УДК 548.736.339.32: 543.429.23

ВОДА В КВАРЦІ ЯК ІНДИКАТОР ІНТЕНСИВНОСТІ ГІДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДОУТВОРЕННЯ: ЗОЛОТОРУДНІ РОДОВИЩА

О.А. Калініченко, О.Б. Брик, А.М. Калініченко, О.О. Юшин
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна
e-mail: kalinichenko@igmof.gov.ua

Проведено визначення вмісту різних форм води (H_2O, ОН і інш.) у кварці ряду родовищ з використанням методів ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ^{1}H, ^{23}Na і ^{27}Al та рентгенофазового аналізу (РФА). Досліджено зразки кварцу різного типу з золоторудних родовищ Мурунтау, Аллах-Юнь і Оноч-Аллах, Балей, Аксу, Березівське, Дж-Кату та з родовищ і рудопроявів України (з Криворіжської зони і по різних перетинах Клинцівської золоторудної зони). Додатково досліджено кварц із поліметалічних руд (Садон-Згід, Чукотка), в яких золото практично відсутнє. Встановлено вміст молекул $H_2O_{вкл}$ і ОН-груп серицитового типу (тобто, в серициті) у кварці різних золоторудних родовищ. Показано, що дані ЯМР ^{23}Na і ^{27}Al дозволяють визначити тип домішкового серициту – мусковітовий, чи парагонітовий, вміст якого складає частки відсотка. Показано, що кварц золоторудних родовищ можна розділити на три типи, виходячи з вмісту різних форм води. Перший тип – кварц, в якому є молекули $H_2O_{вкл}$ і ОН-групи серицитового типу, що вказує на гідротермальний процес з серитизацією вмісних польових шпатів, кварц – серицитовий метасоматоз. Другий тип – кварц, в якому присутні, в основному, молекули $H_2O_{вкл}$ за відсутності або незначної кількості ОН-груп серицитового або іншого типу, що вказує на інший тип гідротермального процесу. Третій тип – кварц, в якому вміст молекул $H_2O_{вкл}$ не перевищує 0,01 мас. % або вони відсутні, ОН-групи серицитового або інших типів присутні або відсутні, що вказує на незначний гідротермальний процес. Встановлено, що серед досліджених зразків кварцу золоторудних родовищ більшість зразків другого типу, менша кількість – першого і ще менше – третього типу. Висунуто припущення, що в родовищі Клинці відбувався метасоматоз, подібний до інших родовищ, але значно меншої інтенсивності: в навколорудних товщах – кварц-серицитовий метасоматоз типу Балей, в рудній зоні – метасоматоз типу Мурунтау. На основі отриманих даних ЯМР ^{1}H проведено оцінки температур утворення кварцу родовищ Мурунтау, Балей і Клинці, які добре корелюють з відомими оцінками температур гідротерм цих родовищ і температурами низькотемпературного метасоматозу (250–400 °С).
Ключові слова: кварц, золоторудні родовища, ядерний магнітний резонанс, рентгенофазовий аналіз, гідротермальні процеси.

Вступ. Кварц (SiO_2) – типовий мінерал багатьох гірських порід, утворюється у широкому діапазоні *PT*-умов і практично не змінюється після кристалізації [2]. Під час кристалізації кварц захоплює мінералоутворювальний флюїд у газово-рідинні включення (ГРВ), які можуть слугувати індикатором фізико-хімічних умов утворення кварцу [1, 3, 4 та ін.]. Іноді для оцінки рудоносності кварцових жил золотокварцової формації використовують дані газохроматографічного аналізу летких компонентів, які дають змогу розрізнити рудоносні (із золотом) і нерудоносні кварцові жили [1]. Вода у ГРВ є одним із головних компонентів і певним чином відтворює активність і температуру мінералоутворювального флюїду [1, 4 та ін.].

