

УДК 550.42:553.411.07(470.5)

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МАГНЕТИТ-ХЛОРИТ-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД В КАРАБАШСКОМ МАССИВЕ ГИПЕРБАЗИТОВ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2017 г. В. В. Мурзин<sup>1</sup>, С. Н. Шанина<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, e-mail: murzin@igg.uran.ru<sup>2</sup>Институт геологии Коми Научного центра УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: Shanina@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 06.12.2016 г.; принятая к печати 16.01.2017 г.

Приводятся данные термобарогеохимического исследования флюидных включений в апатите магнетит-хлорит-карбонатных пород Карабашского массива гипербазитов. Эти породы несут медьсодержащее самородное золото (1.3–2.6 мас. % Cu) и образовались при  $T = 480\text{--}280^\circ\text{C}$  и  $P = 2\text{--}3$  кбар. Содержимое включений отвечает солевой системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  и концентрации соли в растворе 3.7–8.8 мас. % экв.  $\text{NaCl}$ . Газовые компоненты флюида, извлеченные пиролизом до температуры  $450^\circ\text{C}$ , описываются системой  $\text{C}-\text{H}-\text{O}$  с незначительным содержанием азота. В составе флюида в небольших количествах присутствуют восстановленные газы  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , тяжелые углеводороды  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и др. Приведен сравнительный анализ состава флюида и степени окисленности газовых компонентов флюида ( $\text{O}_{\text{фл}} = \text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$ ) при формировании магнетит-хлорит-карбонатных пород, родингитов и лиственитов в Карабашском массиве. Установлено, что мольная доля углекислоты во флюиде ( $X_{\text{CO}_2}$ ) возрастает от экстремально низких значений при формировании родингитов с медиистым золотом ( $<0.007$ ) до высоких значений при лиственитизации (0.137). Магнетит-хлорит-карбонатные породы и прожилки кальцита в родингитах с медьюсодержащим золотом занимают по величине  $X_{\text{CO}_2}$  промежуточное положение. В то же время восстановительный режим формирования родингитов ( $\text{O}_{\text{фл}} = 0.14\text{--}0.35$ ) сменяется окисленным при образовании магнетит-хлорит-карбонатных пород ( $\text{O}_{\text{фл}} = 0.73\text{--}0.92$ ), кальцитовых прожилков в родингитах ( $\text{O}_{\text{фл}} = 0.83$ ), а также лиственитов ( $\text{O}_{\text{фл}} = 0.77$ ).

**Ключевые слова:** газово-жидкие включения, магнетит-хлорит-карбонатные породы, хлоритолиты, родингиты, самородное золото

## PHYSIC-CHEMICAL CONDITIONS OF GOLD-BEARING MAGNETITE-CHLORITE-CARBONATE ROKS' FORMATION OF THE KARABASH ULTRAMAFIC MASSIF (THE SOUTHERN URALS)

Valerii V. Murzin<sup>1</sup>, Svetlana N. Shanina<sup>2</sup><sup>1</sup>A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS, 15 Akad. Vonsovsky st., Ekaterinburg, 620016, Russia, e-mail: murzin@igg.uran.ru<sup>2</sup>Institute of Geology, Komi Scientific Center, Urals Branch of RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar, 167982, Komi Republic, Russia, e-mail: Shanina@geo.komisc.ru

Received 06.12.2016; accepted 16.01.2017

In the paper, there are adduced the data of a thermobarogeochemistry investigation of fluid inclusions in apatite of magnetite-chlorite-carbonates rocks from ultrabasite Karabash massife. The rocks are carrying copper-bearing aurum (1.3–2.6 wt % Cu) and was formed at temperature in the range of 480–280°C and a pressure of about 2–3 kbar. The content of the inclusions corresponds to the salt system of  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  and the salt concentration in the solution 3.7–8.8 wt % eq.  $\text{NaCl}$ . Fluids gas components, extraction by pyrolysis up to temperature  $450^\circ\text{C}$ , are described by a system  $\text{C}-\text{H}-\text{O}$  with an insignificantly amount of nitrogen. In fluid composition presents a small amount of the reduced gasses –  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , hard carbon-hydrates ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  etc.). Adduced comparative analysis of fluid composition and the degree of oxidation fluid gas component ( $\text{O}_{\text{fl}} = \text{CO}_2/(\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4)$ ) during the forming magnetite-chlorite-carbonate rocks, the rodungites and the listvenites. It is established, that carbon acid part of mole in fluid ( $X_{\text{CO}_2}$ ) grown from extremely low value by the forming of rodungites with copper-bearing aurum ( $<0.007$ ) to high value by the listvenitization (0.137). Magnetite-chlorite-carbonate rocks and the calcite veinlets, in the rodungites with copper-bearing aurum, occupy intermediate position

**Для цитирования:** Мурзин В.В., Шанина С.Н. (2017) Физико-химические условия формирования золотосодержащих магнетит-хлорит-карбонатных пород в Карабашском массиве гипербазитов (Ю. Урал). *Литосфера*, 17(6), 110–117. DOI: 10.24930/1681-9004-2017-6-110-117

**For citation:** Murzin V.V., Shanina S.N. (2017) Physic-chemical conditions of gold-bearing magnetite-chlorite-carbonate roks' formation of the Karabash ultramafic massif (the Southern Urals). *Litosfera*, 17(6), 110–117. DOI: 10.24930/1681-9004-2017-6-110-117

by the value  $X_{CO_2}$ . In the same time, reduction regime of the forming rodingites ( $O_{fl} = 0.14\text{--}0.35$ ) is replaced on oxidation one by the forming of magnetite-chlorite-carbonate rocks ( $O_{fl} = 0.73\text{--}0.92$ ), calcite veinlets, in the rodingites ( $O_{fl} = 0.83$ ) and also the listweneites ( $O_{fl} = 0.77$ ).

**Keywords:** *fluid inclusions, magnetite-chlorite-carbonate rocks, chloritolites, rodingites, native gold*

#### Acknowledgements

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of scientific projects No. 12-05-00734a and 16-05-00407a.

