переноса вещества глубинными флюидами важным фактором является также их соленость. На основе анализа экспериментальных данных в работах [Маракушев и др., 1983; Граменицкий и др. 2005] была показана зависимость содержания рудного вещества в гидротермальных растворах от концентрации солей. Анализ данных по составам изученных нами флюидных включений в полиметаллических и колчеданных [Дамдинов и др., 2019] рудах показали достаточно высокую концентрацию флюидов на ранних этапах рудообразования. Еще одним важным фактором является величина давления при транспорте рудного вещества. Как уже было сказано выше, все гидротермальные системы, в которых осуществляется перенос вещества, относятся к системам *P-Q* типа. Для этих систем существует зависимость кривой насыщения от давления, с ростом давления растворимость солей увеличивается. Поэтому относительно высокие давления (> 3 кбар) положительно влияют на массу переносимого растворами вещества. В то же время экспериментальные данные [Hemley et al., 1992] показали, что растворимость полиметаллов (Fe, Pb, Zn, Cu) в хлоридных растворах снижается с увеличением давления. Водно-хлоридные системы относятся к растворам первого типа и в отличие от систем второго (*P-Q*) типа не имеют аномальной растворимости при повышенных *PT*-параметрах, что и показали вышеуказанные экспериментальные данные.

Перенос вещества в градиентных условиях гидротермальных систем широко используется при выращивании кристаллов различных химических типов (сульфиды, оксиды, силикаты). Были сформулированы следующие критерии и требования к транспортирующему веществу растворам [Демьянец, Лобачев, 1970]: 1) необходимость конгруэнтного растворения и транспорта конкретного минерала; 2) достаточно резкое изменение растворимости при изменении *TP*-параметров; 3) высокая величина растворимости минерала. Таким образом, главной особенностью транспорта минералов является конгруэнтное их растворение, перенос и кристаллизация. Таким критериям отвечают щелочные растворы, которые образуют легкорастворимые подвижные комплексы для переноса вещества. Использование кислых растворов, как правило, приводит к инконгруэнтному растворению вещества. Инконгруэнтный транспорт отдельных компонентов минералов требует весьма специфических химических условий в месте отложения рудного вещества. Поэтому выращивание кристаллов чаще всего и наиболее результативно выполняли в щелочных растворах [Мельников и др., 1970]. В работах [Котельников и др., 1976; Ефремова и др., 1976] приведены теоретические и экспериментальные данные по переносу вещества сульфидов (CdS, HgS, PbS) в щелочных гидротермальных растворах. Важным фактором является высокое (~ 3 кбар) давление опытов: экспериментально показано положительное влияние увеличения давления на рост кристаллов литиевых силикатов [Кузнецов и др., 1970].

Исходя из наших экспериментальных данных можно сделать вывод, что водно-солевые системы ($H_2O + NaCl + KCl + NH_4Cl \pm Na_2CO_3 \pm K_2CO_3 \pm NaOH \pm KOH$) могут эффективно осуществлять одновременный перенос и отложение различных минеральных видов: силикатов (Cpx, Amf, Fsp, Qz), сульфидов (Sph, Py, Cpy, Pyg, Gln, PtS) и оксидов (Mt) при давлении ~ 4 кбар и температуре 580–680 °C в гидротермальных растворах щелочной спецификации. А.Р. Котельников с соавторами [2022б] показали возможность транспорта тантало-ниобатов щелочными растворами указанной системы с добавками фторидов натрия и калия при условиях гидротермального транспорта вещества в земной коре ($T \sim 650$ °C, $P = 3.5$ кбар). В работах [Ахмеджанова и др., 1988; Некрасов, 1991] показано значение присутствия соединений мышьяка для повышения растворимости и переноса золота. Мы получили аналогичный эффект, введя в исходную навеску добавки арсенопирита (оп. 7387, 7388). В этих опытах отмечено резкое увеличение растворимости золота и переноса в верхнюю часть ампулы (см. таблицу, рис. 9).

Таким образом, можно сделать вывод о возможности совместного переноса силикатного и сульфидного вещества в гидротермальных условиях. Это объясняет сингенетичность рудных и силикатных минералов на полиметаллических и золото-сульфидно-кварцевых месторождениях.

Приложение к природным объектам. Проведенные эксперименты показали возможность совместного переноса и перетотложения компонентов сульфидных руд и силикатного вещества в составе водно-солевых флюидов при повышенных *PT*-параметрах. Такие параметры в природных условиях могут возникать в зонах дислокационного метаморфизма (сдвиги, надвиги и др.), имеющих достаточно широкое распространение в складчатых поясах.