Гідротермальний процес – це процес, де вода є головним чинником переносу рудних компонентів, він, як правило, супроводжується навколорудними змінами порід (серицитизація, березитизація, сосюритизація тощо [2]. Серицит, дрібнозернистий мусковіт чи парагоніт [2] є найтипо-

© Калініченко О.А., Брик О.Б., Калініченко А.М., Юшин О.О., 2016

вішими домішками у кварці гідротермальних родовищ, настільки тісно зростаються з ним, що їх практично неможна розділити [6]. Але кварц, поприте, що він наявний у багатьох рудних гідротермальних родовищах, зокрема і в золоторудних, зазвичай не використовують як індикатор гідротермального перетворення порід.

Для дослідження структурних змін у кварці і пов'язаних з ним мінералах широко застосовується метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [3, 6, 9 та ін.].

Мета роботи – визначення форм води (H_2O, ОН тощо) у кварці золоторудних родовищ різного типу з різною концентрацією золота, а також з'ясування придатності методу ядерного магнітного резонансу (ЯМР) ^{1}H, ^{23}Na і ^{27}Al для таких досліджень.

Об'єкти і методи дослідження. Об'єктами дослідження були зразки кварцу, відібрані на різних родовищах золота країн СНД і України, і з прожилків поліметалічних руд, з якими не пов'язана підвищена концентрація золота (таблиця). Зразки кварцу із родовищ і рудопроявів України відібрано у Криворізькій зоні: (зр. К-РЖ, Жовтянське, зр. Гн 1-3, Ганнівське) та по різних перетинах Клинцівської золоторудної зони (зр. К-А, Аджанка, зр. по свердловинах 22, 23 і 2017). Досліджувані зразки відомих золоторудних родовищ були підібрані за такими ознаками.

Окрема група зразків представлена жильним кварцом різного типу відомого велетенського родовища Мурунтау (Західний Узбекистан). На цьому родовищі простежуються утворення різного типу. Центральна частина – група *A*, кварц з реліктами первинного польового шпату (зр. 3) і група *C*, кварцові прожилки у польовошпатовому метасоматиті (зр. 7). Фланг родовища – група *B*, кварц зі сфалеритом і шеєлітом (зр. 4) і з арсенопіритом та піритом (зр. 5 і 6), і група *D*, перетин різновікових кварцових жил – ранніх (зр. 1) і пізніх (зр. 2).

Крім того, були підібрані зразки кварцу із золотоносних жил родовищ, формування яких пов'язують із постмагматичними процесами, але більш віддалених від магматичних камер – Аллах-Юнь (зр. 11) і Оноч-Аллах (зр. 12). Рудні тіла представлені січними кварцовими і карбонат-кварцовими жилами. Родовища Балейського рудного поля малоглибинні і належать до низькотемпературних гідротермальних утворень (зр. 9), родовище Аксу до утворень в умовах абісальної фації (7–12 км, T = 200–360 °С). Середньоглибинне родовище Березівське (Середній Урал): самородне золото в сульфідах, причому золотоносні сульфіди не стехіометричні. Родовище Дж-Кату (Джунгарія): штокверки золотоносних кварцових і кварц-поліметалевих жил у вулканічних товщах (карбон–перм).

Додатково були досліджені зразки кварцу з поліметалічних руд, в яких золото практично відсутнє. Родовище Садон-Згід (Пн. Кавказ) – кварц із карбонат-кварц-поліметалічних руд (зр. 13). Для порівняння і як еталон використано зразок кварцу поліметалевого гідротермального родовища, Росія, Чукотка (зр. 15).

Методи дослідження. Основним методом дослідження був метод ЯМР ^{1}H у стаціонарному режимі за температури T = 300 K і *in situ* в інтервалі T = 300–600 K. Додатково використовували ЯМР ^{23}Na і ^{27}Al. Спектри ЯМР зареєстровані на імпульсному спектрометрі з Фур'є перетворенням *AVANCE*-400 (*Bruker*). Хімічні зсуви на ядрах ^{1}H вимірювали відносно тетраметилсилану (ТМС), при визначенні на інших ядрах параметри магнітного поля не змінювали. Ширину лінії визначали на половині висоти. Для визначення кількості молекул води у включеннях ($H_2O_{вкл}$) як еталон використовували зр. 15 (табл.) [6], для визначення кількості ОН-груп – природний тальк.

