

УДК 553.3:544.3;550.426.6

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ Ni-Co-As ( $\pm$ U-Ag), Co-S-As ( $\pm$ Au-W), Cu-Co-As ( $\pm$ Sb-Ag) МЕСТОРОЖДЕНИЙ

© 2019 г. В. И. Лебедев<sup>1,\*</sup>, А. А. Боровиков<sup>1,\*\*</sup>, Л. В. Гущина<sup>1,\*\*\*</sup>, С. И. Шабалин<sup>1</sup>

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

*\*E-mail: lebedev@igm.nsc.ru*

*\*\*E-mail: borovik@igm.nsc.ru*

*\*\*\*E-mail: gushchina@igm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 21.03.2018 г.

После доработки 12.12.2018 г.

Принята к публикации 27.02.2019 г.

Проведено обобщение результатов изучения состава металлоносных флюидов собственно кобальтовых месторождений гидротермального генезиса, формировавшихся в различных геодинамических обстановках в связи со становлением щелочных и щелочно-базитовых интрузивов и даек. Для определения физико-химических параметров рудоотложения по флюидным включениям в минералах использовались как традиционные, так и новые инструментальные методы термобарогеохимии: термо- и криометрия, КР-спектроскопия; концентрации рудных и петрогенных элементов в индивидуальных флюидных включениях оценивались методом LA-ICP-MS. Полученные результаты послужили основой исследования, главной задачей которого являлось термодинамическое моделирование условий совместного переноса и отложения Co, Ni, Cu, Fe, Mg, Ca, Ag, Au, Bi, U, Pt и Pd с расчетом ряда равновесных состояний гидротермальной системы, по составу близкой к природным рудообразующим флюидам. Выявлены физико-химические факторы отложения самородных – золота, серебра, платины и палладия в рудах таких месторождений. Полученные данные могут послужить базой для разработки корректных генетических моделей рудообразующих систем собственно кобальтовых месторождений и содействовать решению проблем их поиска.

*Ключевые слова:* минеральный парагенезис, арсениды, сульфиды, термобарогеохимия, флюиды, газиво-жидкие включения, термодинамическое моделирование.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0016-777061331-63>

### ВВЕДЕНИЕ

Гидротермальные собственно кобальтовые месторождения существенно отличаются от других типов эндогенной минерализации комплексным составом руд, в которых, наряду с главными компонентами – Co, Ni и As, часто в значительных (иногда – промышленных) количествах отмечаются Ag, Au, Bi, U, Cu, Pb, Zn, Pd, Pt, W, F, Te и ряд других элементов. Различными исследователями (Schneiderhн, 1941; Крутов, 1959, 1978; Дымков, 1960; Унксов, 1954, 1958; Магакьян, 1961; Шишкин, 1965, 1973; Лебедев, 1971-б, 1986, 1998; Lebedev, 2003; Lebedev, Maacha, 2017; Амшинский и др., 1974; Борисенко и др., 1984) выделены промышленные типы кобальтовых месторождений: пятиэлементный (Ni-Co-Bi-Ag-U), кобальт-серебро-арсенидный (Ni-Co-Ag), медно-

кобальтовый сульфосольно-сульфоарсенидный (Cu-Co-As), золото-кобальтовый (Au-Co), медно-кобальт-вольфрамовый (Cu-Co-W). Большинство исследователей, признавая полигенность источников рудного вещества в рудах, связывают проявление в них такого широкого спектра рудных элементов с заимствованием их из вмещающих пород, участием в рудообразовании магматогенных флюидов гранитоидных, щелочно-базитовых или базитовых интрузий. Для некоторых металлогенических провинций предполагается активное участие в формировании кобальтовых месторождений высококонцентрированных металлоносных хлоридных флюидов, что доказывается данными изотопно-геохимических, термобарогеохимических и палеогидрогеологических исследований (Борисенко и др., 1984; Борисенко, 1999; Третьякова и др., 2008). Вместе с тем, проблема

появления высоких концентраций благородных металлов (Ag, Au, ЭПГ) в рудах кобальтовых месторождений не получила достаточного освещения в геологической литературе. И хотя для некоторых месторождений содержание благородных металлов определено, остается нерешенным ряд вопросов: какие факторы (магматические, геохимические или физико-химические) определяют сереброносность кобальтовых руд; чем определяется неравномерность содержаний золота в рудах; какой характер распределения в рудах этих месторождений элементов платиновой группы.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения физико-химических условий рудообразования гидротермальных кобальтовых месторождений на основе изучения флюидных включений в минералах продуктивных стадий рудоотложения использовались традиционные и новые инструментальные методы термобарогеохимии. Солевой состав растворов и их концентрация, а также плотность  $N_2$  и  $CO_2$  в газовой фазе включений определялись методом термо- и криометрии на микротермокамере THMSG-600 фирмы Linkam с диапазоном измерений  $196/+600$  °С. Для расчета концентраций  $Na_2SO_4$  и  $NaHCO_3$  во флюидных включениях использовался метод волюметрии (Ишков, Рейф, 1990). По термо- и криометрическим данным была установлена концентрация Na и K, явившихся внутренним стандартом для расчета концентрации других элементов во включениях по результатам LA-ICP-MS анализа. Методом КР-спектроскопии определялся состав газовой фазы флюидных включений, присутствие в растворах включений ионов  $HCO_3^-$ ,  $HS^-$  и  $SO_4^{2-}$  и диагностировались твердые фазы включений (спектрометр Ramanog U-1000 и детектор Horiba DU420E-OE-323 фирмы Jobin Yvon, лазер Millennia Pro, 532 nm, power 2w, фирмы Spectra-Physics). Методом сканирующей электронной микроскопии определялся состав твердых фаз во вскрытых включениях (микроскоп LEO 1430VP, детектор OXFORD). Определение концентрации рудных (S, Fe, Co, Cu, Zn, As, Sb, Mo, Ag, Th, U и др.) и петрогенных (Na, K, Ca, Mg, Rb, Sr, Cs и др.) элементов в индивидуальных флюидных включениях осуществлялось методом LA-ICP-MS (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой X-series 2 с лазерной приставкой UP-213 Nd:YAG). Содержимое флюидных включений исследовалось методом микрозондового рентгено-спектрального анализа, данные которого дополняли результаты метода LA-ICP-MS. Флюидные включения подвергались декрепитации с образованием солевых остатков, которые анализировались микрозондовым рентгеноспектральным методом (Борисенко и др., 1984).

### ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ, СВЯЗЬ С МАГМАТИЗМОМ И ВОЗРАСТ ОБРАЗОВАНИЯ СОБСТВЕННО КОБАЛЬТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Собственно кобальтовые – **Ni-Co-As** (U-Ag), **Co-S-As** (Au-W) и **Cu-Co-As** (Sb-Ag) месторождения гидротермального генезиса, размещаясь крайне неравномерно в планетарных и региональных типах структур, сосредоточены преимущественно в консолидированных областях, для которых характерно предшествующее рудно-магматическим процессам накопление соленосных толщ, а также проявление последующей тектономагматической активизации структур (Борисенко и др. 1984). Такие области, являющиеся металлогеническими провинциями, расположены в краевых частях платформ и щитов на границе с примыкающими к ним подвижными складчатыми сооружениями, а также внутри трансконтинентальных складчатых поясов, где представлены срединными массивами и жесткими блоками ранней консолидации.

Кобальтовые месторождения Центральной и Средней Азии, в том числе Алтае-Саянской складчатой области, относятся к генетическому классу эндогенных гидротермальных месторождений (табл. 1), характеризуются линейно-узловым распределением и представлены (как и в большинстве других металлогенических провинций мира) месторождениями трех формационных типов: никель-кобальтовым арсенидным (пяти-элементным), кобальтовым сульфоарсенидным и медно-кобальтовым сульфоарсенидно-блекловорудным (Лебедев, 1986, 1998).

В процессе металлогенических исследований кобальтоносных рудных узлов Центральной и Средней Азии, Западной Монголии и Северо-Западной Африки (Марокко) выполнен системный анализ влияния рудоконтролирующих факторов на особенности размещения и локализации месторождений кобальтовых и кобальтсодержащих руд (Лебедев, 1986, 1998; Lebedev, Maacha, 2017). В результате оконтурены главные кобальтоносные зоны и рудные узлы, а также определено доле-вое значение рудоконтролирующих факторов в локализации кобальтовой минерализации. Выявленные рудоконтролирующие факторы и особенности размещения собственно кобальтовых месторождений в Алтае-Саянской складчатой области и Анти-Атласком рудном поясе свидетельствуют о региональной закономерности: собственно кобальтовые месторождения сконцентрированы в контурах линейных протяженных зон, совпадающих с системами региональных разломов длительного развития и глубинного заложения (фиг. 1, 2).

Системами разломов – структурами повышенной проницаемости для производных верхней мантии Земли, разделены складчатые сооруже-

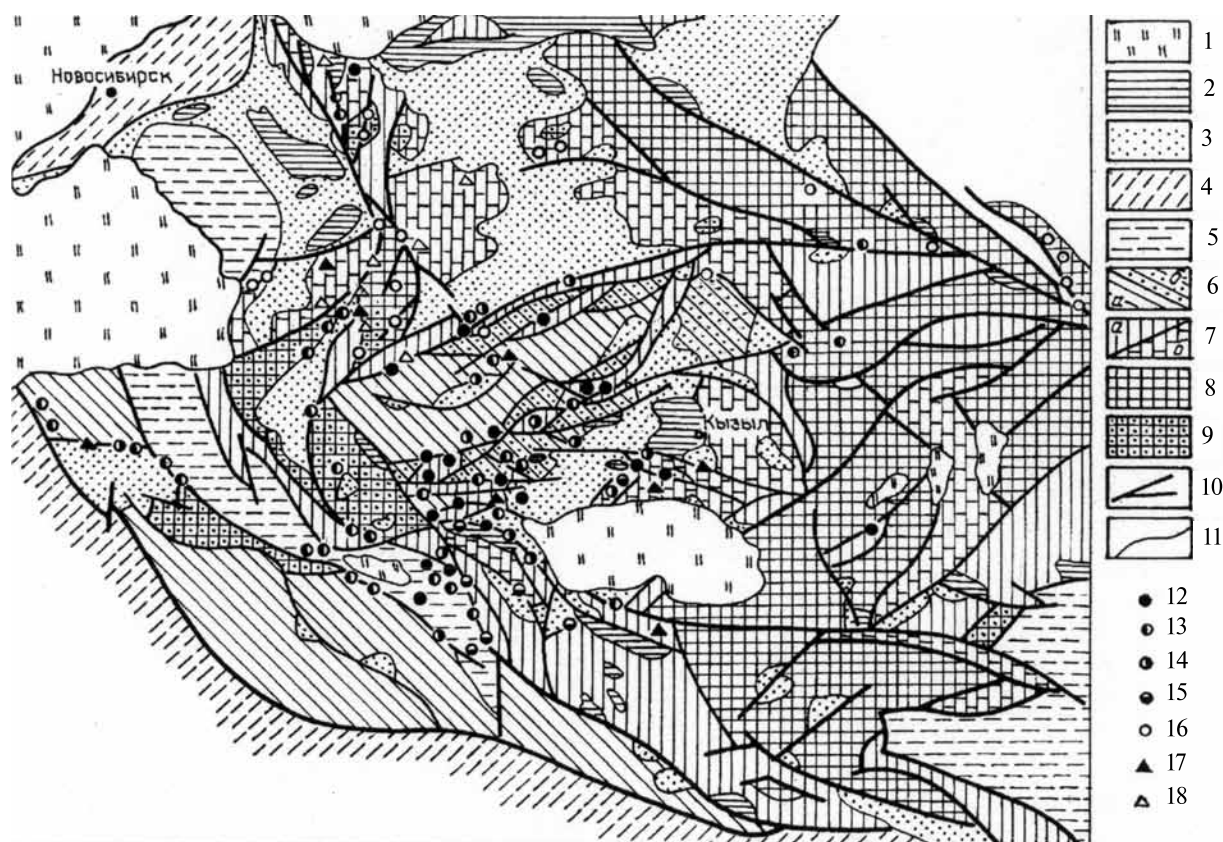
**Таблица 1.** Классификация гидротермальных собственно кобальтовых месторождений

Рудная формация	Минеральный состав	Связь с магматизмом	Околорудные изменения; отношение Co:Ni	<i>PVT</i> -параметры и компоненты флюидов	Примеры
Никель-кобальтовая арсенидная (пятиэлементная) Ni-Co-As (± U-Ag)	Скуттерудит, шмальтин-хлоантит, раммельсбергит, никелин, саффорит, леллингит (сульфиды железа и сульфосоли меди, серебра, сульфоарсениды кобальта, никеля и железа, самородные – серебро, золото, висмут и платиноиды, уранинит, галенит, сфалерит и др.)	Отдаленная парагенетическая с щелочно-базальтоидным магматизмом областей тектоно-магматической активизации; ассоциативная с посторогенным габброграносиенитовым субщелочным магматизмом	Аргиллизация, карбонатизация, березитизация; от 4:1 до 1:5	$T = 40–200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $P = 0.12–2\text{ кбар}$ ; $\Sigma C = 20–45\text{ мас.}\%$ . NaCl. CaCl <sub>2</sub> . Mg Cl <sub>2</sub> (J. Br. NH <sub>4</sub> )	Бу Аззер, Хову-Аксы, Эко-Бей, Яхимов, Актепе, Кобальт, Акол, Асхатин-Гол, Кызыл-оюк, Бай-Тайга
Кобальтовая сульфоарсенидная Co-S-As (± Au-W)	Кобальтин, глаукодот, герсдорфит, данаит, пирит (шеелит, сульфиды железа, меди и свинца, самородные – золото и висмут, арсениды кобальта)	Парагенетическая с гранитоидами повышенной основности, базитами повышенной щелочности позднеорогенного этапа	Окварцевание, хлоритизация, березитизация; 10-15:1	$T = 50–325\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $P = 0.12–0.7\text{ кбар}$ ; $\Sigma C = 15–35\text{ вес}\%$ в экв. NaCl; (NH <sub>4</sub> )	Кара-куль, Карагем, Владимировка, Тамбийское, Ульхункату, Толайлыг, Сагсай
Медно-кобальтовая сульфоарсенидно-блекловорудная Cu-Co-As (± Sb-Ag)	Теннантит, тетраэдрит, халькопирит, борнит, пирит (герсдорфит, глаукодот, герсдорфит, кобальтин, саффорит, сульфиды свинца и цинка)		Карбонатизация, окварцевание, аргиллизация; От 10:1 до 1:4	$T = 60–230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $P = 0.12–0.3\text{ кбар}$ ; $\Sigma C = 18–30\text{ мас.}\%$ экв. NaCl (Br. NH <sub>4</sub> )	Узуной, Хараджуль, Бутрахта, Шемушдаг, Акчат, Моген-Бурен

ния различного возраста консолидации. Существуют разные представления относительно времени формирования кобальтовых месторождений в Алтае-Саянской складчатой области. Разные авторы относили их к двум возрастным этапам: среднепалеозойскому (D–C) и позднемезозойскому (J–K). Накоплен большой объем новых геологических, геохимических и геохронологических данных, анализ которых позволяет выделить, по крайней мере, три рубежа формирования кобальтового оруденения (табл. 2): среднепалеозойский (D–C<sub>1</sub>), раннемезозойский (P<sub>2</sub>–T<sub>1</sub>) и позднемезозойский (J<sub>3</sub>–K<sub>1</sub>).

Со среднепалеозойским этапом (D–C<sub>1</sub>) связано образование кобальтовых руд в рудных полях месторождений: Хову-Аксы (Центральная Тува) – известковые скарны с сульфоарсенидами кобальта – 368–383 Ма (Ag-Ag-метод по серициту, фиг. 3); магнезиальные скарны с сульфоарсенидами кобальта и уранинитом – Владимировка (Северо-Восточный Алтай) – 406–410 Ма (Re-Os-метод по молибдениту и U-Th-Pb – по

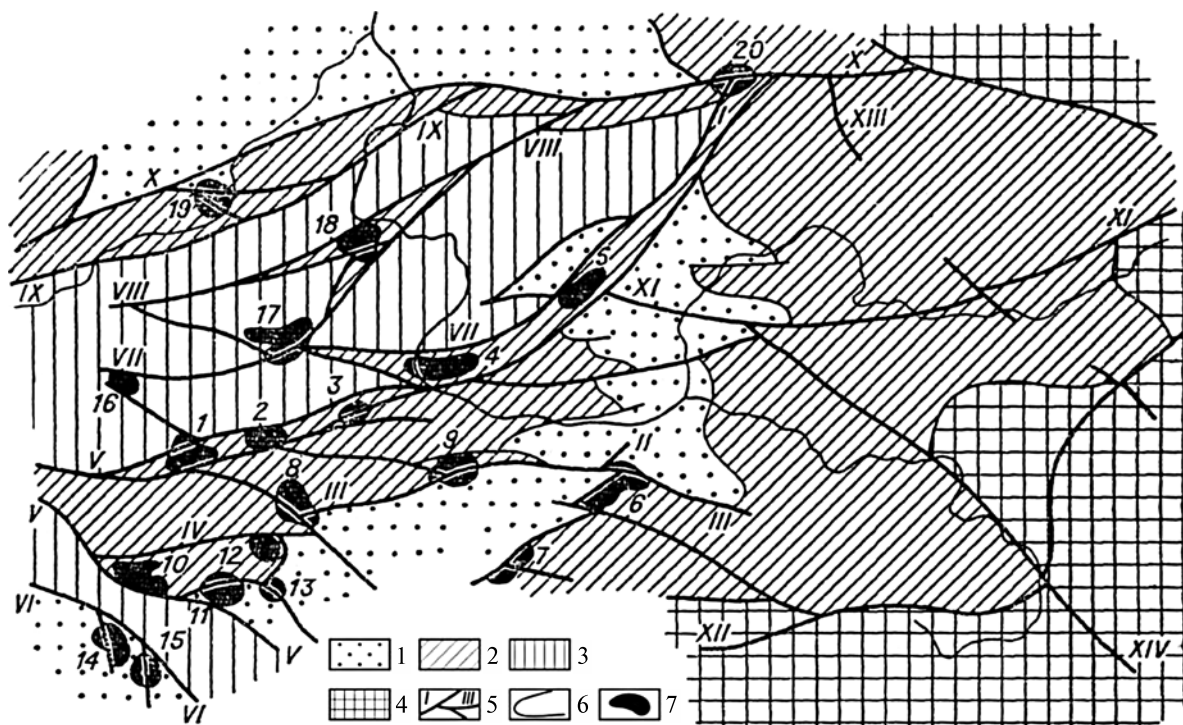
ураниниту); кобальтовые арсенидные жилы в магнетитовых скарнах Абакана и медно-кобальтовые блекловорудные жилы Хараджуля и Бутрахты (Хакасия) – 409 Ма (Ag-Ag-метод по серициту, фиг. 4); медно-кобальт-вольфрамовые руды в роговиках – Кара-Куль (Юго-Восточный Алтай) – 347–350 Ма (Ag-Ag-метод, фиг. 5). По данным Н.Г. Прокопцева и др. (Прокопцев, 1960), магнезиальные скарны месторождения Владимировка генетически связаны с габбро-диоритами Чарышского комплекса (D<sub>3</sub>–C<sub>1</sub>), а абсолютный возраст кобальтовых руд этого месторождения, определенный Re-Os-методом в аналитическом центре Чешской геологической службы (Прага) на термоионизационном изотопном масс-спектрометре (TIMS) по монофракции молибденита, соответствует 409.6 ± 2.7 Ма. В рудах Владимировского месторождения методом сканирующей микроскопии (SEM) был установлен уранинит, возраст которого, определенный U-Th-Pb-методом, соответствует 406 Ма. В Кумирском рудном узле, кроме того, K-Ag-методом продатирован Тимофе-



**Фиг. 1.** Схема размещения месторождений кобальтовых и кобальтсодержащих руд в структурах Алтае-Саянской складчатой области: 1 – отложения кайнозоя; 2 – мезозойские наложенные грабен-синклинали; 3 – терригенно-вулканогенные комплексы среднего–позднего девона и карбона; 4 – структурно-вещественные комплексы герцинид Кольвань-Томской, Рудно-Алтайской и Монголо-Алтайской систем; 5 – каледонско-герцинические структурно-вещественные комплексы Салаира, Горного Алтая и Северо-Западной Монголии; 6 – каледонские структурно-вещественные комплексы Западного Саяна, Тувы, Горного Алтая и Северо-Западной Монголии: а) флишеидные формации, б) молассоиды; 7 – салаирские структурно-вещественные комплексы: а) океанические осадочно-вулканогенные, б) островодужные вулканогенно-осадочные; 8 – структурно-вещественные комплексы байкалид Восточного Саяна и Хамардабан-Сангилен-Тарбагатайской складчато-блоковой системы; 9 – выступы байкалид в складчатых сооружениях фанерозоя; 10 – разломы; 11 – геологические границы. Месторождения: 12 – арсенидные никель-кобальтовые; 13 – кобальтовые сульфоарсенидные; 14 – кобальт-медные сульфоарсенидно-сульфосольные; 15 – рудопроявления сульфидно-сульфосольных руд; 16 – кобальтсодержащие объекты неясной формационной принадлежности; 17 – сульфидно-сульфоарсенидные кобальтоносные скарны; 18 – сульфоарсенидно-магнетитовые кобальтоносные скарны.