Ранее проведенные исследования руд крупнейшего в Восточном Саяне Зун-Холбинского золото-сульфидно-кварцевого месторождения показали, что рудоотложение происходило из флюидов метаморфогенной природы, что согласуется с моделью происхождения рудоносных флюидов за счет мета-

морфической деволатилизации [Damdinov et al., 2022]. Главные элементы-спутники золота в рудах месторождения — Fe, Zn, Pb, Cu (\pm As), т. е. элементы, характерные для сульфидных полиметаллических руд. Фрагменты метаморфизованных сульфидных руд присутствуют в рудном поле месторождения. Эти фрагменты аналогичны пирротиновым телам Ольгинской золоторудной зоны Восточного Саяна и представляют собой реликты сульфидных отложений неопротерозойских «черных курильщиков» [Дамдинов и др., 2019]. При этом на Зун-Холбинском месторождении повсеместно фиксируются признаки метасоматического происхождения золото-сульфидно-кварцевых руд, где однотипные рудные ассоциации развиваются по исходным породам разного состава (известняки, гранитоиды, гнейсы, сланцы). Следовательно, рудообразующие элементы привносились в составе водных флюидов, при этом одновременно с рудными элементами мигрировала и силикатная фаза, кристаллизующаяся в виде кварца. Структура рудного поля Зун-Холбинского месторождения отвечает сдвиговой зоне с транспрессионным дуплексом. По данным [Gongalves et al., 2016], в глубинных частях сдвиговых зон могут возникать моделируемые *PT*-параметры (температуры выше 500 °С, давления до 8 кбар), при которых происходит отделение водно-солевых флюидов и мобилизация рудных компонентов. Таким образом, экспериментально подтверждена возможность формирования Зун-Холбинского золото-сульфидно-кварцевого месторождения за счет флюидной миграции и метасоматического переотложения рудообразующих компонентов первичных сульфидных тел. Вероятно, схожие механизмы рудообразования могли быть реализованы в других орогенных золото-сульфидно-кварцевых месторождениях.

Совместная миграция силикатного и рудного вещества фиксируется и в продуктах перекристаллизации колчеданно-полиметаллических руд Озерного Pb-Zn месторождения. Озерное полиметаллическое месторождение является одним из крупнейших месторождений России и сложено пластовыми телами слоисто-полосчатых и брекчиевых сульфидных руд [Викентьев и др., 2023]. Многочисленные кварцевые жилы и прожилки, секущие первичные слоисто-полосчатые руды, содержат значительные количества сульфидных минералов — сфалерита, галенита, пирита и халькопирита, вплоть до появления сульфидных прожилков с небольшим количеством кварца. Исследования флюидных включений в кварце из этих жил и прожилков показали высокотемпературные условия минералообразования и высокую концентрацию солевых компонентов во флюидах, что согласуется с нашими экспериментальными данными. Следы дислокационного метаморфизма первичных слоисто-полосчатых и брекчиевых руд Озерного месторождения отмечаются и в их текстурно-структурных особенностях [Викентьев и др., 2023]. Следует отметить, что перекристаллизованные руды в Озерном месторождении имеют достаточно широкое распространение, при этом руды этого типа наиболее качественные и пригодные для добычи, вследствие укрупнения размерности главных полезных минералов — галенита и сфалерита. Таким образом, продукты моделируемых нашими экспериментами процессов в рудах Озерного месторождения наблюдаются визуально, что доказывает реальность их существования в природных условиях.

Изучение ФВ в полиметаллических месторождениях типа долины Миссисипи (MVT) показало, что включения содержат высококонцентрированные рассолы, но имеют низкие температуры гомогенизации, чаще всего не более 200 °С [Leach et al., 2005]. Эти данные в совокупности с геологическими и изотопными исследованиями позволили предложить, что руды таких месторождений образуются за счет привноса Pb и Zn рассолами эвапоритов. Такой механизм обоснован как ранее проведенными, так и нашими экспериментальными данными о возможности миграции рудных компонентов в составе высококонцентрированных водных флюидов в широком диапазоне *PT*-параметров.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментальные исследования показали возможность совместной миграции компонентов сульфидных руд и силикатного вещества в составе водно-солевых флюидов, что объясняет часто наблюдаемую сингенетичность силикатных и рудных минералов на золоторудных и полиметаллических месторождениях.

2. Водно-солевые системы в моделируемых параметрах отвечают растворам второго (P-Q) типа, характеризующимся наличием жидкостной несмесимости и аномальной растворимостью солевых компонентов в надкритической области.