Дослідження зразків виконано також методом рентгенофазового аналізу (РФА), дифрактограми отримані на установці ДРОН-3 відповідно до стандартної методики.

Експериментальні результати. **Дані ЯМР ^{1}H.** На рис. 1–3 наведено типові спектри ЯМР ^{1}H *in situ* кварцу. Найбільш детально досліджено зразки кварцу з родовищ Клинці (Україна), Мурунтау (Узбекистан), Балей (Росія) та інші (таблиця). Спектри ЯМР ^{1}H кварцу золоторудних родовищ містять або декілька компонент (зр. 9, 33 та ін.), або практично одну компоненту від молекул $H_2O_{вкл}$ (родовище Мурунтау, зр. 15 та ін.).

Спектр ЯМР ^{1}H кварцу родовища Балей (зр. 9) складається із двох компонент: широкої на $\delta_H(1)$ = 8 ppm з $\Delta\nu_{1/2}(1)$ = 24 кГц і вузької на $\delta_H(2)$ = 10,1 ppm з $\Delta\nu_{1/2}(2)$ = 1,9 кГц (рис. 1, *а*). Широка компонента обумовлена ОН-групами, найбільш імовірно, в домішковому серициті, вузька – молекулами $H_2O_{вкл}$ у ГРВ [3]. Таким чином, кількість ОН-груп у кварці в даному випадку – це практично кількість домішкового серициту. Кількість ОН-груп становить 0,64 мас. % в перерахунку на H_2O, тобто, в кварці Балей приблизно 10 % серициту.

Вміст води у включеннях ($H_2O_{вкл}$) і ОН-груп та тип кварцу за даними ЯМР ^1H для зразків кварцу з золоторудних родовищ

Номер з/п	Зразок	$H_2O_{вкл}$, мас.%	ОН, мас. %	Тип кварцу	Вміст Au, г/т	Порода, місце відбору
Мурунтау, кар'єр						
1	М-53	0,1	сл.	2	сл. – 0,5	кварцова жила на фланзі родовища, рання
2	М-54	сл.	н/в	3	сл. – 0,5	перехресна з М-53, пізня
3	М-66	0,09	н/в	2	100	стержнева жила
4	М-67	н/в	0.1	3	3–12	шахта Мотенбай, стержнева жила з сфалеритом і шеєлітом;
5	М-88	0,08	н/в	2	3–16	кварцові жили з арсенопіритом і піритом
6	М-89	0,05	н/в	2	3–16	те саме
7	М-93	0,04	н/в	2		кварцові прожилки в польовошпат. золотоносн. метасоматиті
Інші родовища						
8	Аксу	0,07	сл.	2		типовий золотосний кварц
9	Балей	0,35	0,64	1	5–12	золотосний кварц верхн. зони низькотемпер. метасоматитів
10	Березів	н/в	0,1	3	< 10	типовий золотосний кварц
11	Як-А	0,09	н/в	2	1–4	типова мілка жила крупно-зернистого золотоносного кварцу
12	Як-О	0,05	н/в	2	1–4	те саме
13	С-3	0,12	0,08	1	сл.	жили кварцу поліметалевих руд
14	Д-К	0,14	0,08	1	2–10	кварц у вулканічних товщах
15	2011	0,1	н/в	2		кварц Sn, W родовище, Іультин
Інші родовища (Україна)						
16	К-РЖ	сл.	сл.	3	1–6	Кривий Ріг
17	КР-Гн1	0,06	н/в	2	1–3	" "
18	КР-Гн2	0,03	н/в	2	1–3	" "
19	КР-Гн3	0,02	н/в	2	1–3	" "
20	КР-Гн4	0,03	н/в	2	1–3	" "
Клинці						
21	К-А	0,02	н/в	2	1–3	
22	КС23-259	0,01	сл.	3		сврд. 23
23	КС23-260	0,03	н/в	2		те саме
24	КС23-298	0,03	н/в	2		" "
25	КС23-299	0,02	н/в	2		" "
26	КС22-140	0,06	н/в	2		сврд. 22
27	КС22-160	0,09	н/в	2		те саме
28	КС22-245	0,01	н/в	3		" "
29	КС22- 257	0,01	0,07	2		" "
30	КС22-274	0,03	н/в	2		" "
сврд. 2017						інтервали відбору, м
31	КС2017-325	0,05	0,2	1		277,0 – лейкократов. граніт, п.ш.-кварцові прожилки і гнізда
32	КС2017-295	0,04	н/в	2		280,5 – кварцова жила, 3 см
33	КС2017-143	0,02	0,2	1		283,5 – кварцова жила 5 см з Bi
34	КС2017-149	0,06	0,2	1		318,3 – кварц у лейкократовому граніті, контакт з гнейсом
35	КС2017-308	0,02	н/в	2		320,4 – п.ш.-кварцові прожилки у Bi гнейсі
36	КС2017-392	0,03	н/в	2		321,4 – кварцова жила 5 см
37	КС2017-134	0,01	н/в	3		326,2 – кварцова жила 1 – 2 см з Bi на межі з гнейсом
38	КС2017-238	0,02	0,1	1		457,8 – кварцова жила у Bi гнейсі
39	КС2017-229	0,05	0,2	1		462,1 – п.ш. – кварцова жила 5 см з Bi
40	КС2017-197	0,04	0,2	1		465,1 – кварцова жила з сульфідами
41	КС2017-201	0,02	н/в	2		465,2 – кварцова жила з гранатом
42	КС2017-154	0,015	н/в	2		469,5 – кварцова жила, контакт з Bi – Amf – Pr гнейсом
43	КС2017-199	0,02	н/в	2		470,5 – кварцова жила, контакт з гнейсом