**Таблица 2.** Этапы формирования кобальтовой минерализации месторождений Алтае-Саян

Тип	D–C <sub>1</sub>	P <sub>2</sub> –T <sub>1</sub>	J <sub>3</sub> –K <sub>1</sub>
<b>Ni-Co-As</b> (± U-Ag)	Хову-Аксы – Co-скарны (368–383 млн лет) Абакан – Co-As жилы (409 млн лет)	Хову-Аксы – Ag-Bi-Co-As жилы (250–195 млн лет) Бай-Тайга – Co-As-U жилы (242–282 млн лет) Асхатин-Гол	Кызыл-оюк Хурен-Тайга Улаятай (118 млн лет) Тээли (118–120 млн лет)
<b>Co-S-As</b> (± Au-W)	Юстыд (356 млн лет) Владимировское (406 млн лет) Кара-Куль (347–350 млн лет) Кара-Оюк (356–353 млн лет)	Шемушдаг Акчат Сарыг-Даш (356–353 млн лет) Карагем Толайлыг Узун-Хем	
<b>Cu-Co-As</b> (± Sb-Ag)	Хараджуль (409 млн лет) Бутрахта (409 млн лет) Быструхинское	Узун-Ой Моген-Бурен Ашак-Тураз	Каат-Тайга Сергеевское Джулукуль



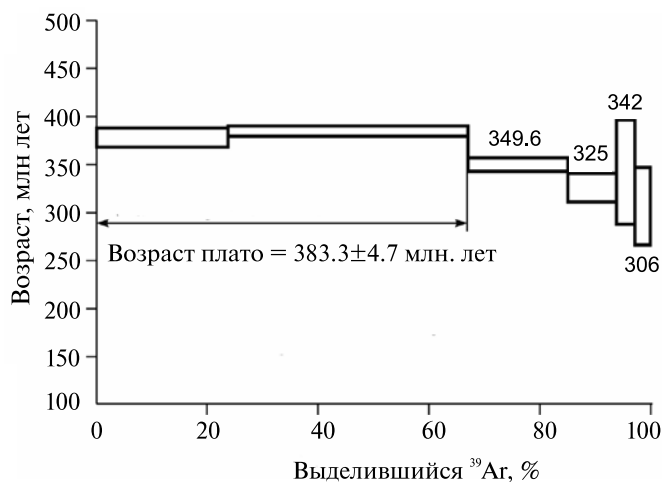
**Фиг. 2.** Схема размещения кобальтоносных зон и узлов на территории Тувы (Рудные ..., 1981): 1 – герциниевые краевые и межгорные прогибы; 2–4 – зоны складчатости: 2 – салаирской, 3 – каледонской, 4 – байкальской; 5 – глубинные и региональные разломы: I – Хемчикско-Куртушибинский, II – Убсунур-Баянкольский, III – Северо-Таннуольский, IV – Акхемский, V – Шапшальский, VI – Курайский, VII – Урский, VIII – Кантегирский, IX – Борусский, X – Кандатский, XI – Улугойско-Азасский, XII – Агардаг-Билинский, XIII – Чаваш-Мурэнский, XIV – Улугой-Каахемский; 6 – границы структурно-вещественных комплексов; 7 – кобальтоносные узлы: 1 – Байтайгинский, 2 – Алашский, 3 – Ишкинский, 4 – Урбунский, 5 – Иджимский, 6 – Хову-Аксынский, 7 – Улатайский, 8 – Чергакский, 9 – Иштихемский, 10 – Кызылоюкский, 11 – Толайлыгский, 12 – Акхеский, 13 – Барлыкский, 14 – Тоштузекский, 15 – Монгун-Тайгинский, 16 – Мунгашский, 17 – Карбайский, 18 – Кантегирский, 19 – Хараджульский, 20 – Амыльский.

евский габбро-диоритовый шток (370 Ma), который, как и Владимирский габброидный массив, относится к первой фазе Майорского комплекса, а также граниты третьей фазы Кирилловского массива (384 млн лет). U-Pb- и Th-Pb-методами определен абсолютный возраст Кумирского U-Sc-REE месторождения ( $393 \pm 7$  и  $402 \pm 10$  млн лет соответственно). Среднепалеозойский возраст (фиг. 5) кобальтового оруденения месторождений Кара-Куль, Юстыд, Кара-Оюк в Юстыдском рудном узле Юго-Восточного Алтая определен U-Pb-изотопно-геохронологическим методом ( $355.7 \pm 8.6$  Ma), а ассоциирующих с ним Sn-W (Ni-As), Cu-Co-W и Co-As типов минерализации – Ar-Ag-методом ( $352 \pm 6$  Ma).

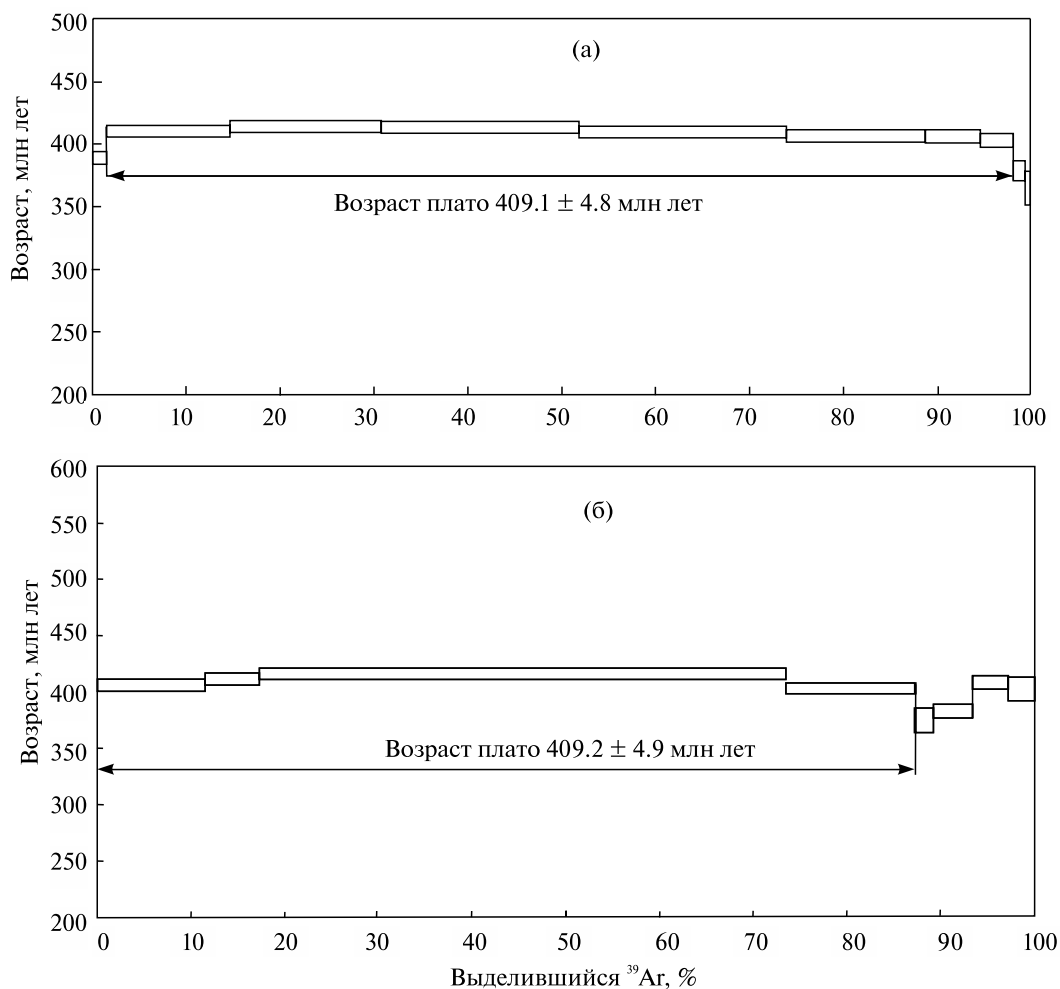
Среднепалеозойскими датировками характеризуются дорудные дайки габбро III фазы баянкольского комплекса ( $D_{2-3}$ ) на участке Глангара ( $399.7 \pm 3.7$  Ma) и монцодиорита II фазы Эдыгейского массива торгалыкского комплекса ( $vd D_3-C_1(tr)$ ) на участке Глангар ( $351.4 \pm 2.4$  Ma) Сарыг-Дашского рудного поля (фиг. 6, 7)

С раннемезозойским этапом ( $P_2-T_1$ ) связано образование никель-кобальт-арсенидной ми-

нерализации Юстыдского рудного узла на территории Юго-Восточного Алтая Юго-Западной Тувы и Северо-Западной Монголии, а также Cu-Co-сульфоарсенидно-сульфосольной – в Южно-Чуйском хребте Горного Алтая. Этот тип жиль-



**Фиг. 3.** Абсолютный возраст Co-скарнов месторождения Хову-Аксы (Tretiakova et al., 2010).

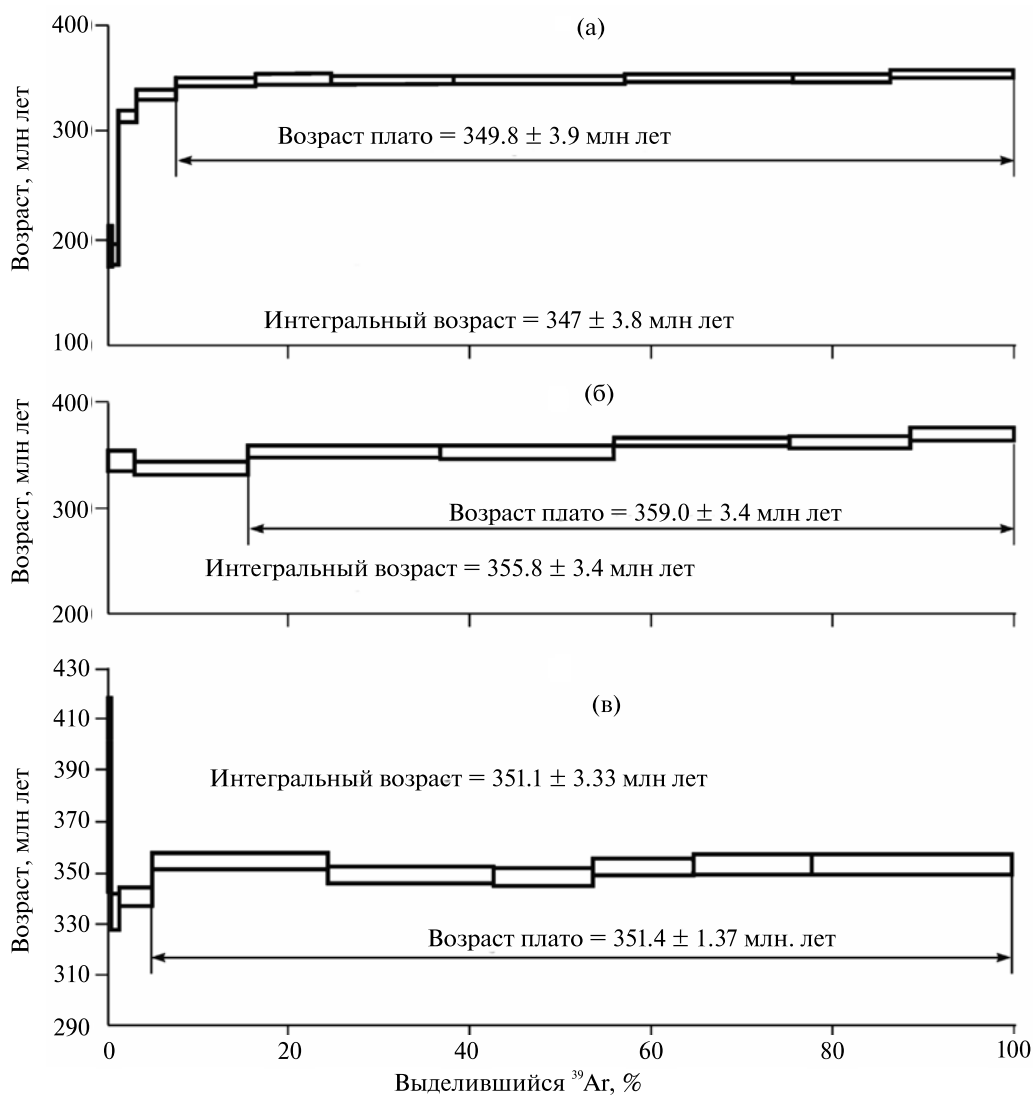


**Фиг. 4.** Результаты изотопно-геохронологических исследований серицита из арсенидных жил Абаканского (а) и медно-кобальтовых жил месторождений Хараджуль и Бутрахта (б).

ной минерализации наложен на все образования палеозойского возраста, включая магматические и осадочные породы девона, а также дайки долеритов пермо-триаса. При этом рудные тела с кобальтовой минерализацией пересечены дайками лампрофиров Чуйского комплекса, возраст которых (246–240 Ма) определен Ag-Ag-методом (Борисенко и др., 2010; Врублевский и др., 2004). В Юстыдском рудном узле установлено наложение на никель-кобальт-арсенидную (месторождение Асхатин-Гол) и серебро-сурьмяную минерализации (238 Ма, Ag-Ag-метод), а на Сагсайском месторождении в Северо-Западной Монголии – ртутного барит-киноварного оруденения на никель-кобальт-арсенидное. Возраст ртутного оруденения месторождений Тувы и Западной Монголии соответствует 231–234 Ма (Борисенко и др., 2010). Изотопно-геохронологическими исследованиями кобальтовых руд из месторождений Каргинской и Асхатингольской зон U-Pb-методом установлено, что период их формирования соответствует 258–250 Ма (Митропольский, Кулик, 1975). Таким образом, верхняя граница раннемезозойского

этапа находится в интервале 246–238 млн лет и соответствует рубежу перми и триаса, а нижняя определяется возрастом долеритов ( $P_2-T_1$ ), на которые накладывается кобальтовая жильная минерализация.

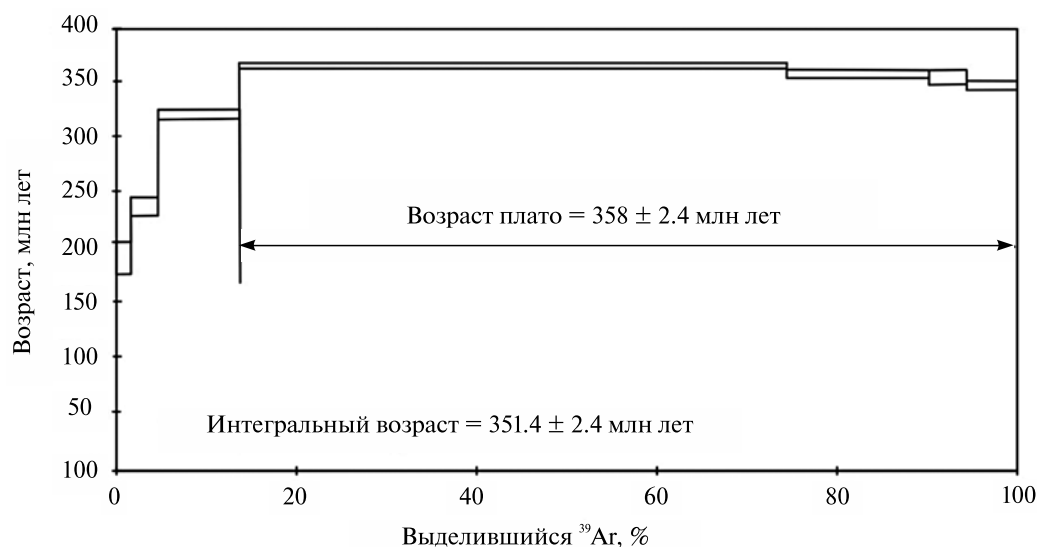
*Позднемезозойский этап ( $J_3-K_1$ )* формирования Co-минерализации выделяется на основании геологических данных о локализации никель-кобальтового арсенидного и медно-кобальтового сульфоарсенидно-сульфосольного жильных типов оруденения в юрских ( $J_{1-2}$ ) терригенных, гипсоносных отложениях Каргинского грабена (ЮЗ Тува, СЗ Монголия). Кобальтовая жильная, а также ассоциирующие с ней полиметаллическая (Cu, Pb, Zn) и баритовая минерализации наложены на юрские конгломераты, чем и определяется нижняя возрастная граница их формирования. В то же время, среди меловых терригенных отложений, несогласно перекрывающих толщи нижней–средней юры в восточной части Каргинского грабена, кобальтовая минерализация отсутствует, однако встречаются проявления медистых песчаников. Осадочная минерализация такого типа



**Фиг. 5.** Абсолютный возраст месторождений: а – Кара-куль (Cu-Co-W), б – Юстыд (Co-Sn-W); в – абсолютный возраст гранитоидов Юстыдского массива.



**Фиг. 6.** Абсолютный возраст (Ar-Ar-метод) роговой обманки из дайки габбро III фазы баянкольского комплекса ( $D_{2-3}$ ) на участке Тлангара.



**Фиг. 7.** Абсолютный возраст (Ar-Ar метод) амфибола из монцодиорита II фазы Эдыгейского массива торгалыкского комплекса (вд  $D_3-C_{1tr}$ ) на участке Тлангар.

более широко развита к югу в пределах локальных меловых прогибов Хархиринского хребта (Цаган-Шибетинская зона в Северо-Западной Монголии). В медистых песчаниках установлены повышенные содержания As, Sb, Ni, Co, Ag и Bi — элементов, весьма характерных для кобальтовой минерализации месторождений Каргинского грабена. К востоку от рассматриваемого района никель-кобальтовая арсенидная минерализация пространственно ассоциирует со щелочными интрузивами и залежами карбонатитов (Улатай-Чозский район), абсолютный возраст которых соответствует 118–120 Ма (Митропольский, Кулик, 1975; Никифоров и др., 2006).

#### МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ РУД, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОБАЛЬТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ВЕРОЯТНЫЕ ИСТОЧНИКИ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА

Интерес к кобальтовым месторождениям заметно возрос в связи с выявлением в их рудах, наряду с серебром, золотом, висмутом и ураном, промышленных концентраций элементов платиновой группы (в основном Pt и Pd) (Тимофеева, 1968; Королева и др., 1971; Коробейников, 1995, 2004; Лебедев, 1967, 1986, 1998; Третьякова и др., 2008, 2010; и др.). Это потребовало проведения специализированного минералого-геохимического изучения руд собственно кобальтовых мышьяковых месторождений. Установлено, что благородные металлы присутствуют в рудах различных формационных типов кобальтовых месторождений: **Ni-Co-As (U-Ag) низкотемпературных** (Хову-Аксы, Акол, Асхатин-Гол и Кызыл-оюк — в Туве; Карагем — в Горном Алтае; Мишуи, Таруни, Цен-

тральный и Восточный Бу Аззер, Агбар, Тамдрост, Иртем, Агудель и Айт-Ахман — в Марокко; Кобальт и Тандер Бей — в Онтарио; Эко-Бей и Порт Радий — в Северо-Западных Территориях Канады; Рудных Гор — в Германии и Чехии; Актепе — в Узбекистане; Ханарсильо — в Чили); **Co-S-As (Au-W) высоко-среднетемпературных** (Шемушдаг, Акчат, Акхем — в Туве; Акджилга — в Киргизии; Владимировское и Кара-Куль — в Горном Алтае); **Cu-Co-As (Sb-Ag) низкотемпературных** (Узуной и Мергенбулак — в Туве; Хараджуль и Бутрахта — в Хакасии) (табл. 3). В **Ni-Co-As** месторождениях благородные металлы отлагались либо совместно с арсенидами никеля и кобальта, образуя с ним тесные сростания, либо в составе минеральных парагенезисов, связанных с проявлением более поздних гидротермальных процессов, существенно оторванных во времени от этапа формирования арсенидных кобальтовых руд (Лебедев, 1986; Lebedev, 2003; Maacha *et al.*, 2015; Lebedev, Maacha, 2017). Характерно, что на таких месторождениях Hg-серебро отлагалось в составе малосульфидных парагенезисов (арсениды никеля, кобальта и железа с самородными висмутом, мышьяком и сурьмой). В процессе изучения особенностей распределения благородных металлов (Au, Ag и ЭПГ) в рудах гидротермальных кобальтовых месторождений установлено, что низкотемпературные объекты отличаются высокими содержаниями Ag (от 100 г/т до  $n \times 10$  кг/т) и, как правило, низкими концентрациями золота и ЭПГ. При этом наиболее высокие содержания серебра характерны для Ag-Ni-Co и Ni-Co-Bi-Ag-U месторождений.