3. Выявлена зависимость новообразованных минеральных парагенезисов от состава флюидной фазы, участвующей в миграции рудообразующих компонентов.

4. Рассмотрено влияние разных факторов на миграцию рудных элементов в эндогенных флюидах при повышенных *PT*-параметрах, к которым относится кислотность-щелочность растворов, наличие или отсутствие ряда компонентов — азотистых, мышьяковистых и др. соединений, *PT*-параметры среды.

5. Моделируемые процессы обосновывают возможность формирования орогенных золото-сульфидно-кварцевых месторождений за счет флюидной миграции и метасоматического переотложения рудообразующих компонентов первичных сульфидных тел, на примере крупнейшего в Восточном Саяне Зун-Холбинского золоторудного месторождения.

6. Совместная миграция силикатного и рудного вещества фиксируется в продуктах перекристаллизации колчеданно-полиметаллических руд Озерного Pb-Zn месторождения.

Авторы выражают благодарность д.г.-м.н. И.В. Викентьеву за предоставленные образцы.

Экспериментальные исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект ГИН СО РАН №АААА-А21-121011390003-9 и ИЭМ РАН FMUF-2022-0003, рег. №1021051201959-6-1.5.6;1.5.4;1.5.2); электронно-микроскопические, термобаро-геохимические исследования и интерпретация результатов выполнены при поддержке РФФ (грант № 22-17-00106). В аналитических исследованиях использовалось оборудование ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ).

ЛИТЕРАТУРА

Акинфиев Н.Н., Тагиров Б.Р. Цинк в гидротермальных системах: термодинамическое описание гидроксохлоридных и гидросульфидных комплексов // *Геохимия*, 2014, № 3, с. 214—232.

Ахмеджанова Г.М., Некрасов И.Я., Тихомирова В.И. Растворимость золота в сульфидно-мышьяковых растворах при 200—300 °С // *Докл. АН СССР*, 1988, т. 300, № 6, с. 195—198.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Бахарев А.Г. Состав и происхождение флюидов в гидротермальной системе Неждановского золоторудного месторождения (Саха-Якутия, Россия) // *Геология рудных месторождений*, 2007, т. 49, № 2, с. 99—145.

Ботряков Г.В., Зайкин И.Д., Кирасирова В.И., Конюшок А.А., Кошков Ю.В., Маляшин Н.Е., Моисеенко В.Г., Неронский Г.И., Пантаев В.Д., Припутнев Ю.Н., Сорокин А.П., Туговик Г.И. Минералого-геохимические проблемы рудоносности восточной окраины Азии. М., Наука, 1990, 1119 с.

Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., Наука, 1990, 270 с.

Викентьев И.В., Дамдинов Б.Б., Минина О.Р., Спирина А.В., Дамдинова Л.Б. Классификация процессов полиметаллического рудообразования и переходный VMS-SEDEX-MV-тип — пример гигантского Озерного месторождения в Забайкалье, Россия // *Геология рудных месторождений*, 2023, т. 65, № 3, с. 201—236.

Голубева Э.Д. Эволюция магматизма Тихого океана. Владивосток, Дальнаука, 2009, 140 с.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М., ГЕОС, 2005, 188 с.

Дамдинов Б.Б. Минеральные типы месторождений золота и закономерности их размещения в юго-восточной части Восточного Саяна // *Геология рудных месторождений*, 2019, т. 61, № 2, с. 23—38.

Дамдинов Б.Б., Дамдинова Л.Б. Зун-Оспинское золоторудное месторождение (Восточный Саян): особенности геологического строения, состав руд и генезис // *Геология рудных месторождений*, 2018, т. 60, № 3, с. 274—300.

Дамдинов Б.Б., Дамдинова Л.Б., Жмодик С.М., Миронов А.Г. Состав и условия формирования золотоносных пирротиновых руд Восточного Саяна (на примере рудопроявления Ольгинское) // *Геология и геофизика*, 2019, т. 60 (5), с. 666—687.

Дамдинов Б.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Дамдинова Л.Б., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М., Шаповалов Ю. Б. Экспериментальные исследования транспорта компонентов сульфидных руд в присутствии флюидной фазы при повышенных *PT*-параметрах // *ДАН*, 2022, т. 507, № 2, с. 51—58.

Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Некоторые вопросы гидротермальной кристаллизации // *Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях*. М., Наука, 1970, с. 7—28.

Ефремова Е.П., Кузнецов В.А., Котельников А.Р. Кристаллизация киновари в гидросульфидных растворах // *Кристаллография*, 1976, т. 21, вып. 3, с. 583—586.

