

Геохимические особенности включений в кварце золоторудных месторождений по данным анализа водных вытяжек методом ICP MS

Кряжев С.Г.¹, Прокофьев В.Ю.², Васюта Ю.В.¹

¹ЦНИГРИ МПР, Москва, Россия, s34@mail.ru

²ИГЕМ РАН, Москва, Россия, vpr@igem.ru

Geochemical characteristics of the inclusions in gold-bearing quartz resulting from ICP MS analysis of aqueous extracts

Kryazhev S.G.¹, Prokofiev V.Yu.², Vasyuta Y.V.¹

¹TsNIGRI MNR, Moscow, Russia, s34@mail.ru,

²IGEM RAS, Moscow, Russia, vpr@igem.ru.

Summary. Predominating forms of chemical elements identified in aqueous solutions extracted in the course of bulk geochemical analyses of fluid inclusions are examined. These include a). Elements occurred in fluids conserved by fluid inclusions (Na, K, Ca, Mg, Rb, Cs, Li, Sr, B, Br, occasionally Ba), b). Daughter solid mineral phases and/or micro sediments precipitated on the walls of fluid inclusions (As, Sb, Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Ge), and c). Disseminated and crystal structure impurities in quartz (Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Y, REE). The research is based on a large number of bulk geochemical analyses of fluid inclusions in quartz from gold deposits of various types. The regularities revealed by this study must be taken into account in calculations of element concentrations in hydrothermal fluids.

На протяжении всего периода изучения флюидных включений и до настоящего времени получение полных количественных данных о химическом составе заключенной в вакуолях жидкой фазы оказывалось возможным лишь с помощью валового анализа, выполняемого методом водных вытяжек. Несмотря на известные недостатки этого метода, его совершенствование и использование имеет важное значение для развития теории и практики термобарогеохимии (Ермаков, Долгов, 1979; Хитаров, Сущевская, 1980; и др.).

Появление в арсенале исследователей высокочувствительного метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) предоставило новые возможности анализа растворов водных вытяжек на широкий круг элементов, включая рудогенные металлы. Авторами данной работы методом ICP MS выполнено несколько сотен анализов водных вытяжек из кварца золоторудных месторождений различного типа. Анализы выполнены по единой методике, опубликованной в работе (Кряжев и др., 2006). Методика включает тщательную очистку пробы, вскрытие включений в кварцевом реакторе путем дробления или нагревания, газово-хроматографический анализ H₂O, CO₂, CH₄, приготовление вытяжки (0.5 г пробы + 7 мл очищенной воды), ионно-хроматографическое определение Cl⁻, SO₄⁻, F⁻ и определение остальных элементов методом ICP MS. Промытую после «рабочей» вытяжки пробу используют для приготовления «холостой» вытяжки. В большинстве проб включения вскрывали механическим способом. Часть параллельных навесок (около 5% проб) исследована с применением термического вскрытия включений (при 400°C).

Ниже изложены установленные авторами основные методические особенности анализа состава включений в кварце с применением ICP MS. Многообразие изученных золоторудных объектов позволяет предполагать, что выявленные закономерности имеют достаточно универсальный характер и в первую очередь связаны с фундаментальными физико-химическими и геохимическими факторами, влияющими на результаты анализа. Локальные особенности, присущие каждому конкретному месторождению, пока не рассматриваются.