## ВВЕДЕНИЕ

Карабашский массив оphiолитовых гипербазитов приурочен к зоне Главного Уральского разлома и сложен практически нацело антигоритовыми и в меньшей степени хризотиловыми и лизардитовыми серпентинитами. Широкую известность Карабашскому массиву принесло присутствие в нем месторождения золота, известного под названием Золотая Гора. Рудные тела этого месторождения – рodingиты (хлорапиты), сложенные хлоритом, гранатом, пироксеном и небольшим количеством кальцита, несут специфическое по составу медистое золото, представленное тетра-аурикуприодом ( $AuCu$ ), аурикуприодом ( $AuCu_3$ ), минералом  $Au_3Cu$ , а также твердыми растворами системы  $Au-Ag-Hg$  [Ложечкин, 1935; Переляев, 1948; Новгородова и др., 1977; Покровский и др., 1979; Спиридовон, Плетнев, 2002]. В последнее время золотая минерализация была установлена также в породах, сложенных хлоритом, карбонатом и магнетитом [Мурзин и др., 2005, 2017]. В этих породах самородное золото относится к медьсодержащим золотосеребряным сплавам (1.3–2.6 мас. % Cu). Другой особенностью данной минерализации является ее специализация, кроме золота, также на редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы (Y, Zr, Ce, U, Th).

Помимо рodingитов и магнетит-хлорит-карбонатных пород в массиве выявлены листвениты и кварц-рибекитовые метасоматиты. Золотоносность этих типов метасоматитов в Карабашском массиве не установлена, однако в Миасском районе известны многие золоторудные месторождения в лиственитах (Наилинское, Тыелгинское, Алтын-Ташское, Мечниковское и др.) [Бородаевский, 1948]. Самородное золото этих месторождений по химическому составу относится к наиболее распространенным Au-Ag твердым растворам, содержащим менее 1 мас. % меди [Мелекесцева, Юминов, 2015; Belogub et al., 2016].

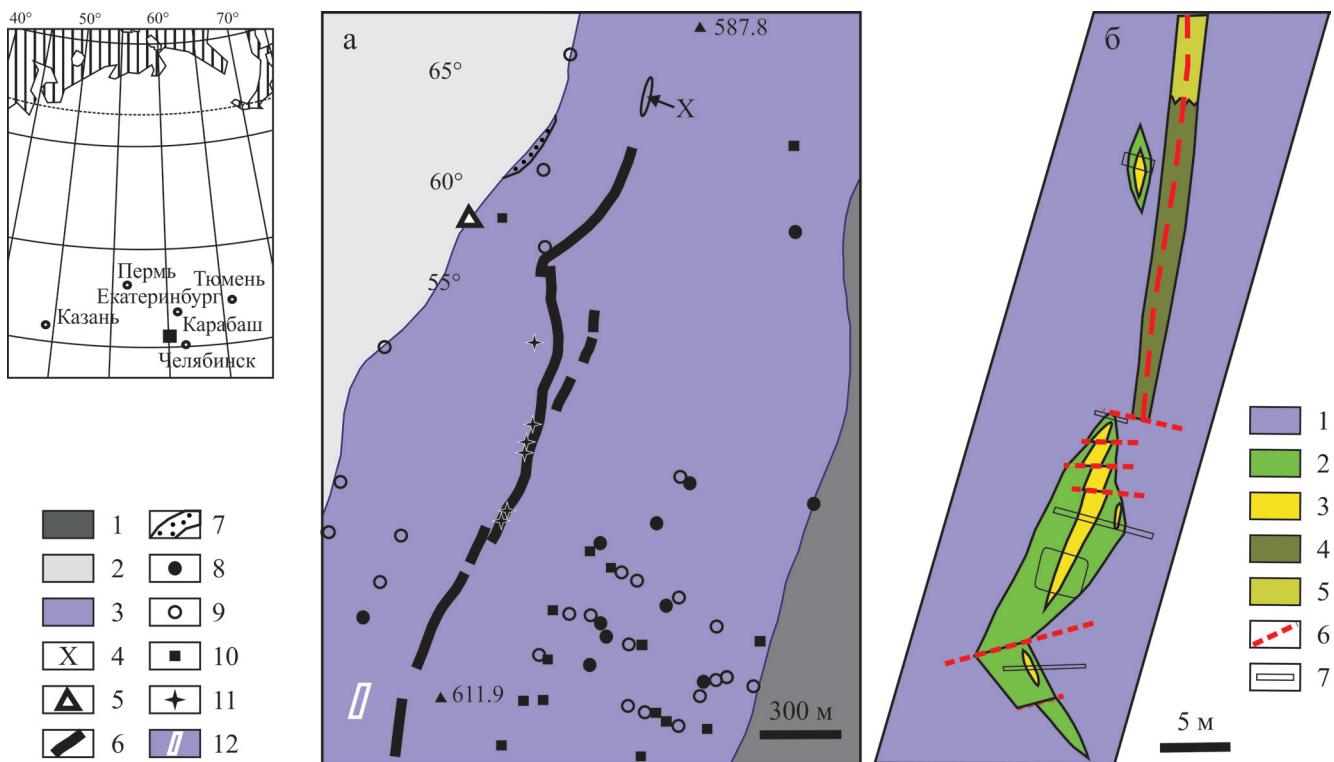
Большинство исследователей связывает золотоносные породы Карабашского массива с гидротермальной деятельностью, однако магнетит-хлорит-карбонатные породы некоторые относят к карбонатитам [Попов, 2012]. Физико-химическое состояние гидротермальных рудоносных растворов ранее было изучено лишь для рodingитов [Мурзин и др., 2013].

В настоящем исследовании представлены результаты изучения магнетит-хлорит-карбонатных пород методами термокриометрии и газовой хроматографии. Полученные данные вместе с недавно установленными термодинамическими свойствами твердых растворов и интерметаллидов в системе  $Au-Ag-Cu-Hg$  [Чудненко, Пальянова, 2014; Chudnenko, Pal'yanova, 2016] могут служить основой для физико-химического моделирования формирования золотой минерализации в процессах флюидной трансформации вещества ультраосновных пород.

## КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Все типы гидротермально-метасоматических пород в Карабашском массиве пространственно разобщены, но имеют сходную геологическую позицию, локализуясь в зонах тектонического меланжа или на контактах массива (рис. 1а). Полоса рodingитов прослеживается непрерывно на расстояние до 2.5 км вдоль центральной части массива. Рибекитовые и магнетит-хлорит-карбонатные породы распространены локально в его краевых частях. Листвениты характеризуются ограниченным распространением – их полоса мощностью до 15 м сопряжена с дайкой диорит-порфириита, приуроченной к западному контакту серпентинитов с кремнистыми сланцами вмещающей вулканогенно-осадочной толщи.