Жатнуев Н.С. Паровые зоны в гидротермальных системах: геохимические и динамические аспекты формирования: Автореф. дис.... д.г.-м.н., Улан-Удэ, 1998, 40 с.

Колесник Ю.Н. Составы кальциевых пироксенов в гипербазитах и связанных с ними постмагматических образованиях // *Геология и геофизика*, 1971 (10), с. 25—37.

Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., Наука, 1973, 288 с.

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М., Наука, 1982, 103 с.

Котельников А.Р. Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах: Автореф. дис.... д.г.-м.н., М., 1995, 40 с.

Котельников А.Р., Котельникова З.А. Экспериментальное изучение фазового состава системы H₂O—CO₂—NaCl методом синтетических включений в кварце // *Геохимия*, 1990, № 4, с. 526—537.

- Котельников А.Р., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н.** Устойчивость и кристаллизация CdS, PbS в щелочных высокотемпературных растворах // Изв. АН СССР, 1976, т. 12, № 6, с. 986—989.
- Котельников А.Р., Романенко И.М., Котельникова З.А.** Экспериментальное изучение распределения бария между плагиоклазом ряда $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и водно-солевым флюидом при 800 °С и 2 кбар // Геохимия, 1990, № 3, с. 346—355.
- Котельников А.Р., Дамдинов Б.Б., Сук Н.И., Дамдинова Л.Б., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М.** Транспорт вещества в условиях земной коры и генезис рудных месторождений (экспериментальные исследования) // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022). М., ГЕОХИ РАН, 2022а, с. 173—178.
- Котельников А.Р., Чевычелов В.Ю., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А.** Модель образования руд тантало-ниобатов в месторождениях Забайкалья по данным экспериментальных исследований // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022). М., ГЕОХИ РАН, 2022б, с. 119—123.
- Кузнецов В.А., Штернберг А.А., Иванова Т.К.** Гидротермальная кристаллизация литиевых силикатов // Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М., Наука, 1970, с. 153—163.
- Кузнецов В.А., Ефремова Е.П., Котельников А.Р.** Термодинамический анализ условий образования сульфидов Cd, Mn, Zn, Pb и селенида цинка в высокотемпературных водных растворах // Геохимия, 1974, № 7, с. 963—977.
- Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю.** Петрологическая модель эндогенного рудообразования // Геология рудных месторождений, 1983, № 1, с. 3—20.
- Мельников О.К., Литвин Б.Н., Триодина Н.С.** Исследование кристаллизации содалита на затравку // Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М., Наука, 1970, с. 134—152.
- Мионов А.Г., Жмодик С.М.** Золоторудные месторождения Урик-Китойской металлогенической зоны (Восточный Саян, Россия) // Геология рудных месторождений, 1999, т. 41, № 1, с. 54—69.
- Моисеенко В.Г.** Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск, Хабаровское кн. изд-во, 1965, 126 с.
- Моисеенко В.Г., Сахно В.Г.** Глубинные флюиды, вулканизм и рудообразование Тихоокеанского пояса. М., Наука, 1982, 192 с.
- Моисеенко В.Г., Кузнецова И.В.** Роль наночастиц золота, серебра и свинца в образовании месторождений благородных металлов // ДАН, 2010, т. 430, № 3, с. 377—381.
- Некрасов И.Я.** Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М., Наука, 1991, 303 с.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.** Фазовое соответствие в минеральных системах. М., Недра, 1976, 287 с.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф.** Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов докембрийских золоторудных месторождений // Геохимия, 2017, № 12, с. 1069—1087.
- Равич М.И.** Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., Наука, 1974, 151 с.
- Смагунов Н.В.** Исследование форм и пределов вхождения золота в минералы и неорганические кристаллы: Автореф. дис.... к.г.-м.н., Иркутск, 2007, 23 с.
- Стрехлетов А.Н., Шведенков Г.Ю.** Растворимость азота в алюмосиликатных расплавах. Новосибирск, Наука, 1991, 97 с.
- Baker T., Edert S., Rombach C., Ryan C.G.** Chemical compositions of fluid inclusions in intrusion-related gold systems, Alaska and Yukon, using PIXE microanalysis // Econ. Geol., 2006, v. 101, p. 311—327.
- Barrett T.J., Anderson G.M.** The solubility of sphalerite and galena in 1—5 m NaCl solutions to 300 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 52, p. 813—820.
- Basuki N.I., Spooner E.T.C.** A review of fluid inclusion temperatures and salinities in Mississippi Valley-type Zn-Pb deposits: Identifying thresholds for metal transport // Explor. Min. Geol., 2002, v. 11 (1—4), p. 1—17.
- Damdinov B.B., Goryachev N.A., Moskvitina M.L., Damdinova L.B., Izvekova A.D., Reutsky V.N., Posokhov V.F., Artemyev D.A.** Zun-Kholba orogenic gold deposit, Eastern Sayan, Russia: Geology and genesis // Minerals, 2022, v. 12 (4), 395.
- Danyushevsky L.V., Plechov P.** Petrolog 3: Integrated software for modeling crystallization processes // Geochim. Geophys. Geosyst., 2011, v. 12, Q07021, doi: 10.1029/2011GC003516.
- Gaboury D.** Parameters for the formation of orogenic gold deposits // Appl. Earth Sci., 2019, v. 128 (3), p. 124—133.