Изучение температурных условий формирования руд кобальтовых месторождений, как и многих других физико-химических параметров гидротермального процесса, базируется в основ-



**Таблица 3.** Содержания благородных металлов в рудах гидротермальных кобальтовых месторождений Алтае-Саянской складчатой области (Третьякова и др., 2007, 2010)

Месторождение	Тип	Регион	Au (г/т)	Ag (г/т)	Pt (г/т)	Pd (г/т)
Каракуль	Co-As	Алтай	0.03–3.2	5.0–26	до 0.15	до 0.11
Владимировское	Co-As	Алтай	0.043–0.54	4.3–160	до 0.12	до 1.08
Абаканское	Co-As	Хакасия	до 0.2	до 3.1	0.01	до 0.02
Могенбурен	Cu-Co-As	Тува	до 0.0058	до 140	—	—
Мерген-Булак	Cu-Co-As	Монголия	до 0.024	12–1200	—	—
Сергиевское	Cu-Co-As	Монголия	до 0.46	до 34	—	—
Хараджуль	Cu-Co-As	Хакасия	0.45–1.2	84–493	0.01	до 0.016
Хову-Аксы	Ni-Co-As	Тува	до 1	до 290	—	—
Асхатин-Гол	Ni-Co-As	Тува	до 1	70–1700	—	—
Акольское	Ni-Co-As	Тува	0.015	до n*1 кг/т	—	—
Сагсайское	Hg(Co)	Монголия	до 4.5	до 140	—	—

ном на всестороннем исследовании газовой-жидких включений в минералах. Материал для их изучения отобран на кобальтовых месторождениях, относящихся к различным рудным формациям. Исследования гидротермальных кобальтовых месторождений, руды которых характеризуются разным содержанием Au, Ag, Bi, Pt, Pd, U и Hg, включали: изучение минералогического состава руд; геохимические исследования кобальтовых руд для выяснения особенностей распределения золота, серебра, элементов платиновой группы и ряда других ценных компонентов; сравнительный анализ состава растворов и газовой фазы флюидных включений; геохронологические и изотопно-геохимические исследования для выяснения роли магматических и вмещающих пород в формировании разных минеральных типов кобальтового оруденения.

**Co-S-As (Au-W)** относительно высокотемпературные руды формировались в связи со становлением и развитием корово-мантийных габбро-гранитных либо субщелочных базит-гранитных рудно-магматических систем коллизионного этапа. Для них установлен контроль рудоотложения зонами предшествующих контактово-метасоматических изменений пород, возникавших при становлении гранитоидных массивов. Геохимическая специализация рудно-магматических систем и синхронность проявления базитового и гранитоидного магматизма являются причиной присутствия золота и ЭПГ, а также шеелита и повышенных содержаний Sn в Co-сульфоарсенидных рудах месторождения Кара-Куль (табл. 3).

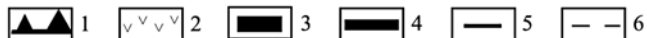
**Ni-Co-As (U-Ag)** низкотемпературные месторождения, в том числе Хову-Аксы и Бу Аззер (фиг. 8, 9), представлены многостадийными кварцево-карбонатными (иногда с баритом) жилами, выполненными преимущественно арсенидами Co, Ni и Fe при подчиненном количестве сульфоар-

сенидов, сульфидов Cu, Fe, Pb и Zn, сульфосолей Ag, Cu и Te, самородных Ag и Bi, иногда – минералов ЭПГ. Месторождения локализованы в контурах зон, контролирующих размещение даек субщелочных базальтоидов и сиенитов, прорывающих породы офиолитовой ассоциации (Бу Аззер), известковые (Хову-Аксы, Асхатин-Гол, Абакан) или магнезиальные (Бай-Тайга, Владимировка) скарны.

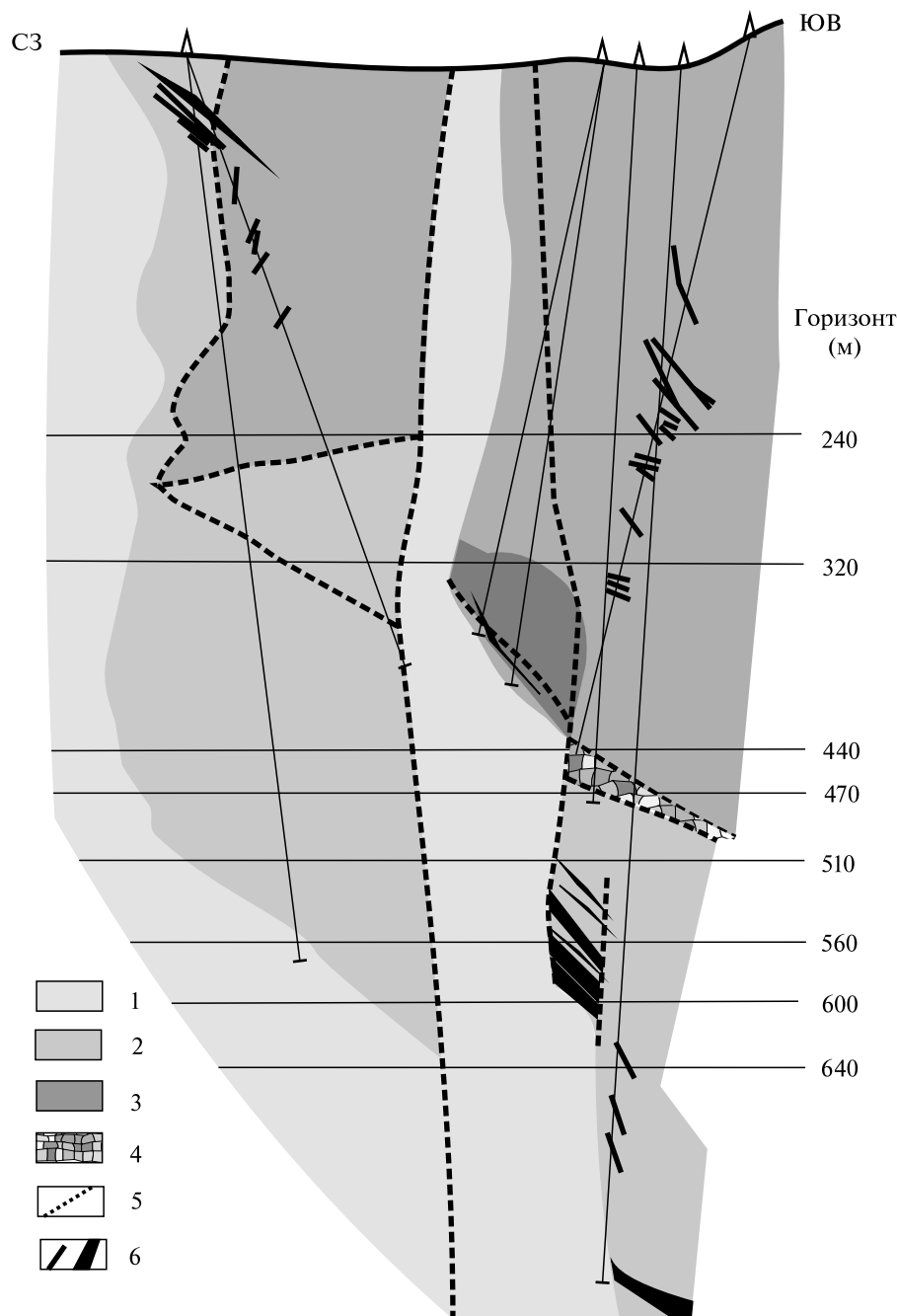
Процессу отложения Co-S-As-минерализации в скарнах Хову-Аксынского, Владимировского и Акджилгинского месторождений предшествует внедрение даек основного и среднего состава. Рудообразующие флюиды этих месторождений отличаются наиболее высокими температурами гомогенизации флюидных включений среди всех известных типов собственно кобальтовых месторождений. На месторождении Акджилга (Южная Киргизия) наиболее высокие температуры ( $T_{\text{гом}} = 200–325\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) установлены в крупнокристаллическом кальците, выполняющем пустоты среди раздробленных скарнов, сцементированных кварцем, арсенопиритом, аксинитом и кальцитом. Кварц и кальцит более позднего сульфоарсенидного парагенезиса характеризуется относительно низкими температурами гомогенизации включений ( $280–50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Температуры гомогенизации двухфазных и трехфазных с кубиком галита включений в кварце из жил месторождения Акджилга с арсенидами кобальта укладываются в интервал  $165–50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Аналогичные включения в кварце месторождения Кара-Куль гомогенизировались при  $T_{\text{гом}}$  от  $280\text{ до }180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Концентрация солей в рудообразующих растворах варьирует от 27 до 18 мас.% на Владимировском и от 32.5 до 20 мас.% на Акджилгинском месторождениях при соотношении  $\text{CaCl}_2/\text{NaCl} = 1/1$ . Наиболее высокие содержания Au (226 ppm) в Co-сульфоарсенидных рудах месторождения Акджилга характерны для мощных

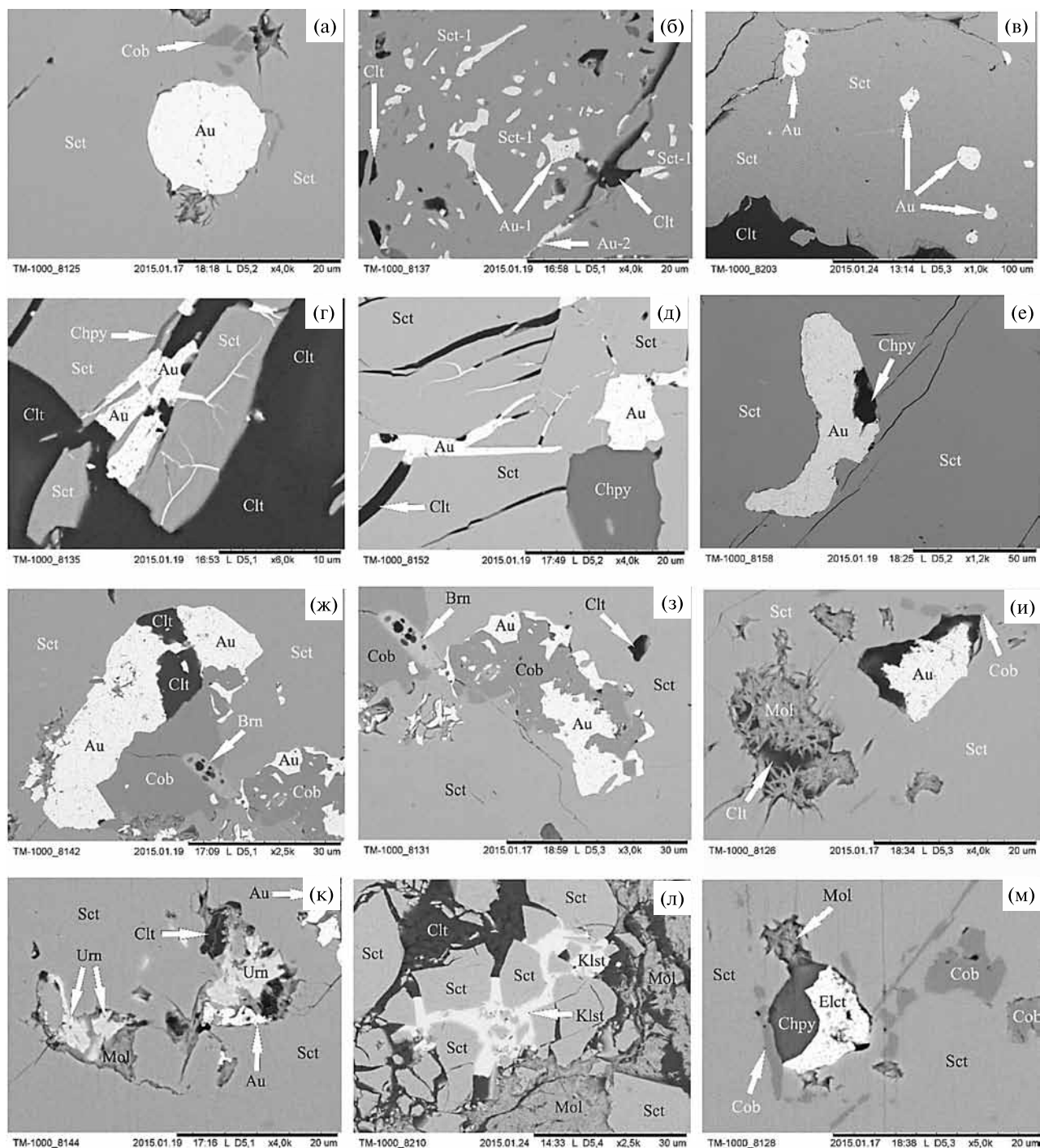
Минерал	ЭТАПЫ										
	Метасоматический					Гидротермальный					
	I	II	III	IV	V	VI	Рудный			X	XI
VII							VIII	IX			
андрадит	■										
гроссуляр	---		—								
геденбергит	■										
диопсид	—		—								
мариалит	■										
клиноцоизит	—										
роговая обманка	■	—	—		—						
магнетит		—	—								
актинолит		■	—		—						
тремолит		—			—						
кварц		—	■	—	■	—	■	■	■	■	■
кальцит		—	—		—	■	—	■	■	■	■
пирит		—	—		—	—	—			—	
пирротин		—	—		—						
халькопирит		—	—		—		—	—	—	—	
арсенопирит		—	—		—					—	
кобальтин		—	—								
хлорит			—	—	—	—					—
галенит			—		—		—	—	■	—	
сфалерит			—		—			—	—		
марказит			—		—	—					
альбит				■							
ортоклаз				—							
пренит				■		—				—	
микроклин				—							
турмалин				—							
датолит				—							
тальк					—						
халцедон					—						—
шабазит					—						
никелин							■	■	—		
доломит						—	■	■	■		
хлоантит							■	■	■	—	
раммельсбергит							■	■	■	—	
серебро							—	—	—	—	
висмут							—	—	—	—	
шмальтин							—	■	■	■	
леллингит							—	—	■	■	
анкерит							■	—	—	—	
сидерит							—	—	■	■	
борнит							—	—	—	■	
теннантит							■	—	—	■	
Со скуттерудит								■	■	■	
сафлорит								■	■	■	
маухерит								—	—	—	
полидимит								—	—	—	
аргентит								—	—	—	
мышьяк								—	—	—	
барит								—	—	—	
гематит					—				—	—	—
Тектоническое дробление, дайки	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Температура гомогенизации, °C; минерал	?	?	350–280, гранат	270–250, турмал.	290–230, кварц; 270–180, кальцит	35–80–40, кварц, кальцит	40–60–80–100, кварц, доломит, кальцит	110–70–40, кальцит	40–135, кальцит	160–100–40, кальцит, кварц	<40, кальцит
Давление, атм; минерал	?	?	?	?	>550–700, кальцит	от 200 до 2000, доломит + кальцит			?	Гидростатическое	
Состав растворов			NaCl, CaCl <sub>2</sub> , KCl	NaCl, KCl, CaCl <sub>2</sub>	NaCl, CaCl <sub>2</sub> , KCl	?	NaCl + CaCl <sub>2</sub> + KCl + H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	?	CO <sub>2</sub>	NaCl, CaCl <sub>2</sub>
Концентрация, вес. %			36	30–31	31–33	30–35			35	20–25	



**Фиг. 8.** Последовательность и физико-химические параметры образования минералов метасоматического и гидротермального генезиса арсенидного кобальтового месторождения Хову-Аксы (Лебедев, 1971а, 1986): 1 – интенсивность дизъюнктивной тектоники; 2 – дайки основного состава; 3–6 – распространение минералов: 3 – главные, 4 – распространенные, 5 – второстепенные, 6 – редкие. I–XI – стадии: I – гранат-пироксен-скаполитовая; II – актинолит-магнетит-сульфидная; III – гранат-амфибол-сульфоарсенидная; IV – турмалин-полевошпатовая; V – халцедон-цеолит-сульфидная; VI – кварц-хлорит-карбонатная; VII – доломит-никелин-раммельсбергитовая; VIII – кальцит-скуттерудитовая; IX – кварц-сафлоритовая; X – сульфидно-сульфосольная; XI – барит-карбонатная. Солевой состав растворов флюидных включений был определен на основании данных криометрии и результатов анализа водных вытяжек из кварца.



**Фиг. 9.** Геологический разрез по скважинам (показаны на разрезе), вскрывшим в 2014–2015 гг. продуктивную золото-молибденит-настуран-скуттерудитовую минерализацию в интервалах глубин 440–744.5 м (Lebedev, Maacha, 2017). Разрез составлен группой экспертов ВОЗГЕО РФ (под научным руководством В.И. Лебедева) в 2015 г. по материалам геологической службы рудника Bou Azzer и в английской версии включен в монографию (Lebedev, Maacha, 2017). Условные обозначения: 1 – эффузивные породы, 2 – серпентиниты, 3 – диориты, 4 – брекчия, 5 – тектонические нарушения, 6 – рудная минерализация.



**Фиг. 10.** Морфология вкраплений самородного золота и электрума в арсенидных парагенезисах кварцево-карбонатных жил структуры Couloir месторождения Bou Azzer Est (527–887 м).

а – самородное золото в скуттерудите; б – самородное золото в скуттерудите с просечками хлорита; в – самородное золото в скуттерудите; г – самородное золото в хлорите, цементирующем брекцию скуттерудита; д – самородное золото в скуттерудит-халькопировом парагенезисе; е – самородное золото с халькопиритом в скуттерудите; ж – самородное золото в скуттерудит-кобальтин-халькопировом парагенезисе; з – самородное золото в реликтовом обособлении кобальтина, замещенного скуттерудитом; и – самородное золото и молибденит в хлорите среди скуттерудита; к – самородное золото и уранинит в хлорите среди скуттерудита; л – клаусталист в брекции скуттерудита, сцементированного хлоритом; м – электрум с халькопиритом и молибденитом в скуттерудите с реликтами кобальтина. Сокращения названий минералов: кобальтин – Cob, скуттерудит – Sct, хлорит – Clt, самородное золото – Au, электрум – Ект, халькопирит – Chpy, молибденит – Mol, браннерит – Brn, клаусталист – Klst, уранинит – Urn. Фотографии вкраплений золота и электрума выполнены на электронном микроскопе Tashiba-TM-1000 в ТуВИКОПР СО РАН (аналитик Е.Н. Тимошенко).

глубоко эродированных зон гидротермально и метасоматически измененных пород в экзоконтактах крупных интрузивов базитового и гранитоидного состава. Установлено (Павлова, Боровиков, 2008), что самородное золото без примеси серебра отлагалось в рудах этого месторождения при относительно высоких температурах.

Присутствие промышленных концентраций золота в составе кварц-скуттерудит-молибденит-гематит-сульфидного минерального парагенезиса с браннеритом и настураном в жилах F 7/5 и St-2 месторождения Бу Аззер Center на глубинах до 160 м предшествовало отложению арсенидов кобальта, а в жильной зоне Colloir месторождения Бу Аззер East на глубинах 527–887 м (фиг. 10) – отлагалось на завершающей стадии формирования арсенидных кобальтовых руд (Лебедев, 1998; Lebedev, Maacha, 2017).

Наличие самородного золота с примесью Ag до 15 мас.% в кварцево-карбонатных жилах с кобальтином и арсенидами Ni, Co и Fe месторождений Бу Аззер East, Акбар, Таруни и Мешуи является доказательством того, что ценные компоненты частично были выщелочены поздними хлоридными гидротермальными растворами из неопротерозойских серпентинизированных и лиственитизированных перидотитов, а также привнесены в зону рудоотложения флюидами, отделявшимися

от базитового мантийного расплава. Наложенные на серпентиниты гидротермальные изменения лиственит-березитовой фации указывают на близкий к нейтральному слабокислый характер гидротермальных растворов. Анализ водных вытяжек из включений в кварце и кальците месторождения Хову-Аксы позволил установить, что главными компонентами в растворах являются Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup> (1.47 г/л), а аналогичный анализ вытяжек из кварца месторождения Бу Аззер Center – еще и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Данные криометрического изучения флюидных включений и результаты анализа водных вытяжек из кварца рудных жил хорошо согласуются между собой и свидетельствуют о том, что в солевом составе рудообразующих флюидов преобладающими компонентами являются NaCl и CaCl<sub>2</sub>.