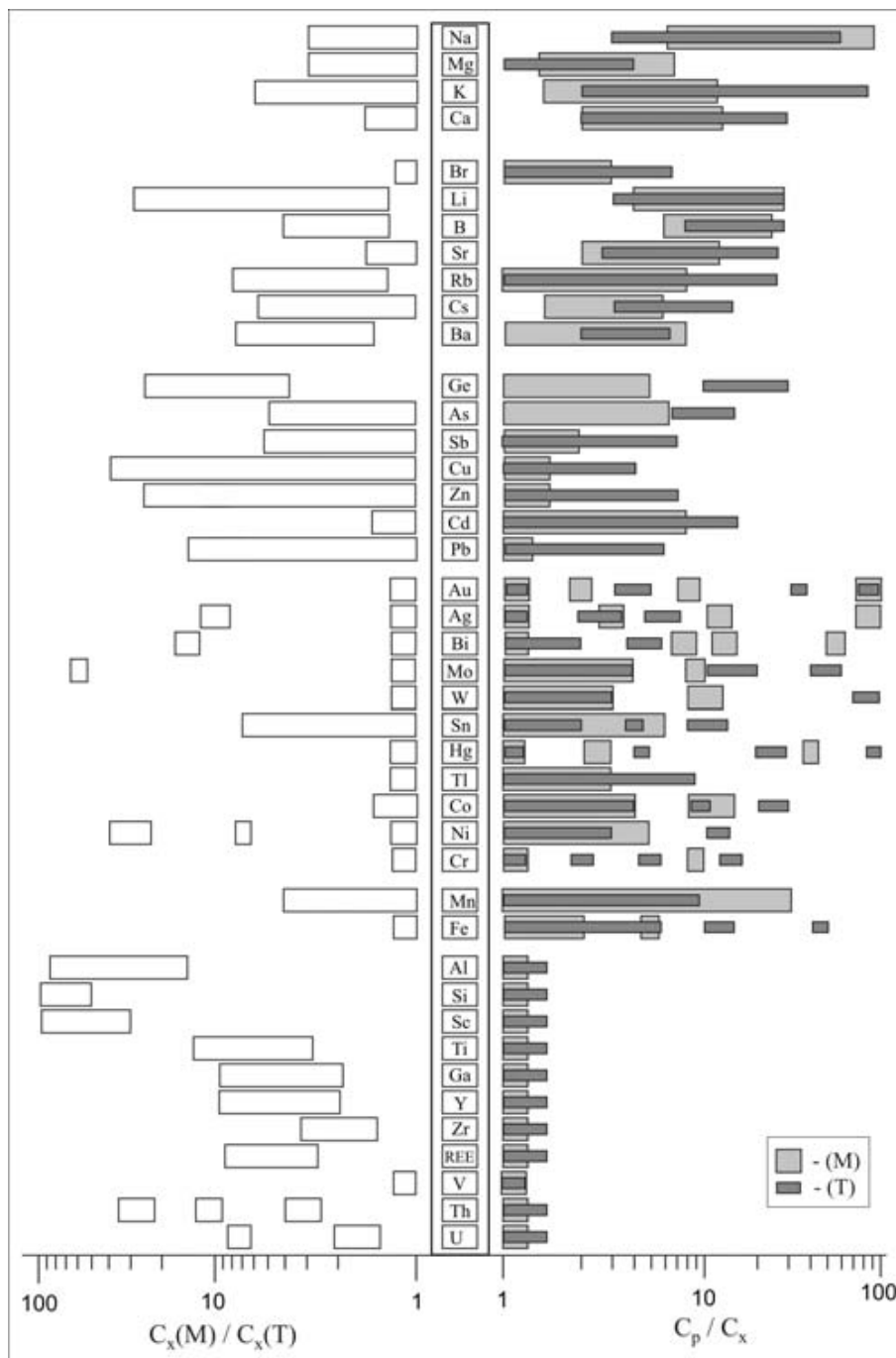


Рис. 1. Отношения концентраций элементов в "рабочих" (C_p) и "холостых" (C_x) вытяжках при механическом (М) и термическом (Т) вскрытии включений.

Fig. 1. Ratios between elements concentrations in "working" (C_p) and "blank" (C_x) extracts at mechanical (М) and thermal inclusions opening.