Магнетит-хлорит-карбонатные породы локализованы в сильно хлоритизированных породах (хлоритолитах), приуроченных к зонам рассланцевания серпентинитов. Протяженность зон рассланцованных серпентинитов доходит до нескольких сотен метров, а мощность – до первых десятков метров. Линзообразные тела магнетит-хлорит-карбонатных пород имеют самые разные размеры – от первых сантиметров до первых метров (рис. 2). Наиболее крупное из них, протяженностью около 20 м и мощностью до 2 м, располагается к западу от г. Карабаш (высотная отметка 611.8 м). Оно сложено доломитом, хлоритом и магнетитом и разбито серией поперечных нарушений, по которым наблюдается смещение его контактов на расстояние до 1 м (см. рис. 1б).



**Рис. 1.** Схема пространственного размещения (помечено черным квадратом на обзорной карте) метасоматически измененных пород в центральной части Карабашского массива (на основе геологической карты 1 : 10 000 по работам 1933–1935 гг., составленной М.П. Ложечкиным).

а. 1 – ордовикские породы поляковской свиты, 2 – девонские породы карамалыташской и улутауской свит, 3 – серпентиниты, 4 – диорит-порфириты, 5 – кварцевые диорит-порфириты, 6–10 – измененные породы (6 – родингиты, 7 – листвениты, 8 – эпидот-хлорит-гранатовые, 9 – хлоритовые и хлорит-карбонатные, 10 – кварц-рибекитовые), 11 – горные выработки (шахты, штольни) месторождения Золотая гора, 12 – положение изученного проявления (рис. 1б).

б. Геологическое положение линз магнетит-хлорит-карбонатных пород в зоне рассланцованных серпентинитов в западной части Карабашского массива. 1 – серпентинит антигоритовый; 2 – хлоритолит; 3 – линзы магнетит-хлорит-карбонатных пород; 4 – серпентинит сильно карбонатизированный; 5 – серпентинит с рассеянной карбонатной минерализацией; 6 – тектонические нарушения; 7 – горные выработки.

**Fig. 1.** Space distribution scheme (marked with the black square on the overview map) of metasomatically altered rocks in the center of Karabash massife (based on geological map 1 : 10 000 on works 1933–1935 years, composed by M.P. Lozhechkin).

а. 1 – Ordovician rocks of the Polyakovka Formation, 2 – Devonian rocks of the Karamalytash and Ulutau formations, 3 – serpentinites, 4 – diorite-porphyrites, 5 – quartz diorite-porphyrites, 6–10 – altered rock (6 – rodingites, 7 – listwenites, 8 – epidot-chlorite-garnet, 9 – chlorite and chlorite-carbonate, 10 – quartz-riebeckite), 11 – mining output (mines, adits) of Gold Mountain deposits, 12 – Position of studied manifestation (Fig. 16).

б. Geological position of lenses magnetite-chlorite-carbonate rocks in the schistosity serpentinites zone in the western part of Karabash massife. 1 – antigorites serpentinite, 2 – chloritolite, 3 – lenses of magnetite-chlorite-carbonate rocks, 4 – serpentinite with strong carbonatization, 5 – serpentinite with scattered carbonate mineralization, 6 – tectonic disturbances, 7 – mining output.

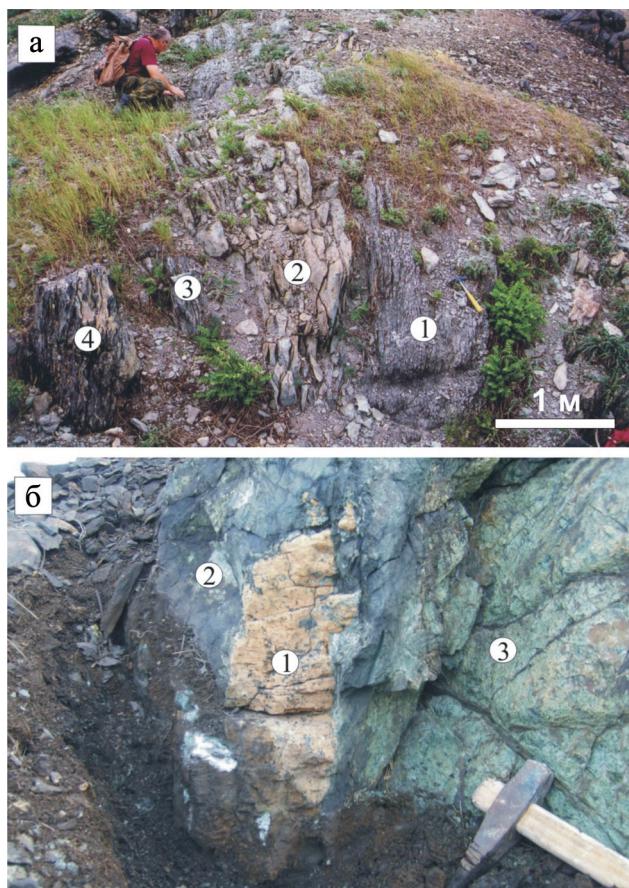
Детальное описание минерального состава золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород присутствует в ранее опубликованной нами статье [Мурзин и др., 2005]. Здесь дана лишь наиболее общая их характеристика.

Вмешающий антигоритовый серпентинит сложен звездчатыми и пластинчатыми агрегатами антигорита с рассеянными в нем редкими зернами магнезита. Рудные минералы серпентинита – рассеянные пентландит, магнетит, а также хромшпинелид. В наиболее рассланцованных участках по-

являются доломит и хлорит. Количество новообразованных минералов здесь может достигать 30%.

Хлоритолиты сложены мелкозернистым бесцветным клинохлором. Участками в них появляются рассеянный карбонат и тонкие прожилки крупночешуйчатого хлорита. Наличие в хлоритолитах реликтового хромшпинелида указывает на их апо-серпентинитовую природу.

Магнетит-хлорит-карбонатные породы характеризуются варьирующим содержанием слагающих их минералов. Как правило, центральные части тел



**Рис. 2.** Зональность вокруг крупного тела (а) и мелкой линзы (б) магнетит-хлорит-карбонатных пород.

Зоны: 1 – магнетит-хлорит-доломитовая, 2 – хлоритолитовая, 3 – хлоритизированный и карбонатизированный серпентинит, 4 – антигоритовый серпентинит.