На месторождении Бу Аззер температуры гомогенизации флюидных включений в дорудном кварце изменялись от 250 до 120 °С, а в период отложения минералов арсенидной стадии температура гомогенизации постепенно повышалась в начале процесса рудоотложения от 200 до 270 °С, а затем снижалась в заключительный период до 40–50 °С (табл. 4). С помощью LA-ICP-MS-анализа в составе 3-фазовых включений с переменным соотношением раствора и газа (от 5:1 до 1:2) в кварце и кальците из минеральных

**Таблица 4.** Температура гомогенизации, концентрация растворов и компоненты газовой фазы флюидных включений в минералах руд собственно кобальтовых гидротермальных месторождений

Месторождение, район	T гом., °С	Концентрация в экв. NaCl, мас.%; компоненты газовой фазы	Источник
Ni-Co-As (±U-Ag-Au)			
Бу-Аззер Center (Марокко)*	250–50	39–15; CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	Борисенко и др., 1971, Лебедев, 1998 Lebedev <i>et al.</i> , 2016 Lebedev, Maacha, 2017
Бу-Аззер East (Марокко)*		34–27; CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	
Хову-Аксы (АССО)*	250–50	35–28; CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	
Асхатин-гол (АССО)		31.5–18; CO <sub>2</sub>	
Актепе (Узбекистан)	280–50	22–1.9; CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Коваленкер и др., 1994
Яхимов (Чехия)	210–70	38–2.5	Борисенко, 1999,
Залеси (Чехия)	130–80	28.5–0; CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Dolnichek <i>et al.</i> , 2009
Silver Century,		40–1.5; CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Scott, O'Connor, 1971
Silverfield (Канада)	275–127	35–0	Kerrich <i>et al.</i> , 1989
Конгсберг (Норвегия)			Segalstad, 2000
Co-S-As(±Au-W-U)			
Акджилга (Киргизия)	280–50	32.5–20	Лебедев, 1998 Третьякова и др., 2010
Кара-Куль (Алтай)	280–180	27–18	
Владимировка (Алтай)	280–50		
Cu-Co-S-As (±Sb-Ag)			
Хараджиль (Хакасия)	145–105	29–15; CO <sub>2</sub>	Лебедев, 1998 Третьякова и др., 2010
Бутрахта (Хакасия)	115–60	29–15	
Узуной (Тува)			
Акчат (Тува)			

Примечание. \* – в растворах флюидных включений присутствует NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

ассоциаций продуктивных на кобальт стадий месторождения Бу Аззер были установлены высокие содержания рудных элементов: Co (0.03%), Ni (до 0.2%), As (до 0.15%), Mn (до 1%), Fe (8.6–1.8%), Cu (до 700 ppm), Zn (0.9%), Ag (300 ppm). Примечательно, что данные LA-ICP-MS анализа, касающиеся присутствия заметных количеств Ni в составе флюидных включений, подтверждают результат анализа водных вытяжек.

Солевая концентрация рудообразующих флюидов оставалась достаточно высокой в течение всего процесса рудоотложения (табл. 4). Вертикальный градиент изменялся с глубиной от 8.4 до 11.6 °C/100 м, а давление от 12 до 30 МПа. Значения  $\delta^{18}\text{O}$   $\text{H}_2\text{O}$  растворов, отлагавших Ni-Co-As руды месторождений рудного узла Бу Аззер – Эль Граара, повышаются от глубоких горизонтов к поверхности от –1.0 до +3.7‰ для доломита и от 0 до +1.6‰ для кальцита, а на месторождении Хову-Аксы от +2.5 до +3.7‰ для кальцита, что свидетельствует о смешении разных типов растворов. Изотопный состав серы сульфидов ( $\delta^{34}\text{S}$  от –6.2 до 4.9‰) и сульфатов (барит,  $\delta^{34}\text{S}$  24–26‰) месторождения Бу Аззер демонстрирует отсутствие изотопного равновесия между сульфатной и сульфидной серой и указывает на то, что сульфатная сера, вероятнее всего, привнесена экзогенными хлоридными водами из кембрийских и девонских эвапоритовых толщ Анти-Атласа. Изотопный состав углерода карбонатов руд месторождений Бу Аззер, Хову-Аксы и Асхатин-гол характеризуется интервалом значений  $\delta^{13}\text{C}$  от +0.5 до –6.5‰, что может объясняться смешением углерода осадочных карбонатов и магматических флюидов. В целом значения  $\delta^{18}\text{O}$  рудообразующих растворов, отвечающие параметрическим характеристикам кислорода смешанного источника “магматогенный флюид – экзогенные воды”, для месторождений рудного узла Бу Аззер – Эль Граара колеблются от –6.3 до +5.9‰, а для Хову-Аксы – от –4.5 до +4.8‰. Это фиксируется также данными по изотопному составу He месторождения Бу Аззер Center ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.75\text{--}6.16 \times 10^{-6}$ ), которые указывают на присутствие существенной доли мантийного гелия в составе рудообразующих флюидов.

Исследование флюидных включений в минералах руд показало, что в процессе образования ко-

бальтовых месторождений участвуют окисленные рудообразующие растворы, различающиеся по составу, физико-химическим параметрам, а значит и металлоносности (табл. 5).

Известно, что окисленный флюид, отделяющийся от щелочно-базитового расплава, хорошо растворяет и переносит Au, Mo и U (Борисенко и др., 1984; Борисенко и др., 2017). Присутствие Au на низкотемпературных Ni-Co-As ( $\pm$ U-Ag-Au) месторождениях объясняется заимствованием Au из вмещающих пород, а также составом и свойствами окисленной флюидной фазы, которая отделялась от базитового или щелочно-базитового расплава и могла переносить золото.

На основе изотопно-геохимических исследований определен изотопный состав He из флюидных включений в кварце месторождений Бу Аззер и Актепе, Sr и Pb – в минералах руд серебро-арсенидных, золотосодержащих Co-As и ЭПГ-содержащих кобальтовых месторождений. Пермо-триасовое собственно кобальтовое оруденение в Юго-Восточном Алтае и Северо-Западной Монголии по возрасту сближено с позднепермскими долеритами, раннетриасовыми лампрофирами, сиенитами и субщелочными гранитами. Оно локализовано преимущественно в двух ареалах: Юстыдском и Южно-Чуйском, где ассоциирует с Ag-Sb, Ag-Pb-Zn, Cu-Sb-Hg и Sb-Hg типами минерализации. Изотопный состав рудного свинца из месторождений Южно-Чуйского ареала образует узкий тренд от мантийных значений, близких к составу породного свинца лампрофиров, до коровых значений. Его модельный возраст составляет  $254 \pm 10$  Ma. Тренд составов рудных свинцов Юстыдского ареала имеет более сложную конфигурацию: от значений, близких к лампрофирам и вмещающим черным сланцам (250 Ma), до аномальных свинцов, характерных для среднепалеозойского Co-S-As ( $\pm$ Au-W-U) и Pb-Zn оруденения, ассоциирующего с гранитами ( $\gamma\epsilon$  C<sub>2</sub>–P<sub>1</sub>). В связи с этим и их модельный возраст колеблется от 254–224 Ma до отрицательных значений (–42 до –36 Ma). Столь существенные различия в изотопном составе свинца однотипного и одновозрастного оруденения в разных ареалах, по-видимому, обусловлены спецификой состава вмещающих его пород: метаморфические

**Таблица 5.** Изотопный состав кислорода и углерода карбонатов руд Co-месторождений и кислорода  $\text{H}_2\text{O}$  рудообразующих флюидов, равновесных с карбонатами

Месторождение	Минерал	$\delta^{18}\text{O}$ карбонат, ‰	$\delta^{13}\text{C}$ карбонат, ‰	$\delta^{18}\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}$ , ‰	T, °C гом.
Бу-Аззер (Марокко) Хову-Аксы	доломит	от –6.3 до +5.9	от +0.5 до –6.5	от –1.0 до +3.7	280–170
	кальцит			от 0.0 до +1.6	240–140
	кальцит	от –4.5 до +4.8	от +0.5 до –6.5	от +2.5 до +3.7	260–110
Кобальт Онтарио Актепе Узбекистан	кальцит			от –8.0 до –22.0	

породы баратальской и теректиксской серий протерозоя в Южно-Чуйском ареале и контактово-метаморфизованные сульфидизированные черносланцевые отложения среднего–верхнего девона в Юстыдском рудном узле. При этом следует отметить, что вариации изотопного состава свинца изученных месторождений серебро-сурьмяной и кобальтовой минерализации Юстыдского ареала во многом увязываются с положением их относительно зон контактового метаморфизма. Рудный свинец проявлений, локализованных в интенсивно контактово-метаморфизованных породах вблизи позднегерцинских гранитов, существенно более обогащен радиогенными изотопами по отношению к свинцу аналогичных проявлений, располагающихся среди слабо метаморфизованных пород или за пределами зон контактового метаморфизма. Свинец из зон контактового метаморфизма близок по изотопным отношениям к свинцу неизмененных терригенных пород девонского возраста, что и позволяет рассматривать их в качестве возможного источника этого элемента. В то же время, более радиогенный состав свинца из проявлений, локализованных в контактово-метаморфизованных породах, также может быть обусловлен заимствованием этого элемента из вмещающих углистых сланцев, испытавших при контактовом метаморфизме изменения изотопного состава свинца за счет привноса радиогенной составляющей из юстыдских гранитов пермского возраста. Следует отметить, что тренды значений рудных свинцов в обоих ареалах охватывают и составы “мантийных” свинцов, близких к породному свинцу лампрофиров. Это связано, вероятно, с его привносом магматогенным флюидом из очагов базитового или щелочно-базитового расплавов в зону рудоотложения. Близкие результаты получены и по изотопному составу Sr в барите и флюорите собственно кобальтовых месторождений. Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в них охватывает довольно широкий интервал значений от 0.7035 до 0.7140. Самые низкие значения характерны для барита и флюорита из кобальтовых проявлений Южно-Чуйского ареала (0.7035–0.7065), а также барита из арсенидных жил месторождений Хову-Аксы (0.7042–0.7057) и Владимировка (0.7051–0.7072), где проявлены наиболее отчетливые связи с базитовым и щелочно-базитовым магматизмом. Для других месторождений, локализованных в карбонатных (Асхатин-гол) или терригенных (Шемушдаг) толщах, отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  колеблется от 0.7069 до 0.7140.

**Ni-Co-As** ( $\pm\text{U-Ag-Au}$ ) существенно серебряные месторождения, такие как Актепе в Узбекистане (Кабо и др., 1992; Коваленкер и др., 1994), Яхимов и Залеси в Чехии (Борисенко, 1999; Dolnichek *et al.*, 2009), являются аналогами известных крупных месторождений Сильвер Центури

ри и Сильвер Фельд в районе Кобальт-Гоуганда (Канада) и Конгсберг (Норвегия). Характерной особенностью месторождений этой группы является специфика проявленного в их рудных полях щелочно-базитового магматизма габбро-монцогаббро-сиенитовой ассоциации интрузивных пород. Формирование жильных руд месторождения Актепе (Узбекистан) происходило в температурном интервале 280–50 °С, на месторождениях Яхимов и Залеси в Чехии – при 210–70 °С и 130–80 °С соответственно. Гомогенизация флюидных включений в кварце месторождений Сильвер Фельд и Сильвер Центури происходила в интервале температур 275–127 °С (Scott, O'Connor, 1971). Для существенно серебряных собственно кобальтовых месторождений характерны широкие вариации концентраций растворов флюидных включений от 40 до 0 мас.%. На месторождении Актепе они изменяются в интервале 22–1.9 мас.% (Коваленкер и др., 1994), на месторождениях Яхимов и Залеси – 38–2.5 и 28.5–0 мас.%, на месторождении Сильвер Центури – 40–1.5 мас.% (Kerrich *et al.*, 2000). Резкое снижение концентраций рудообразующих флюидов, наряду со значительным снижением температур, свидетельствует о разбавлении исходных магматогенных флюидов холодными метеорными водами. При этом платина и серебро отлагались в виде самородков, самых крупных, какие только известны в мире: самородок платины в 612 кг и самородок серебра “Серебряный тротуар” – в 20 т из месторождений района Кобальт в Канаде; самородок серебра весом 254 кг из месторождения Конгсберг в Норвегии. Золото не характерно для руд этих месторождений. В совокупности с данными о температурном режиме и составе газовой фазы это свидетельствует о том, что Ag-Ni-Co-As руды месторождений Кобальт-Гоуганда, Конгсберг, Яхимов, Актепе формировались из более окисленного флюида при снижении температуры рудообразующих растворов. Установлено, что изотопный состав кислорода жильного кальцита более легкий по сравнению с доломитом, а рассчитанные значения  $\delta^{18}\text{O}$  H<sub>2</sub>O растворов находятся в интервале от –8 до –22‰, что подтверждает участие вод метеорного происхождения. Высокие содержания Hg отмечаются в составе самородного серебра, что наряду с высокой долей мантийного He во флюидных включениях в кварце месторождения Актепе ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 4.65\text{--}2.84 \times 10^{-6}$ ) подтверждает участие мантийного источника. Для формирования руд месторождений этого типа за основу была принята модель разбавления растворов, в отличие от модели смешения, принятой для Ni-Co-As месторождений рудного узла Бу Аззер – Эль Граара (Марокко) и Хову-Аксы (Тува), где разбавления новообразованного раствора при смешении растворов не происходит.

В рудах **Ni-Co-As** (U-Ag), **Co-S-As** (Au-W) и **Cu-Co-As** (Sb-Ag) месторождений содержание элементов платиновой группы (ЭПГ) достигает (г/т): Pt – 1, Pd – 1.65, Rh – 0.014, при размерах частиц Pt и Pd до 15 мкм. В рудах большинства изученных месторождений преобладает Pd, который в наибольших количествах присутствует в относительно высокотемпературных **Co-S-As** ( $\pm$  Au-W-U) рудах (до 1.65 г/т), отличающихся также повышенными содержаниями Cu, Mo и Au (Владимировка, Акджилга и др.). В рудах **Cu-Co-S-As** ( $\pm$  Sb-Ag) месторождений Pt и Pd присутствуют в количествах не более нескольких десятых ppm, и только на месторождении Хараджувль в Хакасии установлено, что содержание Pd достигает 0.96 ppm, Pt – 0.12 ppm. Для руд **Ni-Co-As** ( $\pm$  U-Ag-Au) месторождений платина и палладий отмечаются в невысоких, примерно равных количествах до 0.24 и 0.23 ppm соответственно. Повышенные концентрации ЭПГ и Au, установленные в рудах месторождений Бу Аззер East, Абакан, Владимировка, Куру-Тегерек, Акджилга и Хараджувль атомно-абсорбционным, пробирным, вольтамперометрическим и сцинтилляционным атомно-эмиссионным методами, убедительно демонстрируют участие базитового мантийного источника в формировании как **Ni-Co-As** ( $\pm$  U-Ag-Au) и **Co-S-As** ( $\pm$  Au-W-U), так и **Cu-Co-S-As** ( $\pm$  Sb-Ag) типов минерализации.

Со-сульфоарсенидное оруденение месторождения Владимировка близко по времени формирования с дайками основного и среднего состава. Установлена возрастная корреляция арсенидных жил Абаканского месторождения с дайками долеритов раннедевонского возраста и **Cu-Co-S-As** ( $\pm$  Sb-Ag) оруденения с базальтоидами и трахитами среднего девона. Специфика этих месторождений и причина высоких содержаний ЭПГ в рудах заключается в связи оруденения с короно-мантийными габбро-гранитными или базальтриолитовыми рудно-магматическими системами. Руды ЭПГ-содержащих месторождений формировались в общем температурном интервале от 185 до 60 °С с постепенным снижением температуры к концу процесса. В кварце месторождения Владимировка двухфазные флюидные включения гомогенизируются в интервале температуры от 185 до 100 °С. Трехфазные и двухфазные включения в кварце месторождений Хараджувль и Бутрахта гомогенизировались при температуре 145–105 °С и 115–60 °С соответственно. Концентрации рудообразующих флюидов на месторождении Владимировка снижались от 27 до 18 мас.%, а на месторождениях Хараджувль и Бутрахта – от 29 до 15 мас.% соответственно. Концентрации рудообразующих флюидов и характер изменения РТХ-параметров свидетельствуют о том, что на этих месторождениях не происходило резкого

снижения температуры и существенного разбавления магматогенных флюидов. Флюидные включения в кварце месторождения Хараджувль содержали высокоплотную углекислоту. Серебро и золото входили в состав рудообразующего флюида, и поскольку резкого разбавления растворов не происходило, то самородные золото и серебро кристаллизовались из раствора при постепенном охлаждении флюидов и отлагались в небольшом количестве в виде микроскопических зерен, иногда – изоморфной примеси Ag-содержащего золота в арсенидах кобальта, никеля и железа. Уран также входил в состав рудообразующего флюида и отлагался в виде мелких зерен браннерита, уранинита и коффинита в скуттерудите и саффорите синхронно с молибденитом.

В **Cu-Co-S-As** ( $\pm$  Sb-Ag) рудах месторождений Узунной, Акчат, Хараджувль и Бутрахта самородное серебро встречается в виде микроскопических зерен в минеральной ассоциации с саффоритом, а также изоморфно входит в состав блеклых руд, глаукодота, герсдорфита и халькопирита, причем содержания золота в рудах не превышают 1 ppm. Трехфазные включения в кварце месторождений Хараджувль и Бутрахта, содержащие кубики галита, гомогенизировались при температуре 145–105 °С, 115–60 °С соответственно. Концентрации рудообразующих флюидов на этих месторождениях снижались от 29 до 15 мас.%.

Результаты криометрического изучения флюидных включений месторождений рудного узла Бу Аззер – Эль Граара показывают, что гидротермальные высококонцентрированные (39–15 мас.% NaCl-экв.) растворы содержали NaCl (12–26 мас.%) и CaCl<sub>2</sub> (5–25 мас.%), их низкие температуры эвтектики указывают на присутствие хлоридов Fe, что находится в соответствии с фактом наличия гематита в составе отлагающейся из этого раствора минеральной ассоциации. По результатам микрорентгеноспектрального анализа солевых остатков флюидных включений рудообразующие растворы Ni-Co арсенидной стадии содержали наряду с преобладающими NaCl (8–18 мас.%) и CaCl<sub>2</sub> (15–30 мас.%), еще и KCl (1–5 мас.%), BaCl<sub>2</sub> (1.8 мас.%), MnCl<sub>2</sub> (до 1.4 мас.%), а также Fe, Mg и Вг. Анализ индивидуальных включений лазерно-спектральным методом показал присутствие в хлоридных растворах следующих рудных элементов (ppm): Ni (до 0.87), Cu (до 1.2) As (до 1.3), а также Co и Mg. Такой слабокислый раствор мог переносить также и Au при соответствующих значениях pH. Золото в составе раствора не определено, возможно, это обусловлено низкой концентрацией его в растворе (ниже предела обнаружения), поэтому пока нерешен вопрос, было ли золото в составе флюидов арсенидной стадии, или в течение этой стадии оно только переотлагалось.



Газовая фаза флюидных включений по составу преимущественно азотная, с содержанием метана, снижающимся с глубиной, и углекислотная, появляющаяся ближе к поверхности. Метан мог заимствоваться из вмещающих докембрийских метаморфизованных черносланцевых пород. Присутствие аммиака установлено по наличию аммония в водных вытяжках из кварца. На месторождении Бу Аззер Center значения  $\delta^{18}\text{O}$   $\text{H}_2\text{O}$  рудообразующего раствора отвечают кислороду смешанного источника (магматогенный флюид + экзогенные воды) и составляют от  $-6.3$  до  $+5.9\%$ , что в совокупности с высокими концентрациями рудообразующего флюида (30–40 мас.%) указывает на смешение магматогенного флюида с экзогенными водами эвапоритового бассейна (Борисенко и др., 1979; Лебедев, 1998). В отличие от восстановленной газовой фазы месторождения Бу Аззер Center, окисленная высокоплотная газовая фаза включений в кварце месторождения Асхатин-гол состояла, преимущественно, из углекислоты, причем определение изотопного состава углерода  $\text{CO}_2$  из включений в кварце показывает  $\delta^{13}\text{C} = -6.5\%$ , что говорит о мантийном источнике углерода. Преобладание  $\text{CO}_2$  в газовой фазе коррелирует с преимущественно сидеритовым составом жил. Высокая доля мантийного гелия  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.75\text{--}6.17 \cdot 10^{-6}$  также свидетельствует о вкладе мантийного источника в формирование кобальтовой арсенидной минерализации рудного узла Бу Аззер – Эль Граара.

В соответствии с полученными данными по составу рудообразующих флюидов, высококонцентрированные умеренно кислые рассолы водно-углекислотного флюида, отделяющегося от щелочно-базитового очага, значения редокс-потенциала которых отвечали сульфид-сульфатному равновесию, могли выщелачивать дополнительно Ni и Co в зоне транзита из ранее образованных подстилающих базитовых пород на месторождении Асхатин-гол. Этот вывод сделан на основе данных о магматогенных флюидах щелочно-базитовых расплавов, полученных по результатам изучения флюидных и расплавных включений в минералах лампрофиров – апатите, ксеногенном кварце и др. (Борисенко и др., 2011). Температуры гомогенизации трехфазных включений в кварце арсенидной стадии месторождения Асхатин-гол составляют  $180\text{--}90$  °C, двухфазных включений –  $140\text{--}60$  °C. Температуры минералообразования на период формирования Ni-Co-As-руд сначала поднимались от  $160$  до  $180$  °C, а потом постепенно снижались. Установлено, что основным фактором формирования руд месторождения Асхатин-гол было постепенное снижение температуры без существенного разбавления рудообразующего флюида, поскольку концентрация растворов включений варьирует от 31.5 до 18 мас.% NaCl-экв. Гидротермальные изменения пород гидрослюдистой фации

указывают на кислый или слабокислый характер гидротермальных растворов.