включениями проводился анализ корреляционных связей между всеми определяемыми компонентами. В результате выделены 4 группы элементов (рис.):

1. В группу *примесей* включены элементы, поступающие в вытяжку практически только из матрицы минерала-хозяина (кварца): **Si, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Y, REE**. Концентрация таких элементов в вытяжке прямо зависит от площади поверхности образца и оказывается одинаковой в «холостой» и «рабочей» вытяжках ($C_x(M) \gg C_x(T)$, $C_p=C_x$). Между всеми элементами обнаруживается сильная положительная корреляция.

Очевидно, что при анализе кварца определение концентрации указанных элементов в растворах включений полностью исключено. Отдельные положительные значения

На диаграмме (рис.) приведен список элементов, выявляемых при анализе вытяжек из жильного кварца методом ICP MS. Несмотря на рекордную чувствительность, ряд элементов в кварце золоторудных месторождений этим методом ни разу не установлен вследствие их чрезвычайно низкой концентрации в пробах (Ta, Nb, In, Hf, Be, I, Se).

Анализируемые элементы могут поступать в вытяжку из включений различного типа – флюидных, точечных (в т.ч. структурных), твердых минеральных (сопутствующих или ксеноморфных). Для определения источника элементов проведено сопоставление результатов, полученных при анализе холостых (C_x) и рабочих (C_p) вытяжек при механическом (М) и термическом (Т) способе вскрытия включений в параллельных навесках. Для серий образцов с однотипными флюидными

разности $C_p - C_x$ случайны и не могут рассматриваться как «полезный» сигнал включений. Прямая корреляция между содержаниями примесей и флюидных компонентов в вытяжках, наблюдающаяся при валовом анализе с механическим способом вскрытия включений, является следствием зависимости результатов от степени измельчения пробы.

2. К группе *ионов* относятся элементы, находящиеся в растворах флюидных включений: основные катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , их геохимические аналоги **Rb**, **Cs**, **Li**, **Sr**, реже **Ba**, а также **B** и **Br**. Концентрации перечисленных элементов в вытяжках практически всегда выше уровня холостого опыта ($C_p > C_x$) и находятся в прямой корреляционной зависимости от определяемых независимо содержаний флюидных компонентов в кварце (в первую очередь H_2O и Cl). Зависимость от площади поверхности либо не наблюдается, либо выражена значительно слабее, чем в группе примесей: $C_x(\text{M}) \geq C_x(\text{T})$.

Сопоставление данных валового анализа с криометрическими характеристиками индивидуальных включений свидетельствует о том, что более точные значения концентрации солей дает анализ с механическим вскрытием включений. Причина расхождений заключается в неполном извлечении солей из декрепитированных вакуолей и избыточное количество воды, выделяющееся из дефект-каналов кварца при нагревании.

3. В группу элементов-*индикаторов* входят присутствующие в кварце практически всех золоторудных месторождений **As**, **Sb**, **Cu**, **Pb**, **Zn**, **Cd**, **Ge**. В вытяжках они проявляются независимо от количества флюидных компонентов и элементов предшествующей группы. Эта особенность не позволяет считать растворы включений их основным источником. Очевидно, элементы находятся в кварце преимущественно в иной форме.

Установлено, что термическим способом указанные примеси извлекаются из кварца в существенно большем количестве: $C_p(\text{T}) > C_p(\text{M})$. Эта особенность позволяет предполагать, что элементы-индикаторы входят в состав оптически неразличимых дочерних минеральных фаз, либо микроосадков на стенках вакуолей, нерастворимых в воде, однако переходящих в раствор включений при нагревании. Масса такого осадка, вероятно, варьирует в зависимости от химического состава флюида и температуры захвата включений. Закономерное присутствие подобных образований отмечалось при исследовании индивидуальных вакуолей в кварце молибден-вольфрамовых и оловорудных месторождений (Рейф, Ишков, 1982).