**Fig. 2.** Zoning around the large body (a) and the small lenses (б) of magnetite-chlorite-carbonate rocks.

Zones: 1 – magnetite-chlorite-dolomitic, 2 – chloritolite, 3 – serpentinite with the carbonatization and chloritization, 4 – antigorite serpentinite.

этих пород сложены доломитом с небольшим количеством кальцита и гироксилапатита, а краевые – обогащены клинохлором, магнетитом, ильменитом, суммарное содержание которых достигает 40–45 об. %. Аксессорные минералы – самородное золото, циркон, монацит, ортит, торианит, эшинит-(Y).

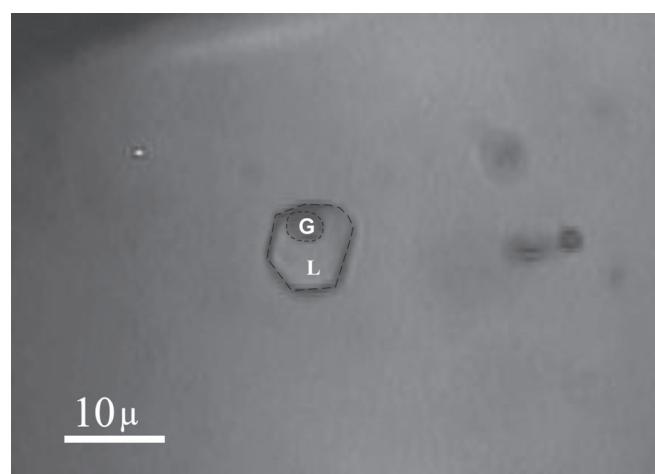
Частицы самородного золота имеют неправильные интерстициальные формы и размер до 3–5 мм. Пробность золота 833–865‰, основные примеси – 10.8–13.5 мас. % Ag и 1.3–2.6 мас. % Cu. Зафиксированы индукционные поверхности одновременного роста золота с карбонатом, магнетитом, хлоритом [Мурзин и др., 2005]. В виде включений в золоте присутствуют магнетит, ильменит, доломит, апатит и хлорит.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термобарогеохимическое изучение индивидуальных газово-жидких включений (ГЖВ) при нагревании и охлаждении проведено на термокриостолике THMSG-600 Linkam (аналитик Ю.И. Клюкин), а валовый состав газовой фазы, извлеченной из пород пиролитическим способом (нагрев до 450°C), исследован на газовом хроматографе “Цвет-800” с гелием в качестве газа-носителя в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (аналитик С.Н. Шанина). Результаты газовой хроматографии использованы для расчета мольных долей компонентов флюида. Расчет осуществлен путем пересчета содержания разных газов, извлеченных при пиролизе из 1 г пробы, на содержание выделившейся воды. Для оценки степени окисленности газовых компонентов ( $O_{fl}$ ) флюида применяли отношение  $CO_2/(CO_2 + CO + H_2 + CH_4)$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Карбонатная масса изученных пород насыщена ГЖВ, однако размер включений, как правило, не превышающий 5 мкм, делает их малопригодными для термокриометрического изучения. Более крупные включения размером до 15 мкм были зафиксированы в кристаллах апатита. Они имеют форму отрицательных кристаллов и относятся к первичным (рис. 3). Более мелкие газово-жидкие включения принадлежат к первичным и первично-вторичным. Они располагаются группами, обозначая залеченную трещину, более разнообразны по морфологии – неправильная изометрично-угловатая, изометрические или призматические отрицательные



**Рис. 3.** Первичное включение газово (G)-жидкое (L) включение в виде отрицательного кристалла в апатите.

**Fig. 3.** Primary fluid inclusion as negative apatite crystal. G – gas; L – liquid.

кристаллы, линзовидная, каплевидная. Коэффициент наполненности включений варьирует от 5 до 30 об. %. Газовая фаза представлена предположительно водным паром.

Измеренные значения температуры гомогенизации ГЖВ находятся в диапазоне 142–221°C (табл. 1), что отражает минимально возможный температурный режим кристаллизации апатита. Температура эвтектики содержимого включений варьирует от –19.0 до –23.0°C, что отвечает солевой системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  [Борисенко, 1997]. Температура плавления льда находится в пределах от –2.2 до –5.7°C, соответствующей концентрации соли в растворе – 3.7–8.8 мас. % экв. NaCl [Bodnar, Vityk, 1994].

Оценка температурного режима формирования изученных пород с использованием изотопно-кислородных геотермометров и доломит-кальцитового геотермобарометра указала на достаточно широкий диапазон вариаций температур образования минеральных парагенезисов магнетит-хлорит-карбонатных пород – 480–280°C [Мурзин и др., 2017]. Этот диапазон температур минералообразования превышает значения температур гомогенизации ГЖВ на 140–260°C. Уравновешивание этих температур с учетом “поправки на давление”, величина которой для растворов NaCl и солености до 15 мас. % составляет 80–90°C/кбар [Реддер, 1987], показывает, что давление при образовании магнетит-хлорит-карбонатных пород могло достигать 2–3 кбар.

Содержимое газовых компонентов ГЖВ в минералах хлоритолита и магнетит-хлорит-карбонатной породы, извлеченное пиролизом до температуры 450°C (ниже температуры разложения карбоната),

**Таблица 1.** Результаты термокриометрических исследований газово-жидких включений в апатите из магнетит-хлорит-карбонатных пород

**Table 1.** Results of the thermocryometric investigation of fluid inclusions in apatites from magnetite-chlorite-carbonate rocks

№ обр.	$T_{\text{гом.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{эвт.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Соленость, мас. % экв. NaCl
1526-2	145–221 (28)	–19.1... –22.1 (4)	–2.3...–5.7 (23)	3.9–8.8 (23)
1526-3	145–216 (19)	–19.0... –23.0 (5)	–2.4...–4.0 (18)	4.0–6.4 (19)
1414	142–189 (22)		–2.2...–3.9 (7)	3.7–6.3 (7)

Примечание.  $T_{\text{гом.}}$  – температура гомогенизации включений,  $T_{\text{эвт.}}$  – температура плавления эвтектики,  $T_{\text{пл.}}$  – температура плавления льда. В скобках указано количество проанализированных включений.