Таким образом, минералообразующие растворы всех изученных месторождений представляют собой высококонцентрированные хлоридные рассолы, и преобладающими компонентами в них являются  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ , их концентрация составляет  $\approx 30$  мас.%.

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Приведенные выше результаты многочисленных исследований послужили теоретической основой исследования, главной задачей которого являлось термодинамическое моделирование условий совместного переноса и отложения Au, Co, Ni, Ag и др. рудных элементов и расчет ряда равновесных состояний гидротермальной системы, по составу близкой к природным рудообразующим системам кобальтовых месторождений (Co-As, Ni-Co-As и Cu-Co-As). Для термодинамического моделирования и построения физико-химических моделей рудообразования на Au-Ag, Ag-Sb, Hg, Hg-Sb и Au-Sb месторождениях ранее авторами использовались программные пакеты Селектор и Chiller (Павлова и др., 2004; Оболенский и др., 2006, 2007, 2009, 2011; Павлова, Боровиков, 2008). Результаты изучения природы углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей роли, термодинамического анализа равновесий в гидротермальных системах {As(III)-S(II)-O-H; Sb(III)-S(II)-O-H; Cu-Ag-AuS-O-H}, экспериментальных исследований по согласованию термодинамических данных в водных системах в интервале температур  $0\text{--}600$  °C опубликованы в работах Н.Н. Акинфиева с коллегами (Акинфиев и др., 1992, 1993; Zotov *et al.*, 2003; Акинфиев, Зотов, 2010; Tagirov *et al.*, 2013). С.Р. Крайновым с соавторами (2007) для систем “порода – углекислая вода” были рассчитаны миграционные формы As и показано, что преобладающими являются кислородные формы мышьяка ( $\text{HAsO}_2^0$  и  $\text{AsO}_2^-$ ). Изменение Eh и кислотно-щелочных условий среды приводит только к трансформациям этих химических форм, поэтому  $\text{HAsO}_2^0$  является доминирующей формой As в кислых и близнезтральных углекислых водах с повышенными значениями Eh, а  $\text{AsO}_2^-$  в малоуглекислых щелочных водах с низкими Eh.

Для термодинамического моделирования физико-химических процессов образования руд кобальтовых месторождений с помощью компьютерной программы Chiller (Solveq) и сопутствующей ей термодинамической базы данных Soltherm-98, составленной на основе SUPCRT'92, были взяты исходные модельные растворы (табл. 6) (Reed, 1982, 1998; Johnson *et al.*, 1992). Термодинамиче-

ские характеристики для арсенидов и сульфоарсенидов Ni, Co и Fe были взяты из опубликованных работ (Наумов и др., 1971; Spycher, Reed, 1989; Holland, Poweel, 1998) и добавлены в базу данных автором программы. Составы модельных термодинамических систем определялись особенностями минерального состава руд Co-содержащих месторождений и данными изучения флюидных включений в кварце рудных жил.

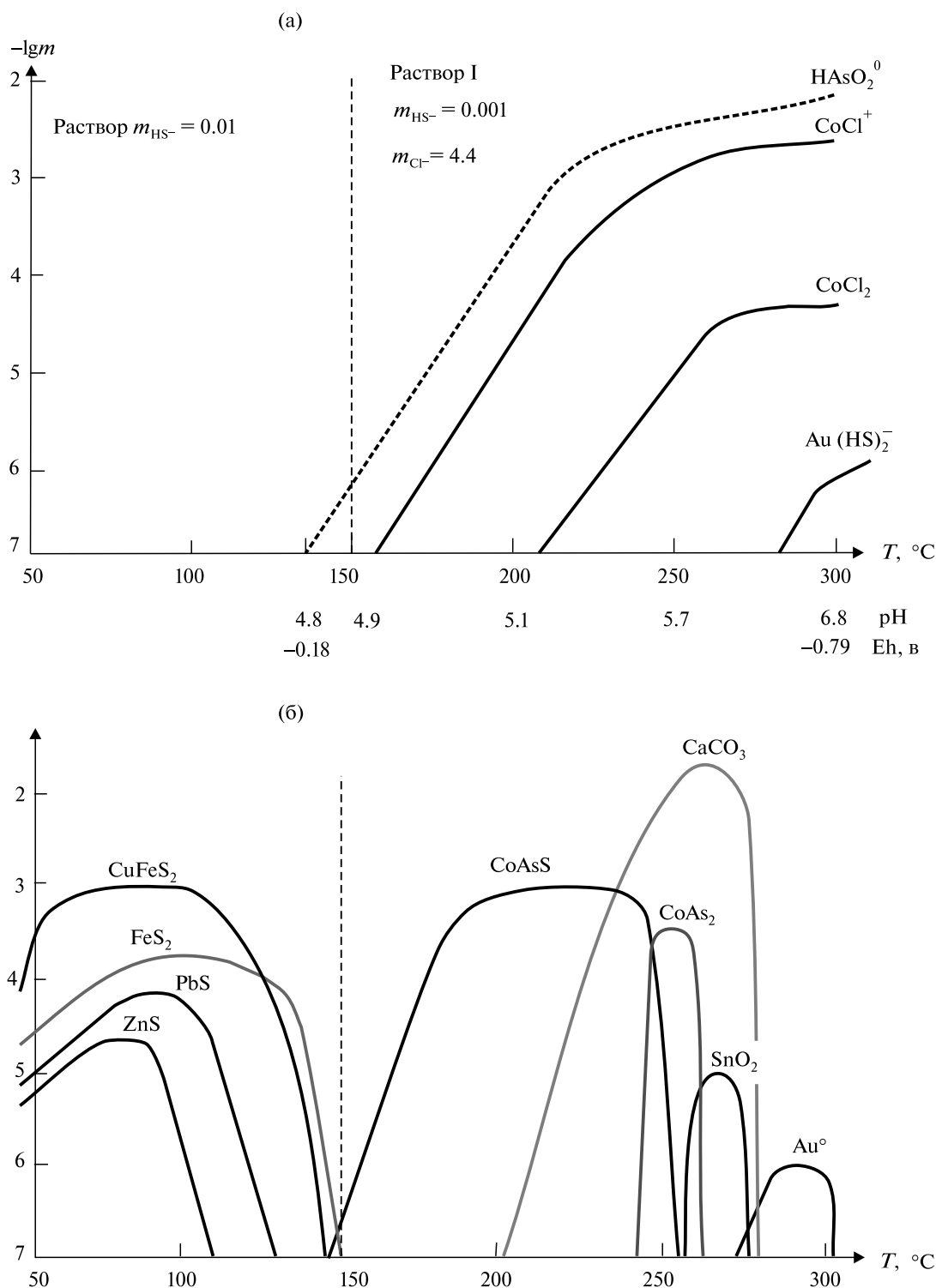
Таким образом, поведение Au, Ni, Co, Ag, Cu и др. рудных элементов было рассмотрено в рамках сложной термодинамической системы Co-Ni-Na-Ca-Mg-Cu-Fe-As-Ag-Au-Pb-Zn-Pd-Pt-H<sub>2</sub>O-Cl-H<sub>2</sub>S-

CO<sub>2</sub>. Для моделирования процессов рудообразования использованы модели: охлаждения, смешения растворов и взаимодействия раствор–порода, отражающие формирование жил и интенсивного метасоматического изменения вмещающих пород. Используемая программа позволяет проводить расчеты равновесных состояний в высококонцентрированных растворах, поскольку log(K) значений были экстраполированы на повышенные температуры, используя isocoulombic method для понижения ионной силы до ≤ 2 моль/кг H<sub>2</sub>O. Концентрации химических форм в исходных растворах были рассчитаны в моль/кг H<sub>2</sub>O каждого элемента.

**Таблица 6.** Исходные концентрации (моль/кг H<sub>2</sub>O) компонентов в модельных растворах

Компоненты	Раствор I T = 300 °C pH = 6.8 Eh = -0.79В	Раствор II T = 300 °C pH = 7.0 Eh = -0.68В	Раствор III T = 300 °C pH = 5.8 Eh = -0.52В	Раствор (U, Ag) T = 250 °C pH = 3.4 Eh = 0.29В	Раствор IV T = 50 °C pH = 4.5 Eh = -0.11В	Раствор V T = 200 °C pH = 4.2 Eh = -0.22В	Раствор VI T = 150 °C pH = 3.0 Eh = -0.12В
HS <sup>-</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	9.0 · 10 <sup>-4</sup>	1.0 · 10 <sup>-2</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	0.01	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	7.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-5</sup>
Na <sup>+</sup>	1.40	1.0	1.0	1.0	4.5	5.10	5.10
Cl <sup>-</sup>	4.40	4.4	4.4	3.0	5.2	5.30	5.30
Co <sup>2+</sup>	5.0 · 10 <sup>-3</sup>	5.0 · 10 <sup>-3</sup>	5.0 · 10 <sup>-5</sup>	2.0 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-3</sup> -5 · 10 <sup>-5</sup>	0.01	1.0 · 10 <sup>-3</sup>
Ni <sup>2+</sup>	-	5.0 · 10 <sup>-4</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	3.0 · 10 <sup>-5</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup> -7 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	1.0 · 10 <sup>-6</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.9 · 10 <sup>-2</sup>	1.5 · 10 <sup>-1</sup>	4.1 · 10 <sup>-2</sup>	1.6 · 10 <sup>-2</sup>	2.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-2</sup>	9.1 · 10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>2+</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	0.01	0.01	0.2	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	1.0 · 10 <sup>-2</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>
SiO <sub>2aq</sub>	9.6 · 10 <sup>-3</sup>	5.9 · 10 <sup>-3</sup>	6.8 · 10 <sup>-3</sup>	9.2 · 10 <sup>-3</sup>	2.3 · 10 <sup>-4</sup>	5.9 · 10 <sup>-3</sup>	1.8 · 10 <sup>-3</sup>
AsH <sub>3aq</sub>	0.02	0.02-0.08	0.02-0.08	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	0.01	1.0 · 10 <sup>-3</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1.50	1.2	1.7	0.1	0.25	0.1	0.1
K <sup>+</sup>	-	-	-	1.0	4.0 · 10 <sup>-2</sup>	4.0 · 10 <sup>-3</sup>	4.0 · 10 <sup>-3</sup>
Mg <sup>2+</sup>	-	0.5	-	0.2	6.0 · 10 <sup>-2</sup>	2.0 · 10 <sup>-3</sup>	2.0 · 10 <sup>-3</sup>
Ag <sup>+</sup>	-	1 · 10 <sup>-5</sup> -1.5 · 10 <sup>-3</sup> (*)	5 · 10 <sup>-4</sup> -2.5 · 10 <sup>-3</sup> (**)	1.0 · 10 <sup>-4</sup> (***)	5.0 · 10 <sup>-5</sup>	5.0 · 10 <sup>-5</sup>	5.0 · 10 <sup>-4</sup>
Cu <sup>+</sup>	2.0 · 10 <sup>-4</sup>	1.0 · 10 <sup>-6</sup>	1.0 · 10 <sup>-6</sup>	2.0 · 10 <sup>-4</sup>	2.0 · 10 <sup>-4</sup>	2.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>
Pb <sup>2+</sup>	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	-	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>
Zn <sup>2+</sup>	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	-	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup>	-	-	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-2</sup>	-	-
Ba <sup>2+</sup>	-	-	-	-	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>	1.0 · 10 <sup>-3</sup>
Pt <sup>2+</sup>	-	-	-	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	-
Pd <sup>2+</sup>	-	-	-	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	-
Au <sup>+</sup>	1.0 · 10 <sup>-6</sup>	1 · 10 <sup>-5</sup> -5 · 10 <sup>-4</sup> (****)	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	-	1.0 · 10 <sup>-7</sup>	-
Sb(OH) <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-6</sup>
Sn <sup>2+</sup>	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-	-	-
Hg <sup>2+</sup>	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-	-	-	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	-	-	-
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-	-	-	1.0 · 10 <sup>-4</sup>	-	-	-

Примечание. Концентрации Ag и Au в модельных растворах связаны со средними содержаниями: (\*) = 1–150 г/т; (\*\*) = 54–270 г/т; (\*\*\*) = 10 г/т; (\*\*\*\*) = 2–100 г/т в рудах.



**Фиг. 11.** Концентрация основных химических форм As, Co, Au в модельном растворе (I) в зависимости от  $T$ , Eh, pH раствора: а) модель охлаждения; б) отложение минеральных фаз.

Для термодинамического моделирования формирования **Со-сульфоарсенидной** минерализации была применена модель *охлаждения* в интервале 300–150 °С при давлении 400 бар слабощелочного восстановленного (pH = 6.8; Eh = -0.79 в) высоко хлоридного ( $m_{\text{Cl}^-} = 4.4$ ), но низко сульфидно-

го ( $m_{\text{HS}^-} = 0.001$ ) модельного раствора I (табл. 5). Отложение высокопробного самородного Au происходит при относительно высокой температуре (300 °С) за счет разложения дигидросульфидного комплекса  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ , который является доминирующим в переносе Au в близнеутрально-щелочных

условиях при понижении pH раствора, а отложение арсенида (сафлорита) и сульфоарсенида (кобальтина) происходит (фиг. 11а) за счет хлоридных комплексов Co. Редокс-потенциалы модельных растворов задавались на основании сульфид-сульфатного равновесия. При моделировании процесса рудообразования при охлаждении высокохлоридных растворов при относительно низких концентрациях сульфидной серы, Co при высоких температурах присутствует в растворе в виде хлоридных комплексов ( $\text{CoCl}_n^{2-n}$ ), что также подтверждается данными расчетного моделирования (Wood, Williams-Jones, 2007) на основе экспериментальных данных (Pan, Susak, 1989) и данными (Liu *et al.*, 2011). Для отложения сульфидов рудообразующих металлов (Fe, Cu, Pb и Zn) необходима повышенная активность сульфидной серы, которая может быть достигнута в растворе за счет смешения его с холодными сероводородными водами либо при метасоматическом замещении вмещающих пород, обогащенных сульфидами, что приводит к отложению пирита, халькопирита, галенита и сфалерита, образующих **медно-сульфидный** тип руд (фиг. 11б).

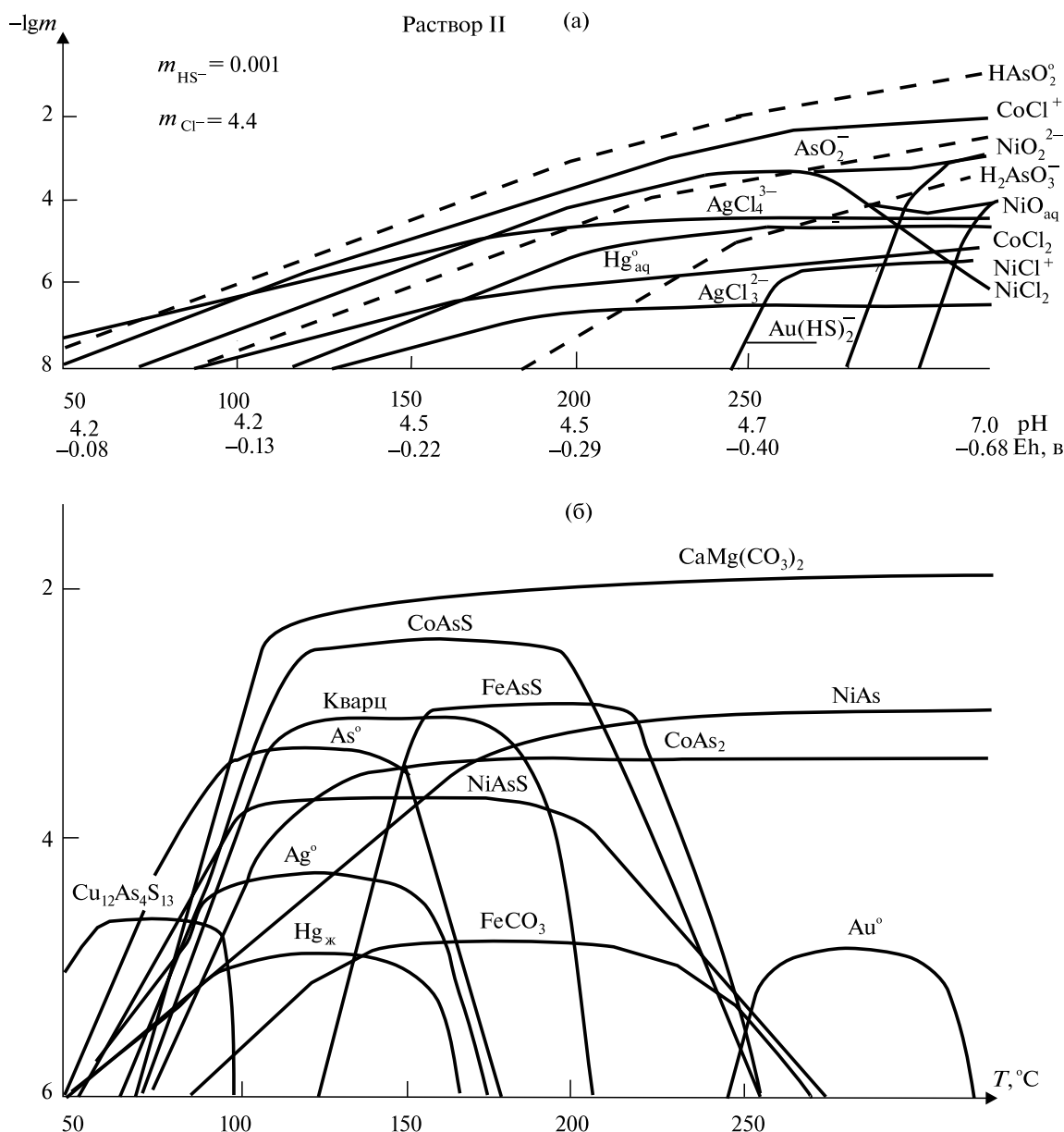
Для моделирования образования рудных парагенезисов **Ni-Co месторождений** из флюидов с высокой концентрацией солей в качестве базовой основы гидротермальной системы были выбраны растворы: (II)  $1.3m \text{ NaCl} + 1m \text{ CaCl}_2 + 0.5m \text{ MgCl}$ ; (III)  $1.0 \text{ NaCl} + 1.7 \text{ CaCl}_2$ , содержащие  $m_{\text{HS}^-} = 0.001$ . Эти основные составы растворов были дополнены элементами (Ni, Co, Fe, Si, Cu, Ag, Hg, Au), доминирующими в рудах арсенидных Ni-Co месторождений, для раствора (II), а также As в виде  $\text{AsH}_3(\text{aq})$ , который при высоких температурах переходит в растворе в гидроокисные формы As. Растворы данного состава при соотношениях:  $\text{As/Fe} = 2-8/1$ ;  $\text{Co/Ni} = 10/1$  (для раствора (II)) и  $\text{Co/Ni} = 1/40$  (для раствора (III)), температуре  $300^\circ\text{C}$  и давлении 300 бар находятся в равновесии с кварцем,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и характеризуются значениями:  $\text{pH} = 7.0$  и  $5.8$ ;  $\text{Eh} = -0.68$  и  $-0.52\text{В}$  соответственно (табл. 6).

Термодинамическое моделирование отложения минералов было проведено с применением модели *изобарического охлаждения* в интервале температур  $300-50^\circ\text{C}$  с отложением минералов в проточном реакторе при снижении температуры, что отвечает кристаллизации твердых фаз из одной порции раствора. Раствор II, близкий по составу к природным гидротермальным растворам месторождения Бу Аззер, кроме основных компонентов (Ni, Co, As), содержит Ag, Au и Hg (табл. 6). Модельный раствор II при температуре  $300^\circ\text{C}$  и давлении 300 бар является слабощелочным ( $\text{pH} = 7.0$ ) и восстановленным ( $\text{Eh} = -0.68\text{В}$ ), концентрация хлоридов ( $m_{\text{Cl}^-} = 4.4$ ) в нем остается высокой и с понижением температуры. Пре-

обладающими формами переноса Ni, Co и Ag являются хлоридные комплексы:  $\text{NiCl}^+$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}^+$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AgCl}_4^{3-}$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AgCl}_2^-$  соответственно, а Au в таком растворе переносится в виде дигидросульфидного комплекса  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  при слабощелочных-близнейтральных значениях pH (фиг. 12а). Преобладающей химической формой Hg в хлоридном слабощелочном растворе является атомарная форма  $\text{Hg}_{\text{aq}}^0$ .