- Goldfarb R.J., Groves D.I.** Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time // *Lithos*, 2015, v. 233, p. 2—26.
- Gongalves P., Poivlet J.-C., Olio E., Trap P., Marquer D.** How does shear zone nucleate? An example from the Suretta nappe (Swiss Eastern Alps) // *J. Struct. Geol.*, 2016, v. 86, p. 166—180.
- Groves D.I., Santosh M., Deng J., Wang Q., Yang L., Zhang L.** A holistic model for the origin of orogenic gold deposits and its implications for exploration // *Miner. Deposita*, 2020, v. 55, p. 275—292.
- Hemley J.J., Cygan G.L., Fein J.B., Robinson G.R., D'Angelo W.M.** Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems; I. Iron-copper-zinc-lead sulfide solubility relations // *Econ. Geol.*, 1992, v. 87, p. 1—22.
- Kotelnikov A.R., Damdinov B.B., Suk N.I., Damdinova L.B., Kotelnikova Z.A., Akhmedzhanova G.M.** Transport of matter under the Earth's crust conditions and the genesis of ore deposits (experimental studies) // *Exp. GeoSci.*, 2022, v. 28 (1), p. 92—96.
- Lagache M., Catel N.** Solid solutions and unmixing in the (Ba, K, Na)-feldspars. Part I – The albiticelsian solvus determined by ion-exchange experiments // *Eur. J. Mineral.*, 1992, v. 4, p. 209—212.
- Leach D.L., Sangster D.F., Kelley K.D., Large R.R., Garven G., Allen C.R., Gutzmer J., Walters S.** Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective // SEG, *Economic Geology One Hundredth Anniversary Volume, 1905–2005*, 2005, p. 561—607.
- Leach D.L., Song Y.-C., Hou Z.-Q.** The world-class Jinding Zn–Pb deposit: ore formation in an evaporate dome, Lanping Basin, Yunnan, China // *Miner. Deposita*, 2017, v. 52, p. 281—296.
- Orville P.M.** Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700 °C and 2000 bars // *Am. J. Sci.*, 1972, v. 272 (3), p. 234—273.
- Phillips G.N., Powell R.** Formation of gold deposits: a metamorphic devolatilization model // *J. Metamorph. Geol.*, 2010, v. 28, p. 689—718.
- Pokrovski G.S., Akinfiyev N.N., Borisova A.Y., Zotov A.V., Kouzmanov K.** Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling // *Gold-Transporting Hydrothermal Fluids in the Earth's Crust* / Eds. P.S. Garofalo, J.R. Ridley. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 2014, v. 402, p. 9—70.
- Tomkins A.G.** Windows of metamorphic sulfur liberation in the crust: Implications for gold deposit genesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2010, v. 74, p. 3246—3259.
- Tuba G., Kontak D.J., Choquette B.G., Pfister J., Hastie E.C., Van Hees E.H.** Fluid diversity in the gold-endowed Archean orogenic systems of the Abitibi greenstone belt (Canada) I: Constraining the PTX of prolonged hydrothermal systems // *Ore Geol. Rev.*, 2021, v. 135, 104221.
- Viswanathan K., Harneit O.** Solid solution and unmixing in the (Ba, Na, K)-feldspars // *Eur. J. Mineral.*, 1989, v. 1, p. 239—248.
- Zhmodik S.M., Dobretsov N.L., Mironov A.G., Roshchektaev P.A., Karmanov N.S., Kulikov A.A., Nemirovskaya N.A., Ochirov Yu.Ch.** Mineralogical and geochemical signatures of hydrothermal-sedimentary origin of gold ore formation of the Kholba deposits, Eastern Sayan, Russia // *Res. Geol.*, 1993, v. 17, p. 287—313.