Note.  $T_{\text{гом.}}$  – temperature of fluid inclusion homogenization,  $T_{\text{эвт.}}$  – melting point of eutectic,  $T_{\text{пл.}}$  – melting point of ice. In round brackets – the number of the analysed fluid inclusions.

описывается системой С–Н–О с незначительным содержанием азота (табл. 2). Состав флюида указывает на его углекислотно-водную специализацию и окисленный режим газовых компонентов. В небольших количествах во флюиде присутствуют восстановленные газы CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, тяжелые углеводороды C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и др. Содержание восстановленных газов в пробе хлоритолита выше, нежели в пробе хлорит-карбонатной породы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические условия формирования золотоносных родингитов Карабашского массива детально изложены в наших предыдущих публикациях [Мурзин, Шанина, 2007; Мурзин и др., 2013]. Здесь отметим, что медиистое золото, представленное распавшимися Au-Ag-Cu(Hg) твердыми растворами и интерметаллическими соединениями AuCu, AuCu<sub>3</sub> и Au<sub>3</sub>Cu, отлагалось в ранние (1 и 2) стадии процесса родингитизации при  $T = 420–470^\circ\text{C}$  и  $P = 2–3$  кбар из восстановленного MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O флюида ( $\text{O}_{\text{фл.}} = 0.14–0.35$ ) невысокой солености (2.6–8.0 мас. % экв. NaCl) с экстремально низкой долей углекислоты ( $X_{\text{CO}_2} = 0.001–0.007$ ) (табл. 3). В заключительную стадию (3) кальцитовых прожилков золото отлагалось из NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> раствора при снижении  $P-T$  параметров (0.5–1.0 кбар, 230–310°C), повышении  $X_{\text{CO}_2}$  до 0.036 и окислительных свойствах среды ( $\text{O}_{\text{фл.}} = 0.83$ ). Самородное золото заключительной стадии относится к обычному серебристому (менее 1 мас. % Cu) или медьюсодержащему (до 3 мас. % Cu) [Покровский и др., 1979].

По уровню солености раствора (низкой до умеренной) и вариациям температур гомогенизации ГЖВ в апатите магнетит-хлорит-карбонатные породы близки к родингитам 1 и 2 стадий, несущим медиистое золото (рис. 4). Низкие значения солености и температуры гомогенизации ГЖВ характеризуют и другие проявления родингитов с медиистым золотом. Среди них можно отметить проявление альбит-пироксеновых родингитов Агардагского массива (В. Саяны), в котором, по нашим данным, тетра-аурикуприд AuCu отлагался из NaCl-KCl флюида с соленостью 7.3–7.6 мас. % экв. NaCl, а температура гомогенизации ГЖВ в альбите составляла 240–260°C. В проявлении медиистого золота в гранат-пироксеновых родингитах 15 Mile (Британская Колумбия) ГЖВ в диопside гомогенизируются в диапазоне 230–280°C [Knight, Leitch, 2001]. Включения заполнены раствором MgCl<sub>2</sub>(CaCl<sub>2</sub>) с очень низкой соленостью 0.4–2.4 % экв. NaCl.

Значительно более высокие значения солености раствора характеризуют ГЖВ из жильного кварца в апобазитовых и апогипербазитовых лиственитах Миасского района (Мечниковское и Алтын-Ташкое месторождения), самородное золото которых представлено бедными медью золото-сереб-

**Таблица 2.** Содержание газовых компонентов включений минералообразующей среды в минералах магнетит-хлорит-карбонатных пород

**Table 2.** The content of gas components of fluid inclusions in the minerals of magnetite-chlorite-carbonate rocks

№ обр.	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	ΣC <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>фл</sub>
	мкг/г образца							
1369	0.16	0.43	3.44	103.40	821.30	0.066	0.392	—
1367	0.34	0.00	15.93	99.43	764.80	1.249	4.399	—
Мольные доли во флюиде								
1369	0.0017	0.0003	0.003	0.049	0.946	0.0001	0.0002	0.92
1367	0.0037	0.0000	0.012	0.049	0.930	0.0017	0.0024	0.73

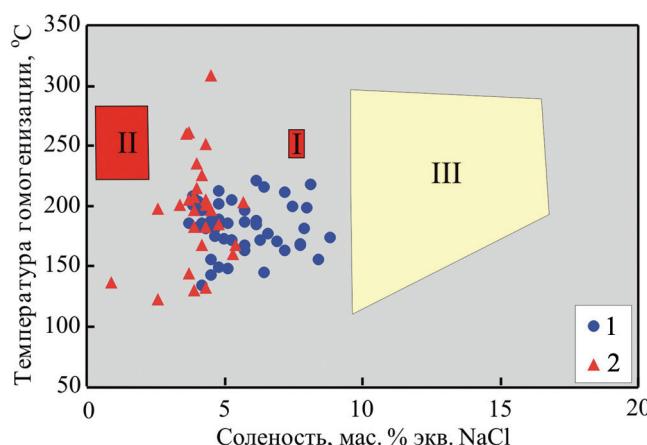
Примечание. 1369 – магнетит-хлорит-карбонатная порода, 1367 – хлоритолит. ΣC<sub>n</sub>H<sub>m</sub> – суммарная мольная доля тяжелых углеводородов. O<sub>фл</sub> – степень окисленности газовых компонентов флюида CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>).

Note. 1369 – magnetite-chlorite-carbonate rock, 1367 – chloritolite. ΣC<sub>n</sub>H<sub>m</sub> – total molecular ratio of heavy hydrocarbons. O<sub>фл</sub> – degree of oxidation fluid gas components CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>).