*Результаты термодинамического моделирования* отложения минеральных ассоциаций: самородное Au отлагается при температуре около  $300^\circ\text{C}$ , доломит и арсениды Ni и Co (никелин и сафлорит) отлагаются при температуре около  $250^\circ\text{C}$ ; сульфоарсениды Fe, Co и Ni (арсенопирит, кобальтин, герсдорфит) образуются в интервале температур  $200-150^\circ\text{C}$ ; в более низкотемпературной области  $150-50^\circ\text{C}$  отлагаются в небольших количествах самородные  $\text{Ag}^0$  с примесью  $\text{Hg}_{\text{liq}}$ ,  $\text{As}^0$  и теннантит из раствора II при понижении температуры без разбавления раствора и представлены на фиг. 12б. Основным фактором рудоотложения на этих месторождениях было понижение температуры за счет смешения магматогенного флюида с холодными хлоридными рассолами.

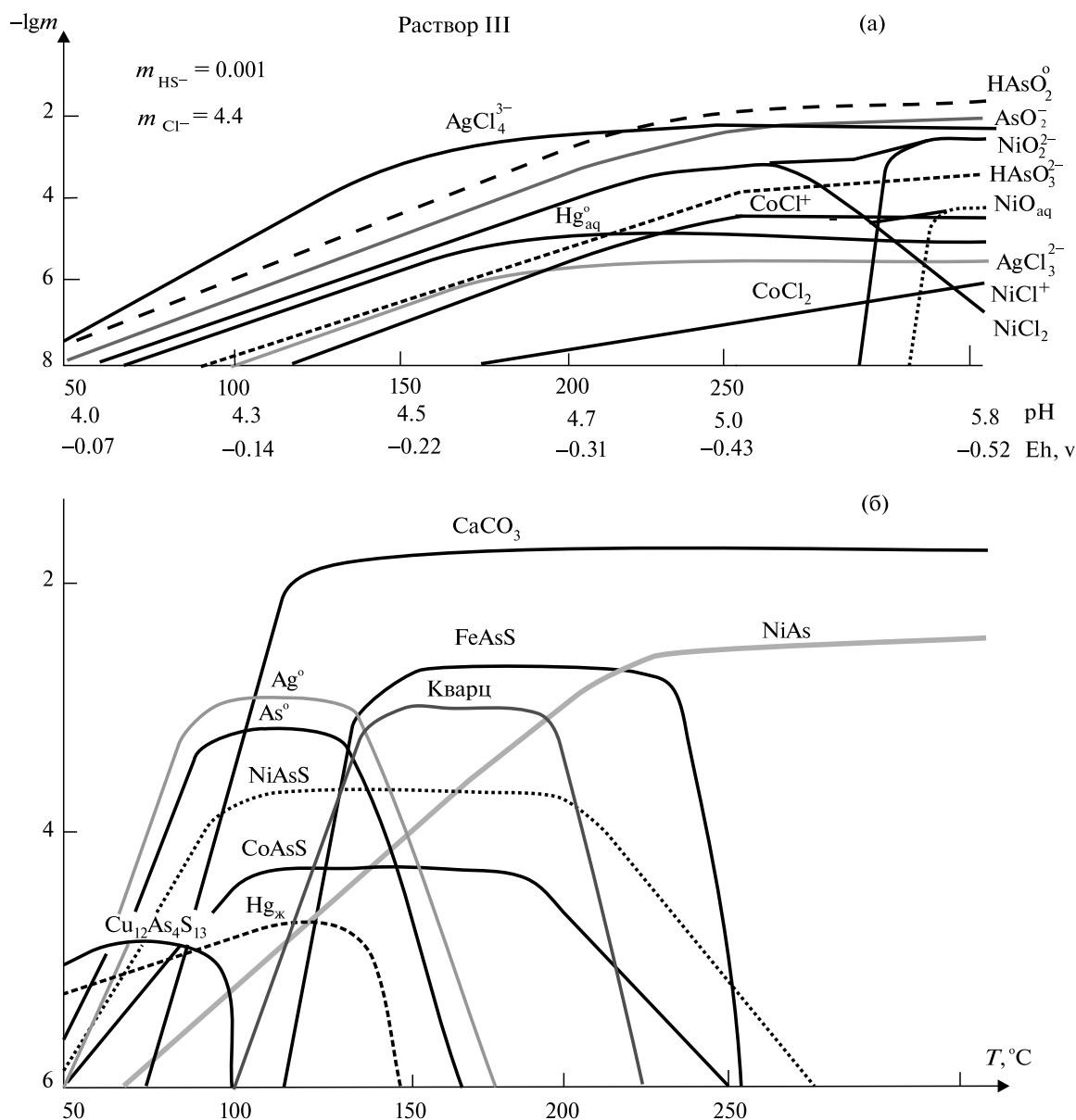
Модельный раствор III с концентрацией ( $m_{\text{Cl}^-} = 4.4$ ) разбавлялся метеорной водой. При высокой температуре ( $300-200^\circ\text{C}$ ) и давлении 300 бар модельный раствор III характеризуется слабокислыми значениями pH (около 5), что соответствует измеренным значениям pH захороненных рассолов (Пиннекер, 1966, 1968), и более высокими значениями потенциала ( $\text{Eh} = -0.52$ ;  $-0.31\text{В}$ ), в отличие от модельного раствора II (фиг. 13а). В составе модельного раствора III основными рудными элементами являются Ni, Co, As, Ag и Hg. Результаты расчетного эксперимента, моделирующего природный процесс, показывают, что в слабокислом модельном растворе III также преобладают хлоридные формы Co, Ni и Ag, а Hg присутствует в виде атомарной формы  $\text{Hg}_{\text{aq}}^0$  (фиг. 13а). Более кислые растворы ( $\text{pH} = 4$ ) способны переносить большие количества Ag, до  $40 \text{ г/кг H}_2\text{O}$ , поскольку преобладающими формами переноса Ag при таких значениях pH раствора являются хлоридные комплексы ( $\text{AgCl}_4^{3-}$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AgCl}_2^-$ ) при температуре  $350-300^\circ\text{C}$  и давлении  $500-400$  бар, но Au такие растворы практически не содержат. Причина низкой золотосодержимости заключается в том, что в кислых растворах ( $\text{pH} \leq 3$ ) Au переносится в виде хлоридных химических форм ( $\text{AuCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AuCl}_2^-$ ), в близнейтральных и щелочных растворах – в виде дигидросульфидного комплекса  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ , поэтому при pH раствора около 4 растворимость Au минимальная. Из модельного раствора III при понижении температуры от  $300$  до  $200^\circ\text{C}$  отлагаются арсениды (никелин) и сульфоарсениды Fe, Ni и Co при со-



**Фиг. 12.** Концентрация основных химических форм As, Ni, Co, Ag, Hg и Au в модельном растворе (II) в зависимости от его  $T$ , Eh, pH: а) модель охлаждения; б) отложение минералов Ni, Co, Cu,  $Ag^0$ ,  $Au^0$ ,  $Hg_{liq}$ .

отношении  $As/S \geq 10$  (фиг. 13а). При дальнейшем резком разбавлении высоко хлоридного раствора до  $1\ m$  и резком снижении температуры и pH, хлоридные комплексы Ag разваливаются и происходит отложение самородного Ag (фиг. 13б). Высокая металлоносность кислого концентрированного хлоридного раствора по отношению к Ag и низкая золотонность такого раствора объясняет, почему при разбавлении и, соответственно, резком снижении температуры из такого раствора отлагались огромные серебряные самородки (Конгсберг в Норвегии – до 20 т). Основными факторами формирования руд этой группы месторождений являются резкое разбавление растворов и понижение температуры. Выявлены физико-хи-

мические факторы отложения самородных Au и Ag и их Hg-содержащих разновидностей на кобальтовых месторождениях. Самородное Au отлагается из близонейтрального хлоридного раствора при высокой температуре (300 °C) за счет разложения дигидросульфидного комплекса  $Au(HS)_2$  при понижении pH. При этом Au не содержит Hg, поскольку ртуть в виде атомарной формы  $Hg^0_{aq}$  при такой температуре еще достаточно устойчива в растворе, а самородная Hg отлагается только при низкой температуре ( $\leq 150\ ^\circ C$ ) совместно с самородным Ag (фиг. 11б). В слабокислом растворе (pH = 4.3) (фиг. 12а) ртуть также находится в виде атомарной формы  $Hg^0_{aq}$ , поэтому из такого раствора самородные Ag и Hg отлагаются при



**Фиг. 13.** Концентрация основных химических форм As, Ni, Co, Ag и Hg в модельном растворе (III) в зависимости от  $T$ , Eh и pH раствора: а) модель охлаждения; б) отложение минералов Ni, Co,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Hg}_{\text{liq}}$ .

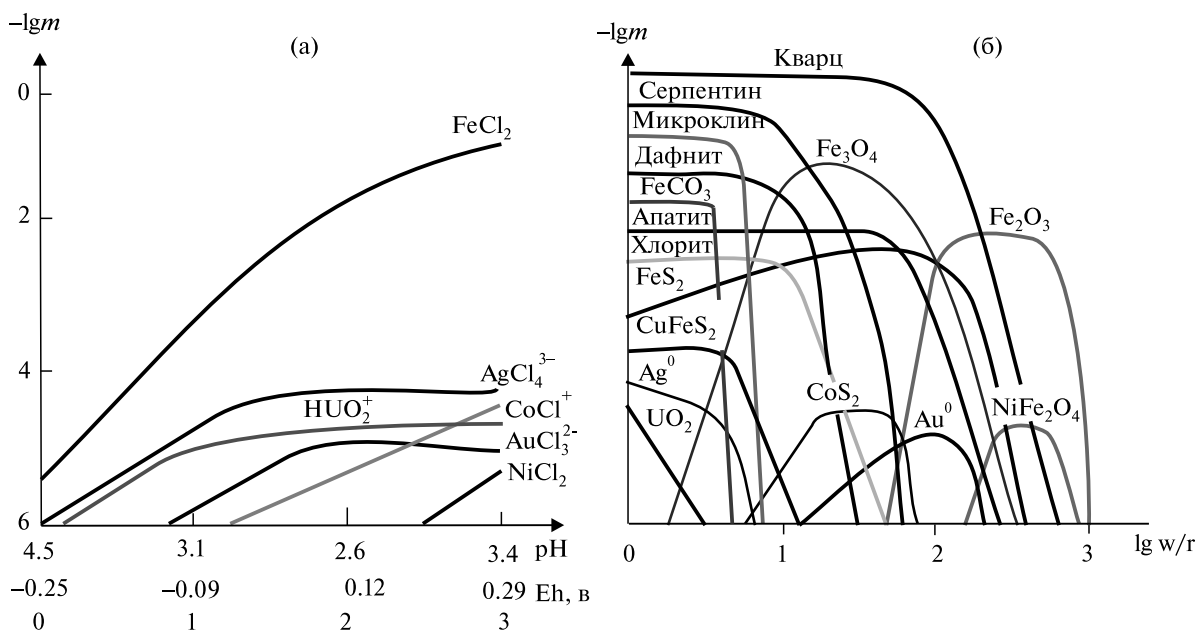
температуре около  $100^\circ\text{C}$  (фиг. 12б). Этим может объясняться присутствие Hg-содержащего самородного Ag как на Ni-Co-As, так и на Ag-Ni-Co месторождениях.

Моделирование процессов образования арсенидных руд в карбонатных жилах из высококонцентрированных растворов хлоридного состава выявило, что основными факторами, определяющими отложение арсенидов и сульфидов Ni, Co и Fe во временной последовательности, устанавливаемой на Co-месторождениях, является снижение температуры, Eh и pH растворов от щелочных-слабощелочных восстановленных к кислым-слабокислым окисленным. В ходе этих восстановительно-окислительных трансформа-

ций происходят геохимические процессы формирования химического состава растворов (низкие концентрации сульфидной серы ( $m_{\text{HS}^-} = 0.001$ ) и  $\text{Fe}^{++}_{\text{aq}}$ ).

Таким образом, для отложения арсенидов более благоприятны щелочные или слабощелочные растворы, а для сульфосоединений As – нейтральные или слабощелочные. Окислительно-восстановительный потенциал также является важным физико-химическим параметром минералообразующих растворов, в особенности мышьяка, одного из главных компонентов кобальтовых руд. Последовательность отложения минералов As (фиг. 11, 12) в том или ином объеме соответствует направленности изменения Eh рудообразующих рас-

Раствор (+U, Ag)  $m_{Cl^-} = 3$ ;  $m_{HS^-} = 0.001$ ;  $m_{SO_4^{2-}} = 0.01$   $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 300\text{ бар}$



**Фиг. 14.** Результат моделирования процесса взаимодействия хлоридно-сульфатного раствора при  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 300\text{ бар}$  с неизменной углистой породой месторождения Кара-Оюк (Юстыд) (табл. 7). Модель раствор–порода, где (w) – кг раствора, (r) – кг породы с шагом ее титрования 0.1 г, а) концентрации рудных элементов, б) отложение минеральных фаз.

**Таблица 7.** Химический состав неизменных углистых алевролитов месторождения Кара-Оюк (Юстыд), мас.%

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ппп	C <sub>орг</sub>	Σ
66.80	0.76	15.90	0.28	3.80	0.08	1.93	0.94	1.67	3.12	0.15	3.66	0.5	99.59

творов и изменению валентных форм мышьяка:  $As^{2-} \rightarrow As^- \rightarrow As^0 \rightarrow As^{3+}$ .

Для термодинамического моделирования гидротермального процесса рудообразования Ni-Co-As (+U-Ag) с применением модели *раствор–порода* был выбран неизменный углистый алевролит месторождения Кара-Оюк (Юстыд) (табл. 7).

Моделирование состава метасоматической колонки проходило с использованием метода “проточного реактора”, когда изменение состава системы выражается как функция отношения раствор–порода (отношения общего количества исходного раствора к общему количеству прореагировавшей породы (w/r) (Reed, 1998)). Обычная модель “проточного реактора” включает несколько последовательных резервуаров, в которых флюид реагирует с вмещающей породой, в результате чего изменяется состав самого флюида и изменяется состав отлагающейся минеральной ассоциации.

При воздействии кислого окисленного ( $pH = 3.4$ ;  $Eh = 0.29\text{ в}$ ) хлоридно-сульфатного ( $m_{Cl^-} = 3$ ;  $m_{SO_4^{2-}} = 0.01$ ) модельного раствора (+U, Ag) (табл. 6) при  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 300\text{ бар}$  на породу (табл. 7), содержащую высокую концентра-

цию закисного железа, для которого соотношение  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 13.57$ , до 10 г отмечается отложение гематита, треворита, пирита, магнетита, апатита, кварца с понижением pH до 2.6 (фиг. 14). При прохождении последующей порции этого раствора через породу до 100 г происходит повышение pH до 3.1 и отложение Au (за счет комплекса  $AuCl_3^{2-}$ ), серпентинита, каттерита, хлорита, дафнита, герсдорфита, халькопирита. По мере продвижения раствора через породу до 1000 г наблюдается повышение pH до 4.5 и отложение микроклина, сидерита, Ag (за счет  $AgCl_4^{3-}$ ) и уранинита ( $UO_2$ ), вследствие разложения комплекса  $HUO_2^+$  в менее кислой среде. Как видно на фиг. 14б, поле устойчивости и содержание гематита понижается, а магнетита – увеличивается в результате повышения концентрации в растворе  $Fe^{2+}$  (кислотное выщелачивание из породы), а также за счет повышения на два порядка соотношений  $HS^-/SO_4^{2-}$ , что отвечает более восстановленной обстановке в растворе ( $Eh = -0.25\text{ в}$ ). На это указывает и резкое повышение летучести метана ( $f_{CH_4}$ )  $1.54 \times 10^{-51} - 7.38$  и водорода ( $f_{H_2}$ )  $6.36 \times 10^{-13} - 036\text{ бар}$  до и после титрования раствором породы соответственно.

Данная модель Ni-Co-As (+U-Ag) основана на участии в рудообразовании кислых окисленных хлоридно-сульфатных растворов при взаимодействии их с неизменным углистым алевролитом, что восстанавливает растворы, ответственные за дальнейшую мобилизацию и миграцию рудных элементов (Ag и U) в зону рудоотложения.

Месторождения **Cu-Co сульфоарсенидно-сульфосольной рудной формации** широко распространены и, как правило, пространственно обособлены от месторождений арсенидной Ni-Co и Co-сульфоарсенидной рудных формаций и образуют самостоятельные проявления. Детальное изучение флюидных включений в минералах этого типа месторождений показало, что практически повсеместно минералообразующие растворы характеризуются: высокими концентрациями растворенных компонентов, преимущественно хлоридным натриево-кальциевым составом и низкими температурами, присутствием в составе рудообразующего раствора обособленной фазы углекислоты. На рассматриваемых Cu-Co сульфоарсенидно-сульфосольных месторождениях проявлен своеобразный комплекс околорудных метасоматитов. Основным типом околорудного изменения вмещающих пород является аргиллизация, карбонатизация и окремнение, т. е. преобладают процессы кислотного выщелачивания, что свидетельствует о высокой агрессивности растворов по отношению к вмещающим породам. Для высококонцентрированных хлоридных вадозных рассолов, которые взаимодействуют с вмещающими породами, характерен своеобразный набор микроэлементов: Cu, Ni, Co, Pb, Zn, Ba, Ag, Fe, As (Борисенко и др., 1984; Лебедев, 1986, 1998), соответствующий компонентному составу руд кобальтовых месторождений. Заимствование низкотемпературными гидротермами рудных элементов, в особенности Ni и Co, из неизменных алюмосиликатных пород (например, медистых сланцев) играет важную роль в формировании кобальтовых месторождений. Такие рудоподготовительные процессы по времени развития, как правило, значительно оторваны от собственно рудного процесса и относятся к более ранним, дорудным этапам.

Для количественной оценки физико-химических условий концентрирования рудных элементов в вадозных водах при воздействии их на медистые сланцы, изучения процессов минералообразования и общей эволюции гидротермальной рудообразующей системы, сформировавшей Cu-Co

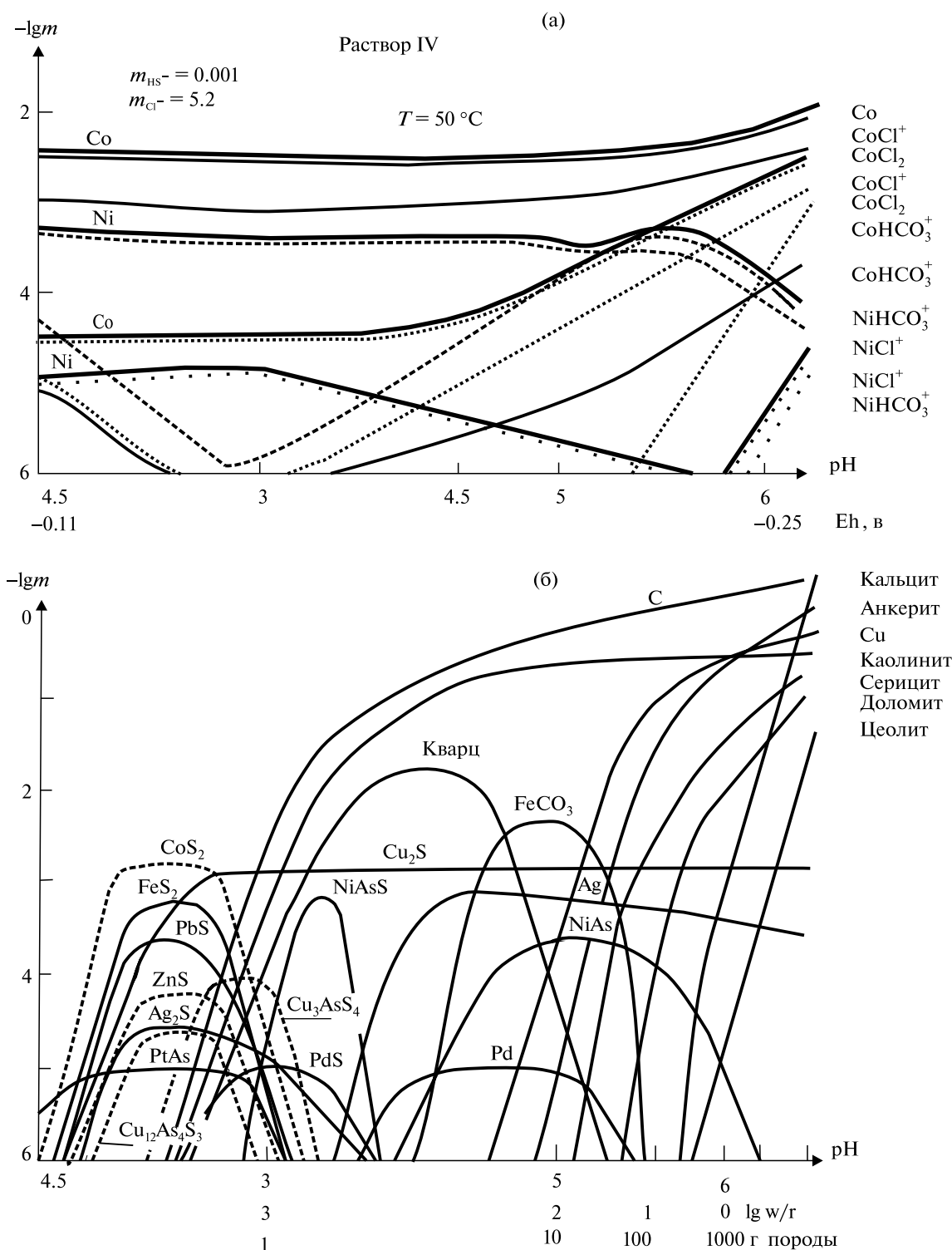
месторождения, нами предпринято компьютерное термодинамическое моделирование отдельных элементов генетической модели. Состав модельной термодинамической системы определялся особенностями минерального состава руд и данными исследования флюидных включений Cu-Co сульфоарсенидно-сульфосольных месторождений в кварце рудных жил с использованием методов газовой хроматографии, термо- и криометрии. Содержание Cu (294 мг/л) в поровых растворах скважины определено Jureczko (1981), а введение нами в систему Pd и Pt обусловлено полученными Н.П. Ермолаевым (Ермолаев и др., 1996) данными о накоплении ЭПГ в медистых сланцах. Для моделирования процессов рудообразования использованы модели: взаимодействия раствор–порода, охлаждения хлоридного рассола и смешения раствора с сульфатной или сероводородной водами, отражающие формирование жил рудообразующей системы и интенсивного метасоматического изменения пород. Поскольку гидротермальные рудообразующие системы являются динамическими, использование аппарата равновесной термодинамики для расчета химических взаимодействий в таких системах базируется на основе “локально-мозаичного равновесия” (Коржинский, 1969). В неравновесной системе раствор–порода выделяются пространственные резервуары, характеризующиеся постоянными температурой, давлением и валовым химическим составом, и в каждом из них достигается равновесие. Расчет равновесного состава гетерогенной многокомпонентной системы раствор–порода–газовая фаза на каждой ступени и является основным фактором термодинамического моделирования гидротермальных процессов. Для термодинамического моделирования формирования *стадии предрудного метасоматоза* с применением модели взаимодействия *раствор–порода* нами был взят гомогенный кислый высокохлоридный малосульфидный раствор IV (табл. 6) при воздействии его на медистый сланец Мансфельда (табл. 8) с коэффициентом пористости 4% и содержащим CO<sub>2</sub> (Домарев, 1958).