4. *Редкие* элементы отличаются от элементов-индикаторов только значительно меньшей распространенностью. К ним относятся **Au**, **Ag**, **Bi**, **Mo**, **W**, **Sn**, **Hg**, **Tl**, **Co**, **Ni**, **Cr**. Повышенные концентрации перечисленных элементов встречаются в единичных пробах, поэтому невозможно статистически достоверно определить их связь с элементами других групп или с флюидными компонентами. Решение этого вопроса в каждом случае требует специального исследования, например, способом многократного анализа одной пробы с изменением числа вскрываемых вакуолей. На месторождении Дарасун, в частности, в составе растворов включений этим методом было установлены **Mo** и **Tl** (Кряжев и др., 2006).

Практически для всех элементов отмечены также аномалии, связанные с присутствием в жильном кварце микровключений сопутствующих или ксеноморфных минеральных фаз (карбонатов, сульфидов, слюд и др.). Состав таких микровключений, как правило, сходен с составом парагенезисов отдельных стадий минерализации на месторождениях, а также с химическим составом осадков в вакуолях (Доломанова и др., 1976). Вероятность поступления вещества из этого источника всегда следует принимать во внимание при анализе вытяжек из дробленых проб.

Приведенная выше группировка отражает наиболее общие закономерности, обусловленные устойчивостью коэффициентов распределения элементов между флюидом и твердыми фазами. Чем ближе коэффициент к единице, тем больше вероятность перехода элемента в другую группу в зависимости от локальных условий. Например, при низком содержании флюидных включений в образце доля поступающих из матрицы

минерала-хозяина элементов (таких, как Li, Ge и др.) может оказаться в вытяжке доминирующей и т.п.

Таким образом, использование данных рядового валового анализа для расчета содержаний большинства металлов в рудообразующих флюидах не имеет достаточных оснований. Основная часть рудогенных компонентов включений входит в состав твердых минеральных фаз, нерастворимых в условиях проведения анализа и требующих применения более широкого комплекса методов. На данном этапе более надежная оценка концентраций металлов во флюиде может быть сделана на основе анализа возможных форм их переноса при определенных РТХ-условиях рудоотложения. Анализ водных вытяжек при этом обеспечивает достаточно точное определение основных компонентов раствора (в т.ч. элементов второй группы «ионов»), создающих гидрохимический фон и дающих необходимую для термодинамических расчетов информацию.

Однако, количественное определение химического состава рудоносных растворов - только одна из задач, на решение которых направлен анализ водных вытяжек. Все отмеченные выше типы включений (газово-жидкие, кристалло-флюидные, минеральные и точечные) формируются при участии минералообразующего флюида и в определенной мере качественно наследуют его геохимическую специфику. Поэтому данные о концентрациях всех определяемых примесей в кварце, полученные валовым анализом включений при соблюдении единства методики для серии образцов, могут быть использованы с целью типизации различных геологических объектов, выяснения характера эволюции минералообразующих систем в пространстве и времени, а также для разработки новых поисково-оценочных критериев.

Литература:

Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. –М: Недра. 1979.

Доломанова Е.И., Лосева Т.И., Цепин А.И. Химический состав осадков в газовой-жидких включениях по данным рентгеноспектрального микроанализа. – В кн: Термобарогеохимия минералообразования. Изд-во Ростовского университета. 1976. С. 110–117.

Кряжев С.Г., Прокофьев В.Ю., Васюта Ю.В. Использование метода ICP MS при анализе состава рудообразующих флюидов гидротермальных рудных месторождений // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. № 4. 2006. С. 30–36.

Рейф Ф.Г., Ишков Ю.М. Возможности использования лазерного микроанализатора для изучения состава жидкой фазы индивидуальных включений. – В кн: Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений. –М: Недра. 1982. С. 14–25.

Хитаров Д.Н., Сушевская Т.М. Анализ состава жидкой фазы включений в минералах гидротермального генезиса. – В кн.: Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. –М.: Наука. 1980. С. 80–109.