**Таблица 3.** Мольные доли и степень окисленности газовых компонентов (O<sub>фл</sub>) включений в минералах родингитов и лиственитов

**Table 3.** The mole parts and the degree of oxidation gas component of fluid inclusions (O<sub>фл</sub>) in minerals of the rodingites and listvenites

№ пробы	Порода, стадия	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	ΣC <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	O <sub>фл</sub>
1285	Родингит, I	0.981	0.003	0.002	0.00005	0.0120	0.0014	0.0014	0.16
1268	—”—	0.977	0.003	0.002	0.00008	0.0150	0.0014	0.0014	0.14
1293-2	Родингит, II	0.978	0.005	0.002	0.00005	0.0140	0.0008	0.0008	0.22
1281	—”—	0.942	0.019	0.007	0.00005	0.0230	0.0052	0.0038	0.35
1301	Родингит, III	0.935	0.039	0.004	0.00335	0.0150	0.0006	0.0007	0.83
1370	Лиственит	0.924	0.057	0.013	0.0000	0.0026	0.0013	0.0024	0.77



**Рис. 4.** Соотношение солености раствора и температуры гомогенизации газово-жидких включений в апатите магнетит-хлорит-карбонатных пород (1) и минералах родингитов (2) Карабашского массива.

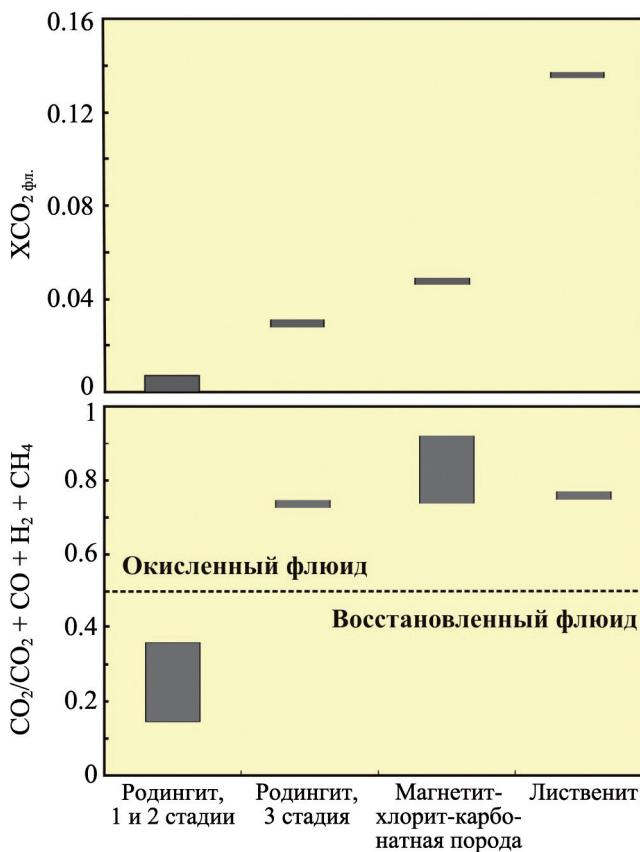
На диаграмму нанесены поля, характеризующие включения в минералах: I – Агардагского проявления (Тува, наши данные); II – месторождения 15 Миль (Канада [Knight, Leitch, 2001]); III – Мечниковского и Алтын-Ташского месторождений (Ю. Урал [Мелекесцева, Юминов, 2015; Belogub et al., 2016]).

**Fig. 4.** Ratio the salty of solution and the temperature of the homogenization of fluid inclusions in apatite of magnetite-chlorite-carbonates rocks (1) and rodingites minerals (2) of Karabash massife.

On the chart are applied the fields, which characterize inclusions in minerals: I – Agardag occurrence (Tuva, our date); II – 15 Miles deposit (Canada [Knight, Leitch, 2001]); III – deposits of Mechnikovskoe and Altyn-Tash (the Southern Urals [Melekestseva, Yuminov, 2015; Belogub et al., 2016]).

бранными твердыми растворами. ГЖВ этих месторождений заполнены NaCl раствором с соленостью 9–17 мас. % экв. NaCl [Мелекесцева, Юминов, 2015; Belogub et al., 2016] (см. рис. 4). Среди них присутствуют включения с жидкой углекислотой.

Мольная доля углекислоты во флюиде при возникновении измененных пород Карабашского массива сильно возрастает от экстремально низких значений при формировании родингитов ранних стадий ( $X_{CO_2} < 0.007$ ) до высоких значений при лиственизации ( $X_{CO_2} = 0.137$ ) (см. табл. 3, рис. 5). Магнетит-хлорит-карбонатные породы и родингиты 3 стадии с медьюсодержащим золотом занимают по степени углекислотности промежуточное положение. В то же время восстановительный режим образования родингитов сменяется окисленным при формировании магнетит-хлорит-карбонатных



**Рис. 5.** Мольная доля углекислоты ( $X_{CO_2}$ ) и степень окисленности газовых компонентов флюида ( $O_{fl} = CO_2/CO_2 + CO + H_2 + CH_4$ ) при формировании разных гидротермально-метасоматических пород Карабашского массива.

**Fig. 5.** The carbon acid mole part ( $X_{CO_2}$ ) and the degree of oxidation fluid gas component ( $O_{fl} = CO_2/CO_2 + CO + H_2 + CH_4$ ) by the forming of different hydrothermal-metasomatic rocks of Karabash massife.

пород, кальцитовых прожилков 3 стадии в родингитах, а также при лиственизации.

Кроме того, известно, что важнейшим фактором, влияющим на состав металл-сульфидных парагенезисов, является фугитивность серы [Бартон, Скиннер, 1982], которая контролирует распределение серебра и меди между самородной и сульфидной фазами. Оценки фугитивности серы при отложении медистого золота в ассоциации с халькозином на месторождении Золотая Гора составили  $10^{-27}$  [Спиридовон, Плетнев, 2002], что существенно ниже, чем при отложении обычного серебристого золота в парагенезисах с сульфидами железа. Для медьсодержащего золота в магнетит-хлорит-карбонатных породах оценка фугитивности серы затруднена, поскольку сульфидные минералы в этих породах пока не обнаружены. Общее содержание серы в них не превышает 0.02 мас. % (фоновые материалы М.П. Ложечкина).

## ВЫВОДЫ

1. Медьсодержащее золото в магнетит-хлорит-карбонатных породах, как и медистое золото в родингитах Карабашского массива, образуется при сходных  $P-T$  условиях ( $T = 480-280^\circ\text{C}$  и  $P = 1-3$  кбар). В то же время, если медистое золото отложилось из низкоуглекислотного восстановленного флюида, то медьсодержащее – из флюида с повышенными углекислотностью и степенью окисленности.

2. Хлоридно-натриевый флюид при формировании магнетит-хлорит-карбонатных пород характеризуется пониженной соленостью, не превышающей 10 мас. % экв.  $\text{NaCl}$ . Магматогенные лиственитизирующие хлоридно-натриевые растворы, из которых отлагается золото с низким содержанием меди, имеют более высокую соленость.