Для формирования дорудных метасоматитов на Cu-Co месторождениях был взят модельный высокохлоридный ( $m_{Cl^-} = 5.2$ ) раствор, и состав системы задавали 4.5 *m* раствором NaCl, содержащим Ca, Mg, K, при соотношении Co/Ni от 10:1 до 1:4 (табл. 6), с преобладающими, по данным изучения флюидных включений, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Раствор IV принятого состава ( $m_{HS^-} = 0.001$ ) при температуре 50 °C и давлении 100 бар находился

**Таблица 8.** Химический состав медистых сланцев Мансфельда, масс.% (Домарев, 1958)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Cu	Co	Pb	Zn	Ni	Ag	S	C <sub>орг.</sub>
33.15	17.30	2.6	10.4	1.0	1.0	3.0	9.24	1.7	2.75	0.04	1.5	1.276	0.018	0.014	2.31	11.3





**Фиг. 15.** Результат моделирования процесса взаимодействия хлоридно-сульфидного раствора IV при  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  с медистым сланцем Мансфельда (модель раствор-порода, где (w) – кг раствора, (г) – кг породы с шагом ее титрования 0.1 г: а) концентрации химических форм Ni и Co; б) отложение минералов Ni, Co,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Pd}^0$ .

в равновесии с кварцем и характеризовался значениями:  $\text{pH} = 4.5$ ;  $\text{Eh} = -0.11\text{ в}$  (табл. 6).

При воздействии модельного раствора IV на вмещающую породу (до 1 г) отмечается осаждение сперрилита, катъерита (если  $\text{As} \leq 1 \times 10^{-4} m$ ),

акантита, халькозина, пирита, галенита, сфалерита (если  $m_{\text{HS}^-} \geq 0,01$ ) и  $\text{PdS}$  при снижении pH раствора (заимствование раствором  $\text{CO}_2$  из медистого сланца), затем каолинита, графита, герсдорфита, если в растворе  $\text{Ni} \geq 3 \times 10^{-3} m$  (за счет комплексов

$\text{NiCl}^+$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NiHCO}_3^+$ ), возможно, теннантита, энаргита и ковелина (фиг. 15б). При прохождении последующих порций этого раствора через породу происходит постепенное, по мере продвижения его через породу до 1000 г, повышение рН раствора до 6.3.

Как видно из фиг. 15б, во временной последовательности происходит отложение из раствора  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{NiAs}$  (за счет хлоридных и  $\text{NiHCO}_3^+$  комплексов),  $\text{PdS}$ ,  $\text{Pd}$ , меди, кварца, сидерита, анкерита, серицита, доломита, кальцита и цеолита (разложение алюмосиликатов медистых сланцев с выносом  $\text{SiO}_2$  и выносом из них  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{K}$ ). Отмечается определенная направленность изменения рН растворов от кислого к близнеутральному (фиг. 15а). Характер эволюции окислительно-восстановительного потенциала  $E_h$  (от  $-0.11$  до  $-0.25$  в) высокохлоридного раствора при взаимодействии его с медистым сланцем свидетельствует о нарастании восстановительных условий по изменению валентности мышьяка ( $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^- \rightarrow \text{As}^{2-}$ ) и отложению минералов ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{PtAs}_2$ ,  $\text{NiAsS}$  и  $\text{NiAs}$ ). Основным типом окolorудного изменения вмещающих пород является карбонатизация, окварцевание и серицитизация. Необходимо отметить, что воздействие высокохлоридных рассолов на медистые сланцы, обогащенные  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и другими рудными элементами, приводит не только к метасоматическому изменению вмещающих пород, но и к экстрагированию рудных элементов из них, что ведет к повышению их концентрации в растворе (табл. 9).

По мере продвижения модельного раствора, при его взаимодействии с породой, отмечается повышение в нем концентраций  $\text{Na}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ag}$  и  $\text{Fe}$  (до отложения их в новообразованных минералах), т. е. в определенных условиях они могут быть полностью экстрагированы из вмещающих пород кислыми высоко хлоридными рассолами. Величину  $0.01m$  можно рассматривать как оценку верхней границы возможного содержания (металлоносности)  $\text{Co}$ , а величину  $0.00032m$  —  $\text{Ni}$  в соответствующих по составу растворах при  $50^\circ\text{C}$ . Эти же величины можно рассматривать как оценки нижних границ оставшихся в растворе количеств

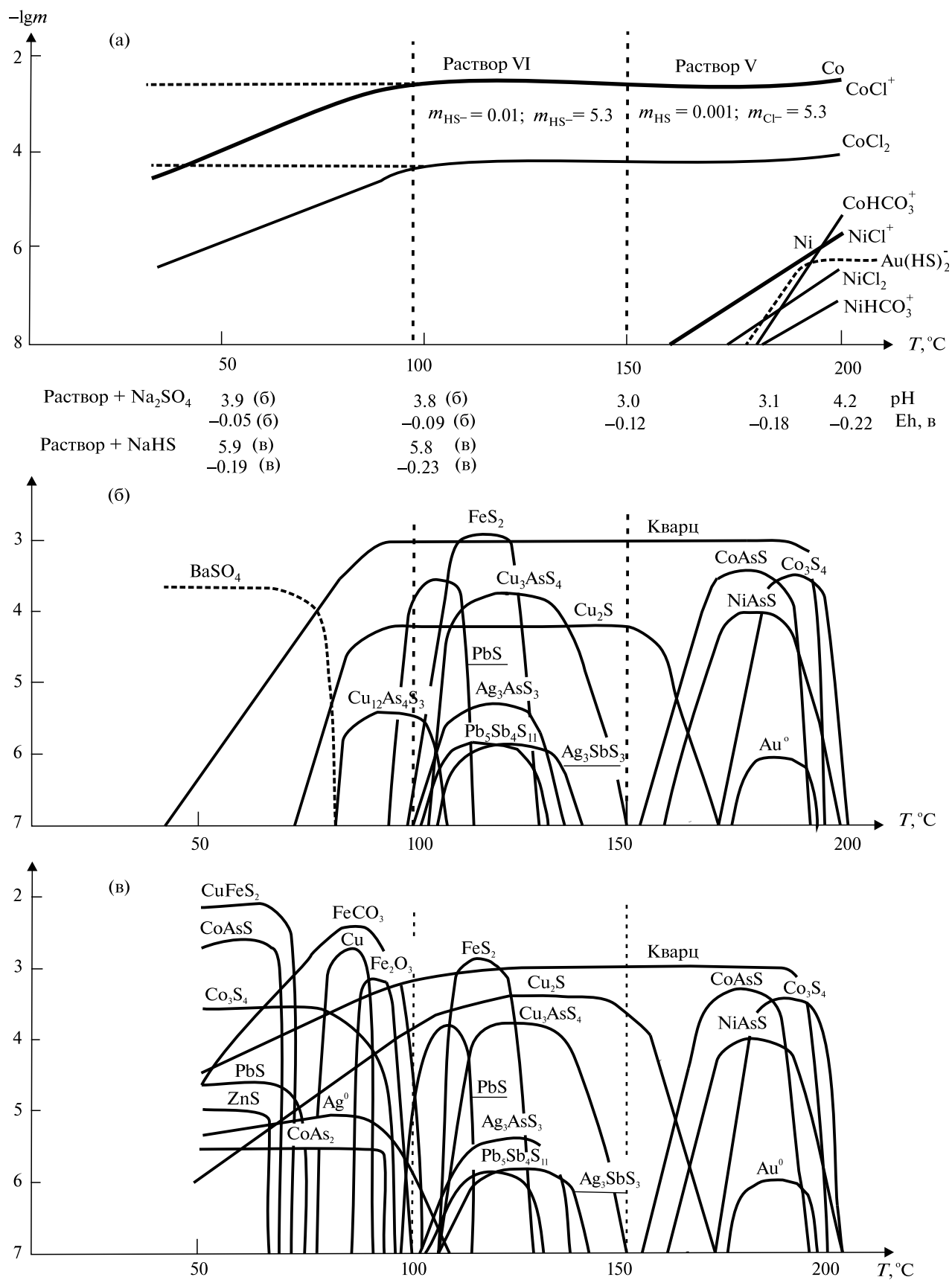
$\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  в процессе отложения минералов никеля и кобальта из более богатых этими металлами растворов при изменениях их характеристик в процессе эволюции.

Главным фактором формирования кобальтовых месторождений является смешение двух резко отличающихся по физико-химическим параметрам и металлоносности растворов. Такое совмещение экзогенных хлоридных рассолов, являющихся рудоносными растворами вадозного происхождения, и глубинных магматических флюидов, обеспечивающих привнос  $\text{As}$ , концентрация которого может достигать  $22.9$  мг на  $1$  кг конденсата и сопутствующих ему  $\text{Sb}$  и  $\text{CO}_2$  (Аверьев, 1960; Иванов, 1961; Набоко, 1963; Уайт 1977; Оболенский и др., 1979), достигается в зонах глубинных разломов, образуя на более высоких гидродинамических уровнях сульфоарсенидно-сульфосольные и сульфидно-сульфосольные парагенезисы, нередко с баритом (Борисенко и др., 1984). Взаимодействие глубинного магматического углекислого мышьяк-содержащего флюида с хлоридным рассолом, прореагировавшего с медистым сланцем, и по мере нарастания его доли в составе раствора, приводило к охлаждению и пересыщению рудообразующего раствора в зоне смешения.

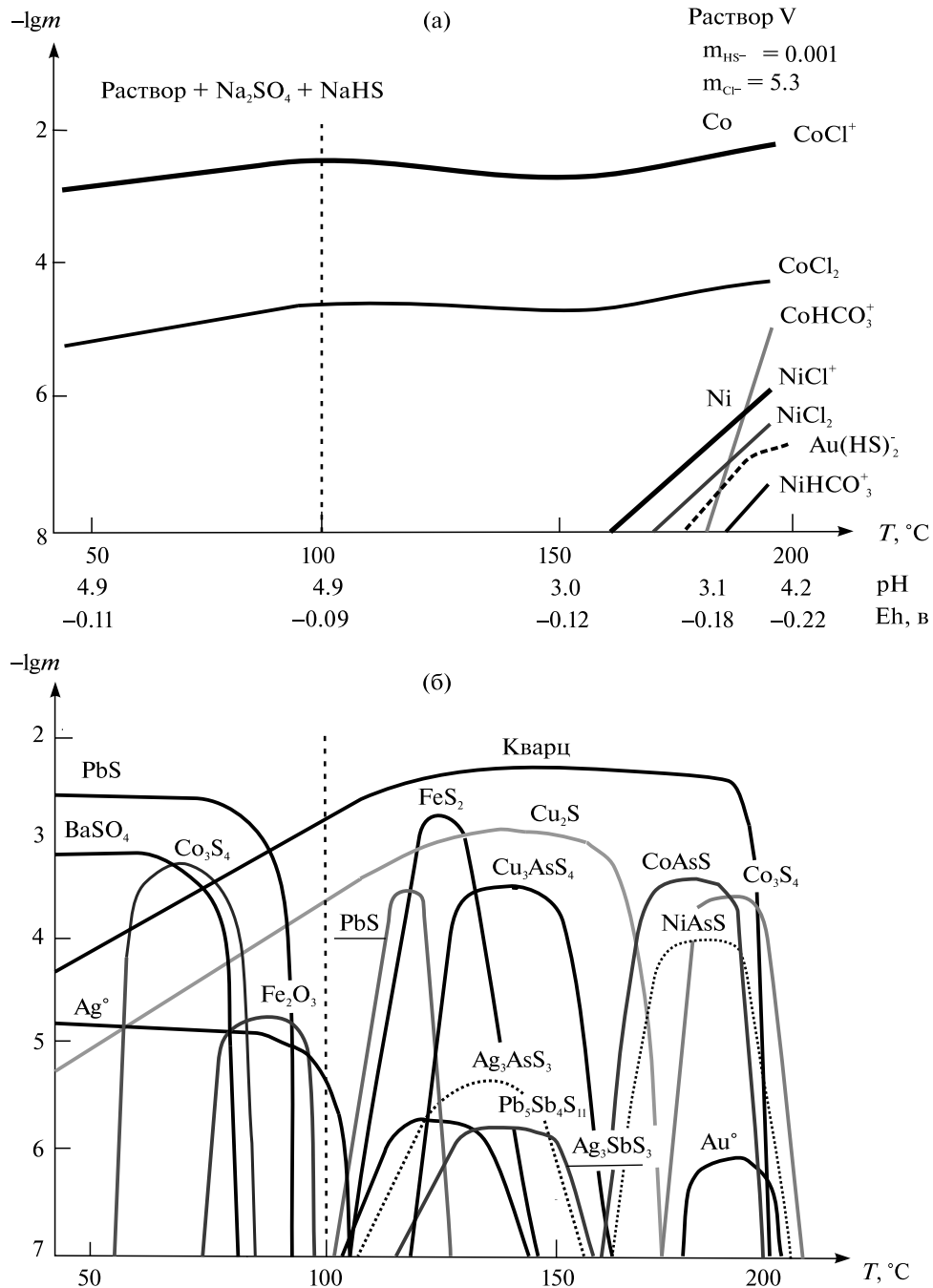
Для стадии формирования **сульфоарсенидно-сульфосольного парагенезиса** жильного выполнения была применена модель *изобарического охлаждения* в интервале температур  $200$ – $150^\circ\text{C}$  при давлении  $200$  бар слабокислого (углекислого) ( $\text{pH} = 4.2$ ;  $E_h = -0.22$  в) высокохлоридного ( $m_{\text{Cl}^-} = 5.3$ ), но низкосульфидного ( $m_{\text{HS}^-} = 0.001$ ) модельного раствора  $V$  (табл. 6). Рудообразующие растворы с невысокими значениями рН благоприятны для переноса  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{As}$  в форме различных комплексных соединений до зоны отложения их в минералах. Кислый характер таких растворов и низкие концентрации в их составе сульфидной серы препятствуют интенсивному образованию сульфоарсенидов, арсенидов и сульфидов  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ . Отложение линнеита, кобальтина и герсдорфита возможно только при высокой температуре ( $200^\circ\text{C}$ ) за счет хлоридных и гидрокарбонатных комплексов  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ , а отложение  $\text{Au}$  происходит за счет разложения  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  при понижении рН

**Таблица 9.** Возможная металлоносность растворов по  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  (моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) при  $50^\circ\text{C}$

Компоненты	Исходные концентрации	Исходные соотношения	Концентрации после титрования породы
$\text{Co}$	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$	$\text{Co}/\text{Ni} = 10/1$	$1.1 \cdot 10^{-2} - 7.6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ni}$	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$		$3.6 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Co}$	$7 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$	$\text{Co}/\text{Ni} = 1/4$	$7.8 \cdot 10^{-3} - 6.7 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ni}$	$3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$		$2.9 \cdot 10^{-4} - 3.3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Co}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$\text{Co}/\text{Ni} = 7/1$	$7.6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ni}$	$7 \cdot 10^{-5}$		$2.9 \cdot 10^{-4}$



Фиг. 16. Результаты моделирования процесса охлаждения раствора V при  $T = 200\text{--}150$  °C, раствора VI при  $T = 150\text{--}100$  °C; процесса смешения раствора VI при 100 °C с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (б), с NaHS (в).



**Фиг. 17.** Результаты моделирования процесса охлаждения (а) растворов V и VI в интервале  $T = 200\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ ; процесса смешения (б) раствора при  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  с  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaHS}$ .

раствора (фиг. 16а). Для отложения сульфосолей и сульфидов рудообразующих металлов необходима повышенная активность сульфидной серы в глубинных флюидах на начальных уровнях развития процесса рудообразования. При охлаждении раствора VI (табл. 6) от  $150\text{ }^\circ\text{C}$  до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  при  $\text{pH} = 3.0$  происходит отложение сульфосолей Ag, Pb и Cu, пирита, галенита и кварца (фиг. 15а, б), а появление энаргита, в котором присутствует  $\text{As}^{5+}$ , указывает на окислительную обстановку в рудообразующем растворе. На заключительных

стадиях гидротермального процесса образование *сульфидно-сульфосольных парагенезисов* объясняется моделью смешения – вовлечением в рудообразование вадозных вод более высоких горизонтов с присутствием: сульфатной, сульфидной серы или при их совместном присутствии в растворе. При разбавлении и смешении модельного раствора VI при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  с раствором, содержащим сульфатную серу ( $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.001m$ ), и его охлаждении до  $50\text{ }^\circ\text{C}$  происходит отложение барита, что указывает на окислительную обстановку

(фиг. 16а, б), с раствором, содержащим сульфидную серу ( $m_{\text{NaHS}} = 0.001m$ ), при дальнейшем охлаждении происходит отложение  $\text{Ag}^0$ , сидерита, магнетита, меди, линнеита, сафлорита, галенита, халькопирита, кобальтина и сфалерита, что указывает на более восстановленную среду (фиг. 16а, в).

При разбавлении и смешении раствора VI при 100 °С с сульфатно-сульфидным модельным раствором и понижении его температуры происходит отложение халькозина, серебра, гематита, галенита, линнеита и барита, образующих **сульфидно-сульфосольный парагенезис с баритом** (фиг. 17а, б).

Рассмотренные выше модели формирования гидротермальной рудообразующей системы Cu-Co-содержащих месторождений основаны на участии в рудообразовании экзогенных хлоридных растворов, ответственных за мобилизацию и миграцию рудных элементов в зону рудоотложения, смешение их с глубинными магматическими флюидами, обеспечивающими привнос As и сопутствующих ему Sb и  $\text{CO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема источников рудообразующих растворов в международном научном сообществе по-прежнему остается остро дискуссионной. Одни исследователи считают, что формирование собственно кобальтовых месторождений связано, в основном, с участием захороненных рассолов экзогенного происхождения (Kerrich *et al.*, 2000), другие (Борисенко и др., 1984) предполагают участие как магматических источников рудного вещества в виде металлоносных флюидов, так и захороненных рассолов экзогенного происхождения. Полученные дополнительные данные об изотопном составе He, C, O и H в рудообразующих флюидах, формировавших руды Ni-Co-As (U-Ag), Co-S-As (Au-W) и Cu-Co-As (Sb-Ag) месторождений, позволяют с новых позиций охарактеризовать процессы рудообразования гидротермальных кобальтовых месторождений; определить специфику участия в формировании руд магматогенных (мантийных) флюидов и роли их смешения с экзогенными водами. Комплексный подход в изучении данной проблемы, заключающийся в разностороннем исследовании компонентного состава рудообразующих металлоносных флюидов как классическими (термо- и криометрия), так и современными прецизионными количественными методами (LA-ICP-MS и КР-спектроскопия) определения изотопно-геохимического состава растворов флюидных включений, позволил на качественно новом уровне обосновать полигенность и полихронность источников вещества и растворов при формировании собственно кобальтовых

гидротермальных месторождений. Обоснована важная роль процессов смешения эндогенных и экзогенных растворов и разбавления их метеорными водами. Методика исследования особенностей генезиса собственно кобальтовых гидротермальных месторождений включала: минералогическое изучение состава руд различных формационных типов; геохимические исследования продуктивной кобальтовой минерализации для выяснения особенностей распределения Au, Ag и ЭПГ в рудах разных минеральных типов; сравнительный анализ состава растворов и газовой фазы флюидных включений. Обобщение результатов изучения состава рудообразующих флюидов разных типов кобальтовых месторождений способствовало выяснению роли физико-химических факторов в накоплении повышенных концентраций в них благородных металлов. На основе термодинамического компьютерного моделирования установлены главные факторы рудоотложения на кобальтовых месторождениях, выявлены физико-химические факторы отложения самородных золота и серебра, а также платины и палладия в рудах этих месторождений. Полученные данные могут послужить базой для разработки корректных генетических моделей рудообразующих систем гидротермальных кобальтовых месторождений при решении проблемы их поиска.