3. Данные по включениям минералообразующей среды в апатите и оценке температурного режима формирования магнетит-хлорит-карбонатных пород указывают на их гидротермально-метасоматическое происхождение.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-05-00734а и 16-05-00407а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж. (1982) Устойчивость сульфидных минералов. *Геохимия гидротермальных рудных месторождений*. М.: Мир, 238-327.
- Борисенко А.С. (1997) Изучение солевого состава газо-жидких включений в минералах методом криометрии. *Геология и геофизика*, (8), 16-27.
- Бородаевский Н.И. (1948) Типы золоторудных месторождений, подчиненных ультраосновным породам в Миасском и Учалинском районах Южного Урала. *200 лет золотой промышленности Урала*. Свердловск: УФАН СССР, 316-330.
- Ложечкин М.П. (1935) Карабашское месторождение медистого золота. *Тр. УФАН СССР*, (4), 35-44.
- Мелекесцева И.Ю., Юминов А.М. (2015) Условия формирования золотокварцевых жил Мечниковского и Алтын-Ташского месторождений, Южный Урал: результаты термобарогеохимических исследований. *Минералогия*, (2), 58-67.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Пальянова Г.А. (2017) Условия образования золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород Карабашского массива гипербазитов (Южный Урал). *Геология и геофизика*, 58(7), 1006-1020.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Попов В.А., Ерохин Ю.В., Рахов Е.В. (2005) Минерало-геохимические особенности золото-редкometально-редкоземельной минерализации хлорит-карбонатных пород Карабашского массива гипербазитов (Южный Урал). *Уральский минералогический сборник № 13*. Миасс: ИМин УрО РАН, 123-145.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Ронкин Ю.Л., Шанина С.Н. (2013) Происхождение золотоносных родингитов

- Карабашского массива альпинотипных гипербазитов на Южном Урале. *Геология рудных месторождений*, **55**(4), 320-341.
- Мурзин В.В., Шанина С.Н. (2007) Флюидный режим формирования и происхождение золотоносных родинитов Карабашского массива альпинотипных гипербазитов на Южном Урале. *Геохимия*, (10), 1085-1099.
- Новгородова М.И., Цепин А.И., Кудревич И.М., Вяльсов Л.Н. (1977) Новые данные по кристаллохимии и свойствам природных интерметаллических соединений системы медь-золото. *Зап. Всесоюз. мин. о-ва*, **106**(5), 540-552.
- Переляев А.П. (1948) Месторождение Золотая Гора. *200 лет золотой промышленности Урала*. Свердловск: УФАН СССР, 285-295.
- Покровский П.В., Мурзин В.В., Берзон Р.О., Юников Б.А. (1979) К минералогии самородного золота месторождения Золотая Гора. *Зап. Всесоюз. мин. о-ва*, **108**(3), 317-326.
- Попов В.А. (2012) Золото и серебро в карбонатитах Урала. *Уральская минералогическая школа – 2012*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 129-133.
- Реддер Э. (1987) Флюидные включения в минералах. Т. 1. М.: Мир, 560 с.
- Спиридовон Э.М., Плетнев П.А. (2002) Месторождение медистого золота Золотая Гора (о золотородингитовой формации). М.: Научный мир, 220 с.
- Чудненко К.В., Пальянова Г.А. (2014) Термодинамические свойства твердых растворов в системе Au–Ag–Cu. *Геология и геофизика*, **55**(3), 449-463.
- Belogub E.V., Melekestseva I.Y., Novoselov K.A., Zabotina M.V., Tret'yakov G.A., Zaykov V.V., Yuminov A.M. (2017) Listwanite-related gold deposits of the South Urals (Russia): a review. *Ore Geology Rev.*, **85**, 247-270.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994) Interpretation of microthermometric data for  $H_2O$ -NaCl fluid inclusions. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. (Eds.: B. De Vivo, M.L. Frezzotti. Pontignano); Siena, 1994, 117-130.
- Chudnenko K.V., Pal'yanova G.A. (2016) Thermodynamic modeling of native formation Cu-Ag-Au-Hg solid solutions. *Applied Geochem.*, (66), 88-100.
- Knight J., Leitch C.H.B. (2001) Phase relations in the system Au–Cu–Ag at low temperatures, based on natural assemblages. *Can. Min.*, **39**, 889-905.
- Lozhechkin M.P. (1935) The Karabash deposit of cupriferous gold. *Trudy UFAN SSSR*, (4), 35-44. (In Russian)
- Melekestseva I.Ju., Juminov A.M. (2015) Formation conditions of gold-quartz veins of the Mechanikovskoe and Altyn-Tash deposits, Southern Urals: fluid inclusion and isotopic study. *Mineralogiya*, (2), 58-67. (in Russian)
- Murzin V.V., Varlamov D.A., Pal'yanova G.A. (2017) Conditions of the formation aurum-bearing magnetite-chlorite-carbonate rocks from ultrabasite Karabash massife. *Geol. Geofiz.*, **58**(7) 1006-1020.
- Murzin V.V., Varlamov D.A., Popov V.A., Erokhin Ju.V., Rakhov E.V. (2005) Mineralogy and geochemistry of gold–rare-metal–REE mineralization in chlorite-carbonate rocks of the Karabash ultramafic massif, the Southern Ural. *Ural'skii mineralogicheskii sbornik*, **13**. Miass, IMin URO RAN, 123-145. (In Russian)
- Murzin V.V., Varlamov D.A., Ronkin Ju.L., Shanina S.N. (2013) Origin of Au-bearing Rodingite in the Karabash massif of Alpin-type ultramafic rocks in the Southern Urals. *Geol. Rudn. Mestorozd.*, **55**(4), 320-341. (In Russian)
- Murzin V.V., Shanina S.N. (2007) Fluid regime and origin of gold-bearing rodingites from the Karabash Alpine-type ultrabasic massif, Southern Ural. *Geokhimiya*, (10), 1085-1099. (In Russian)
- Novgorodova M.I., Tsepina A.I., Kudrevich I.M., Vyal'sov L.N. (1977) New data on crystal chemistry and properties of natural intermetallic compounds in the copper-gold system. *Zap. Vsesoyuz. miner. Obshch.*, **106**(5), 540-552. (In Russian)
- Perelyaev A.P. (1948) Zolotaya Gora deposit. *200 let zolotoi promyshlennosti Urala* [200-years of gold industry of the Urals]. Sverdlovsk, UFAN SSSR, 285-295. (In Russian)
- Pokrovskiy P.V., Murzin V.V., Berzon R.O., Yunikov B.A. (1979) Mineralogy of native gold at the Zolotaya Gora deposit. *Zap. Vsesoyuz. miner. Obshch.*, **108**(3), 317-326. (In Russian)
- Popov V.A. (2012) Aurum and argentum in the Urals carbonatites. *Ural'skaya mineralogicheskaya shkola – 2012* [Uralian mineralogical school-2012]. Ekaterinburg, IGG URO RAN, 129-133. (In Russian)
- Redder E. (1987) *Fluidnye vklucheniya v mineralakh*. Т. 1 [Fluid inclusions in minerals. Vol. 1]. Moscow, Mir Publ., 560 p. (In Russian)
- Spiridonov E.M., Pletnev P.A. (2002) *Mestorozhdenie medistogo zolota Zolotaya Gora (o zoloto-rodingitovoi formacii)* [Zolotaya Gora deposit of cupriferous gold]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 220 p. (In Russian)