Таким образом, результаты выполненных исследований позволяют сформулировать ряд выводов:

1. Кобальтоносные зоны Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии вмещают месторождения, сходные по минеральному составу и физико-химическим условиям гидротермального рудообразования.

2. Для большинства собственно кобальтовых месторождений установлен последовонский нижний возрастной предел оруденения, в то время как о верхнем возрастном пределе можно судить по факту пересечения арсенидными жилами даек долеритов, датируемых ранним мезозоем.

3. Для рудных полей в контурах рассмотренных кобальтоносных зон характерны:

- а) размещение на участках пересечения региональных разломов глубинного заложения, характеризующихся длительным пульсационным развитием с отчетливой кобальт-мышьяковой геохимической минерализацией;

- б) расположение в непосредственной близости от областей накопления соленосных отложений и контроль их размещения интервалами зон глубинных разломов, которые были активизированы в позднем палеозое и мезозое;

- в) приуроченность к относительно жестким структурным блокам площадью 15–20 км<sup>2</sup>, в пределах которых напряженность складчатых форм обусловлена влиянием разрывной тектоники;

г) тесная пространственно-структурная связь зон рудоотложения с самостоятельными малыми интрузивами субщелочных гранитоидов повышенной основности и полями развития даек пестрого состава (долеритов, лампрофиров, лимбургитов, габбро-диабазов, микрогаббро, плагиопорфиров, андезитов, трахисиенитов, сиенит-порфиров, гранофиров).

4. Термодинамически обоснована полигенность источников вещества и растворов в формировании собственно кобальтовых месторождений, а также важная роль процессов смещения и разбавления эндогенных растворов метеорными водами.

5. Реализована методика исследования особенностей генезиса собственно кобальтовых гидротермальных месторождений, включающая: минералогическое изучение состава руд различных формационных типов; геохимические исследования продуктивной кобальтовой минерализации для выяснения особенностей распределения Au, Ag и ЭПГ в рудах разных минеральных типов; сравнительный анализ состава растворов и газовой фазы флюидных включений.

6. Определены параметрические характеристики состава рудообразующих флюидов разных типов кобальтовых месторождений для решения вопроса о роли физико-химических факторов в накоплении повышенных концентраций в них благородных металлов.

7. На основе термодинамического компьютерного моделирования установлены главные факторы рудоотложения на кобальтовых месторождениях, выявлены физико-химические параметры отложения самородных золота и серебра, а также ртутистого серебра, платины и палладия в рудах этих месторождений.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного заказа ИГМ СО РАН в рамках проекта 0330-2016-0001 и финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 06-05-64789; 07-05-00803; 13-05-00101-а; 15-05-10050-к; 16-05-00255-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Аверьев В.В.* О природе углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей роли // Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. М.: Медгиз, 1960. 87–103 с.

*Акинфиев Н.Н., Зотов А.В.* Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu-Ag-AuS-O-H в диапазоне температур 0–600 °C и 1–3000 бар // Геохимия. 2010. № 7. С. 761–767.

*Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Никаноров А.П.* Термодинамический анализ равновесий в системе As(III)-S(II)-O-H // Геохимия. 1992. № 5. С. 721–734.

*Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Шикина Н.Д.* Экспериментальные исследования и согласование термодинамических данных в системе Sb(III)-S(II)-O-H // Геохимия. 1993. № 12. С. 1709–1720.

*Борисенко А.С.* Рудообразующие системы низкотемпературных гидротермальных месторождений (типы систем, факторы рудопродуктивности): автореф. дис. ... д-ра геол.-минералог. наук. Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1999. 97 с.

*Борисенко А.С., Лебедев В.И., Оболенский А.А. и др.* Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений Западной Тувы // Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979. С. 226–235.

*Борисенко А.С., Лебедев В.И., Тюлькин В.Г.* Условия образования гидротермальных кобальтовых месторождений. Новосибирск, Наука. 1984. 172 с.

*Борисенко А.С., Павлова Г.Г., Васюкова Е.А. и др.* Возраст лампрофиров Алтая и северо-запада Монголии и их соотношение с другими типами магматизма и оруденением // Геология и минерагения Сибири: Сборник трудов. Новосибирск: СНИИГГиМС, 2010. С. 143–149.

*Борисенко А.С., Боровиков А.А., Васюкова Е.А.* Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании // Геол. и геофиз. 2011. Т. 52. № 1. С. 182–206.

*Борисенко И.Д., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Гасков И.В.* Физико-химические условия формирования руд Самозавского месторождения золота (Центральный Алдан) // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 12. С. 1915–1927.

*Врублевский В.В., Гертнер И.Ф., Поляков Г.В., Изов А.Э., Крупчатников В.И., Травин А.В., Войтенко Н.Н.* Ag-Ag изотопный возраст лампроитовых даек Чуйского комплекса, Горный Алтай // ДАН. 2004. Т. 399. № 4. С. 516–519.

*Домарев В.С.* Медистые породы // Справочное руководство по петрографии осадочных пород. Т. 2. Ленинград: Гостопиздат, 1958. С. 372–389.

*Дымков Ю.М.* Урановая минерализация Рудных Гор. М.: Атомиздат, 1960. 100 с.

*Ермолаев Н.П., Габлина И.Ф., Бернард В.В.* Перераспределение платиноидов, золота и серебра в медистых песчаниках и сланцах (Нижняя Силезия, Польша) // Геохимия. 1996. № 9. С. 840–851.

*Иванов В.В.* Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 150 с.

*Кабо А.Е., Коваленкер В.А., Русинов В.Л.* Минералогическо-геохимические особенности серебро-арсенидного оруденения Актепе – представителя пятиэлементной формации (Республика Узбекистан) // Зап. Узбекского отделения ВМО. 1991. Вып. 44. С. 3–5.

*Коваленкер В.А., Левин К.А., Наумов В.Б., Салазкин А.Н., Кабо А.Е.* Условия формирования богатых серебро-арсенидных месторождений Актепе (Срединный Тянь-Шань) // Геохимия. 1994. № 5. С. 718–731.

*Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969.

- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В.* Мышьяк-содержащие углекислые воды: геохимический и термодинамический анализ их формирования; трансформации миграционных форм мышьяка; модели его гидрогенного сульфидного минералообразования // *Геохимия*. 2007. № 12. С. 1331–1355.
- Крутов Г.А.* Месторождения кобальта. М.: Госгеолтехиздат, 1959.
- Крутов Г.А.* Месторождения кобальта // *Рудные месторождения СССР*. Т. 2. М.: Недра, 1978. С. 77–99.
- Лебедев В.И.* О структурах рудного поля кобальтово-медного месторождения // *Зап. Ленингр. горн. ин-та*. Л.: Недра, 1967. Т. LIII. Вып. 2. С. 36–45.
- Лебедев В.И.* О дайках Хову-Аксынского рудного поля // *Материалы по геологии Тувинской АССР*. Кызыл: Тувинск. кн. Изд-во, 1971. С. 74–86.
- Лебедев В.И.* Об условиях образования медно-никель-кобальтовых мышьяковых жил // *Материалы по геологии Тувинской АССР*. Кызыл: Тувинск. кн. Изд-во, 1971. С. 128–138.
- Лебедев В.И.* Рудноформационный анализ, условия образования и закономерности размещения кобальтовых месторождений Центральной Азии: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минералог. наук. Новосибирск: препринт ИГиГ СО АН СССР. 1986. С. 35.
- Лебедев В.И.* Рудно-магматические системы эталонных арсенидно-кобальтовых месторождений. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1998. 136 с.
- Лебедев В.И.* Рудно-магматическая система месторождения Хову-Аксы / Отв. редактор: д.г.-м.н., профессор А.С. Борисенко. Кызыл: ИПК ТУВИКОПР СО РАН, 2012. 200 с.
- Магакьян И.Г.* Рудные месторождения. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1961. 547 с.
- Митропольский А.С., Кулик Н.А.* Висмут-никель-кобальтовое оруденение в зонах мезозойской активизации Горного Алтая и Западной Тувы // *Закономерности размещения полезных ископаемых*. Т. 11. Проблемы металлогении областей тектоно-магматической активизации. М.: Наука, 1975. С. 306–313.
- Набоко С.И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканогенных областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 198 с.
- Наумов Г.Б., Моторина З.М., Наумов В.Б.* Условия образования карбонатов в жилах пятиэлементной формации // *Геохимия*, 1971. С. 938–948.
- Никифоров А.В., Болонин А.В., Покровский Б.Г., Сугорабова А.М., Чугаев А.В., Лыхин Д.А.* Геохимия изотопов (O, C, S, Sr) и Rb-Sr возраст карбонатитов Центральной Тувы // *Геология руд. месторождений*. 2006. Т. 48. № 4. С. 296–319.
- Оболенский А.А., Борисенко А.С., Оболенская Р.В.* Природа гидротермальных растворов и источники рудного вещества эпитеpmальных месторождений ртути, сурьмы и мышьяка // *Природа растворов и источники рудного вещества эндогенных месторождений*. Новосибирск: Наука, 1979. С. 42–71.
- Оболенский А.А., Гущина Л.В., Борисенко А.С.* Физико-химические модели процессов рудообразования на ртутных месторождениях // *Геология и геофизика*. 2006. Т. 47. № 12. С. 1344–1359.
- Оболенский А.А., Гущина Л.В., Борисенко А.С., Боровиков А.А., Павлова Г.Г.* Сурьма в гидротермальных процессах: растворимость, условия переноса, металлоносность растворов // *Геология и геофизика*. 2007. Т. 48. № 12. С. 1276–1288.
- Оболенский А.А., Гущина Л.В., Борисенко А.С., Неволько П.А.* Компьютерное моделирование переноса и отложения сурьмы и золота при формировании Au-Sb месторождений // *Геология и геофизика*. 2009. Т. 50. № 11. С. 1227–1245.
- Оболенский А.А., Гущина Л.В., Анисимова Г.С., Серкебаева Е.С., Томиленко А.А., Гибшер Н.А.* Физико-химическое моделирование процессов минералообразования Бадранского золоторудного месторождения (Якутия) // *Геология и геофизика*. 2011. Т. 52. № 3. С. 373–392.
- Павлова Г.Г., Боровиков А.А.* Физико-химические факторы формирования Au-As, Au-Sb и Ag-Sb месторождений // *Геология руд. месторождений*. 2008. Т. 50. № 6. С. 494–506.
- Павлова Г.Г., Гущина Л.В., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Оболенский А.А.* Серебро и сурьма в гидротермальных растворах Ag-Sb месторождений // *Геология и геофизика*. 2004. Т. 45. № 10. С. 1186–1197.
- Пиннекер Е.В.* Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М.: Наука, 1966. 332 с.
- Пиннекер Е.В.* Минеральные воды Тувы. Кызыл: Тувинск. кн. изд-во, 1968. 106 с.
- Рудные формации Тувы. *В.В. Зайков, В.И. Лебедев, В.Г. Тюлькин и др.* Новосибирск: Наука, 1981. 200 с.
- Третьякова И.Г., Лебедев В.И.* Благородные металлы (Au, Ag, Pt, Pd) в рудах Ni-Co-As, Cu-Co-As и Co-As месторождений Алтае-Саянской складчатой области // *Металлогения древних и современных океанов – 2007*. Гидротермальные и гипергенные рудоносные системы: Матер. Тринадцатой научной студенческой школы. Миасс, 2007. С. 49–53.
- Третьякова И.Г., Борисенко А.С., Лебедев В.И.* Гидротермальное кобальтовое оруденение АССО: возраст и связь с магматизмом // *Металлогения древних и современных океанов – 2008*. Рудоносные комплексы и рудные фации: Матер. Четырнадцатой научной студенческой школы. Миасс, 2008. С. 42–45.
- Третьякова И.Г., Борисенко А.С., Лебедев В.И., Павлова Г.Г., Говердовский В.А., Травин А.В.* Возрастные рубежи формирования кобальтового оруденения Алтае-Саянской складчатой области и его корреляция с магматизмом // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51. № 9. С. 1379–1395.
- Уайт Д.О.* Различное происхождение гидротермальных рудообразующих растворов // *Стабильные изотопы и проблемы рудообразования*. М.: Мир, 1977. С. 464–509.
- Унсов В.А.* Некоторые черты металлогении и геохимии кобальта // *Зап. ВМО*. 1954. Ч. 83. Вып. 4. С. 23–30.
- Унсов В.А.* Типы медно-никель-кобальт-мышьяковой минерализации в Алтае-Саянской области // *Зап. ВМО*. 1958. Ч. 87. Вып. 5. С. 554–556.
- Шишкин Н.Н.* Генетические типы кобальтовых месторождений и кобальтсодержащих руд и некоторые осо-

- бенности минерального состава // Сов. геол. 1965. № 11. С. 34–45.
- Шишкин Н.Н.* Кобальт в рудах СССР. М.: Недра, 1973. 320 с.
- Dolníček Z., Fojt B., Prochaska W., Kucera J., Sulovsky P.* (2009) Origin of the Zálesí U–Ni–Co–As/Bi deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: fluid inclusion and stable isotope constraints // *Mineralium Deposita* 2009. Vol. 44. P. 81–97.
- Holland T.J.B., Powell R.* An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrologic interest // *J. of Metamorphic Geology*. 1998. Vol. 6. P. 309–343.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C.* SUPCRT'92, a software package for calculation the standard molal thermodynamic properties of minerals, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C // *Computers & Geosciences*. Vol. 18. 1992. p. 899–947.
- Jureczko J.* Warunki Hydrochemiczne w obrebie utworow permotriasowych Poludniowo – zachodniej czesci Monokliny rzedsudeckiej na the Baden Roztworow pozowich Shal. Warszawa, PAN, Prace Geologiczne, 1981. 122 p.
- Kerrick R.* Geochemical evidence on the sources of fluid and solutes for shear zone – hosted mesothermal Au deposits // *Geological Association of Canada Short Course Notes*. 1989. Vol. 6. P. 129–197.
- Kerrick R., Goldfarb R., Groves D., Garwin S.* The geodynamics of world-class gold deposits: characteristics, space-time distributions, and origins // *Reviews in 763 Economic Geology*. 2000. Vol. 13. P. 501–551.
- Lebedev V.I.* Ore-magmatic systems of arsenide-cobalt deposits. TuvIENR SB RAS, Kyzyl, 2003. 132 p.
- Lebedev V.I., Maacha L., Zauchair M., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Kalinin Iu.A.* Cobalt, nickel, gold and arsenic district: chemical composition and zonation. Editor: doctor of geology, acad. RAS V.V. Yarmoliuk Marrakesh-Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2016. 77 p.
- Lebedev V.I., Maacha L.* Metallogeny of cobalt in the ore-belt of Bou Azzer – El Graara. Editor: doctor of geology, acad. RAS V.V. Yarmoliuk LAP LAMBERT Academic Publishing. Managem: Marakesh-Kyzyl. 2017. 218 p.
- Liu W., Borg S.J., Testemale D., Etschmann B., Hazemann J-L., Brugger J.* Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloridocomplexes in hydrothermal fluids at 35–440 °C and 600 bar : An in-situ XAS study // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. Vol. 75. № 5. P. 1227–1248.
- Maacha L., Lebedev V.I., Sadiqqi F., Borisenko A.S., Pavlova G.G.* Arsenide Deposits of the Bou Azzer ore district (Anti-Atlas metallogenic Province) and their Economic outlook; editor: acad. RAS, doctor of geology V.V. Yarmolyuk. Kyzyl: TuvIENR SB RAS, 2015. 66 p.
- Pan P., Susak N.J.* Co-chloride and -bromide complexes in aqueous solutions up to 5 m NaX and 90 °C: Spectrophotometric study and geological implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. Vol. 53. P. 327–341.
- Pavlova G.G., Borisenko A.S., Goverdovskii V.A., et al.* Permian-Triassic magmatism and Ag-Sb mineralization in southeastern Altai and northwestern Mongolia // *Russian Geology and Geophysics*. 2008. Vol. 49. P. 545–555.
- Reed M.H.* Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1982. Vol. 46. P. 513–528.
- Reed M.H.* Calculation of simultaneous chemical equilibria in aqueous-mineral-gas systems and its application to modeling hydrothermal processes. *Techniques in hydrothermal ore deposits geology* // *Econ. Geol.* 1998. Vol. 10. P. 109–124.
- Reed M.H.* Calculation of simultaneous chemical equilibria in aqueous-mineral-gas systems and its application to modeling hydrothermal processes. *Techniques in hydrothermal ore deposits geology* // *Econ. Geol.* 1998. Vol. 10. P. 109–124.
- Scott S.D., O'Connor T.P.* Fluid inclusions in vein quartz, Silverfield mine, Cobalt, Ontario // *Can Mineral.* 1971. Vol. 11. P. 263–271.
- Segalstad T.V.* Mining in the Røros District. Field Guide for Environmental Geochemistry of Ore Deposits and Mining Activities, Short Course; Røros, Norway; June 2000: SARB Consulting Norge AS & Mineralogisk-Geologisk Museum, University of Oslo, 2000. 10 p.
- Spycher N.F., Reed M.H.* Evolution of Broadlands-type epithermal ore fluid along alternative P-T paths: Implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals // *Econ. Geol.* 1989. Vol. 84. P. 328–359.
- Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvartov Yu.V., Bastrakov E.N.* The speciation and transport of palladium in hidrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. Vol. 117. P. 348–373.
- Tretiakova I.G., Borisenko A.S., Lebedev V.I. et al.* Cobalt mineralization in the Altai–Sayan orogen: age and correlation with magmatism // *Geology and Geophysics*. 2010. Vol. 51. P. 1078–1090.
- Wood S.A. and Williams-Jones A.E.* Speciation and solubility of Co (II) in system Co–O–H–Cl–S at saturated water vapor pressure up to 300 °C // *Water-Rock Interaction: Proceeding of the 12<sup>th</sup> International Symposium on Water-rock Interaction WRI-12*. T.D. Bullen and Y. Wang (eds.). V. 1. Kunming, China, Taylor, Francis, London, 2007. P. 395–398.
- Zotov A.V., Shikina N.D., Akinfiev N.N.* Thermodynamic properties of the Sb(III) hydroxide complex Sb(OH)<sub>3(aq)</sub> at hydrothermal conditions // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2003. Vol. 67. № 10. P. 1821–1836.



## **Physico-Chemical Modeling of Hidrothermal Mineralization Processes at Ni-Co-As ( $\pm$ U-Ag), Co-S-As ( $\pm$ Au-W), Cu-Co-As ( $\pm$ Sb-Ag) Deposits**

© 2019 V. I. Lebedev\*, A. A. Borovikov\*\*, L. V. Gushchina\*\*\*, S. I. Shabalin

*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia.*

\**E-mail:* lebedev@igm.nsc.ru;

\*\**E-mail:* borovik@igm.nsc.ru;

\*\*\**E-mail:* gushchina@igm.nsc.ru

A generalization of the results of the study of the composition of metal-bearing fluids of cobalt deposits of hydrothermal Genesis, formed in different geodynamic settings in connection with the formation of alkaline and alkaline-basite intrusions and dikes. To determine the physical and chemical parameters of ore deposition from fluid inclusions in minerals, both traditional and new instrumental methods of thermobarogeochemistry were used: thermo- and cryometry, RAMAN spectroscopy, concentration of ore and petrogenic elements in individual fluid inclusions were evaluated by LA-ICP-MS. The obtained results served as the basis for the study, the main task of which was the thermodynamic modeling of the conditions of joint transport and deposition of Co, Ni, Cu, Fe, Mg, Ca, Ag, Au, Bi, U, Pt and Pd. Calculation of a number of equilibrium States of the hydrothermal system, the composition close to the natural ore-forming fluids. Physical and chemical factors of native deposits-gold, silver, platinum and palladium in the ores of such deposits are revealed. The obtained data can serve as a basis for the development of correct genetic models of ore-forming systems of cobalt deposits and contribute to solving the problems of their search.

*Key words:* mineral paragenesis, arsenides, sulfides, thermobarogeochemistry, fluids, gas-liquid inclusions, thermodynamic modeling.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0016-777061331-63>