## REFERENCES

- Barton P.B., Skinner B.J. (1982) Sulfide mineral stabilities. *Geokhimiya gidrotermal'nykh rudnykh mestorozhdenii* [Geochemistry of hydrothermal ore deposits]. Moscow, Mir Publ., 238-327. (In Russian)
- Belogub E.V., Melekestseva I.Y., Novoselov K.A., Zabotina M.V., Tret'yakov G.A., Zaykov V.V., Yuminov A.M. (2017) Listwanite-related gold deposits of the South Urals (Russia): a review. *Ore Geology Rev.*, **85**, 247-270.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994) Interpretation of microthermometric data for  $H_2O$ -NaCl fluid inclusions. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. (Ed. B. De Vivo, M.L. Frezzotti. Pontignano); Siena, 1994, 117-130.
- Borisenko A.S. (1997) Study salt composition of fluid inclu-

sions in minerals by the cryometry method. *Geol. Geofiz.*, (8), 16-27. (in Russian)

Borodaevskiy N.I. (1948) Types of gold deposits related to ultramafic rocks in the Miass and Uchaly districts in the southern Urals. *200 let zolotoi promyshlennosti Urala* [200-years of gold industry of the Urals]. Sverdlovsk, UFAN SSSR, 316-330. (In Russian)

Chudnenko K.V., Pal'yanova G.A. (2014) Thermodynamic properties of solid solutions in the Ag–Au–Cu system. *Geol. Geofiz.*, **55**(3), 449-463. (In Russian)

Chudnenko K.V., Pal'yanova G.A. (2016) Thermodynamic modeling of native formation Cu-Ag-Au-Hg solid solutions. *Applied Geochem.*, (66), 88-100.

Knight J., Leitch C.H.B. (2001) Phase relations in the system Au–Cu–Ag at low temperatures, based on natural assemblages. *Can. Min.*, **39**, 889-905.

Lozhechkin M.P. (1935) The Karabash deposit of cupriferous gold. *Trudy UFAN SSSR*, (4), 35-44. (In Russian)

Melekestseva I.Ju., Juminov A.M. (2015) Formation conditions of gold-quartz veins of the Mechanikovskoe and Altyn-Tash deposits, Southern Urals: fluid inclusion and isotopic study. *Mineralogiya*, (2), 58-67. (in Russian)

Murzin V.V., Varlamov D.A., Pal'yanova G.A. (2017) Conditions of the formation aurum-bearing magnetite-chlorite-carbonate rocks from ultrabasite Karabash massife. *Geol. Geofiz.*, **58**(7) 1006-1020.

Murzin V.V., Varlamov D.A., Popov V.A., Erokhin Ju.V., Rakhov E.V. (2005) Mineralogy and geochemistry of gold–rare-metal–REE mineralization in chlorite-carbonate rocks of the Karabash ultramafic massif, the Southern Ural. *Ural'skii mineralogicheskii sbornik*, **13**. Miass, IMin URO RAN, 123-145. (In Russian)

Murzin V.V., Varlamov D.A., Ronkin Ju.L., Shanina S.N. (2013) Origin of Au-bearing Rodingite in the Karabash massif of Alpin-type ultramafic rocks in the Southern Urals. *Geol. Rudn. Mestorozd.*, **55**(4), 320-341. (In Russian)

Murzin V.V., Shanina S.N. (2007) Fluid regime and origin of gold-bearing rodingites from the Karabash Alpine-type ultrabasic massif, Southern Ural. *Geokhimiya*, (10), 1085-1099. (In Russian)

Novgorodova M.I., Tsepina A.I., Kudrevich I.M., Vyal'sov L.N. (1977) New data on crystal chemistry and properties of natural intermetallic compounds in the copper-gold system. *Zap. Vsesoyuz. miner. Obshch.*, **106**(5), 540-552. (In Russian)

Perelyaev A.P. (1948) Zolotaya Gora deposit. *200 let zolotoi promyshlennosti Urala* [200-years of gold industry of the Urals]. Sverdlovsk, UFAN SSSR, 285-295. (In Russian)

Pokrovskiy P.V., Murzin V.V., Berzon R.O., Yunikov B.A. (1979) Mineralogy of native gold at the Zolotaya Gora deposit. *Zap. Vsesoyuz. miner. Obshch.*, **108**(3), 317-326. (In Russian)

Popov V.A. (2012) Aurum and argentum in the Urals carbonatites. *Ural'skaya mineralogicheskaya shkola – 2012* [Uralian mineralogical school-2012]. Ekaterinburg, IGG URO RAN, 129-133. (In Russian)

Redder E. (1987) *Fluidnye vklucheniya v mineralakh*. Т. 1 [Fluid inclusions in minerals. Vol. 1]. Moscow, Mir Publ., 560 p. (In Russian)

Spiridonov E.M., Pletnev P.A. (2002) *Mestorozhdenie medistogo zolota Zolotaya Gora (o zoloto-rodingitovoi formacii)* [Zolotaya Gora deposit of cupriferous gold]. Moscow, Nauchnyi mir Publ., 220 p. (In Russian)