Примітки: сл. – слідові кількості, н/в – не виявлено, сврд. – свердловина

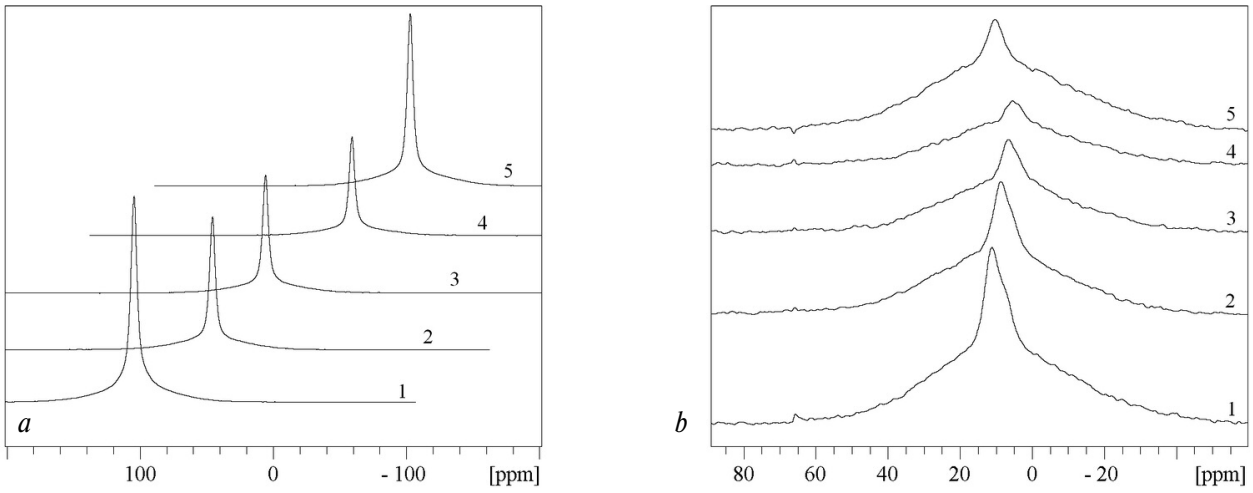

Рис. 1. Спектри ЯМР ^{1}H *in situ* за T = 300 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4) і 300 K після нагріву (5) кварцу 1 типу: зр. 9, спектри зміщені по горизонталі (*a*) і зр. 33 (*b*)

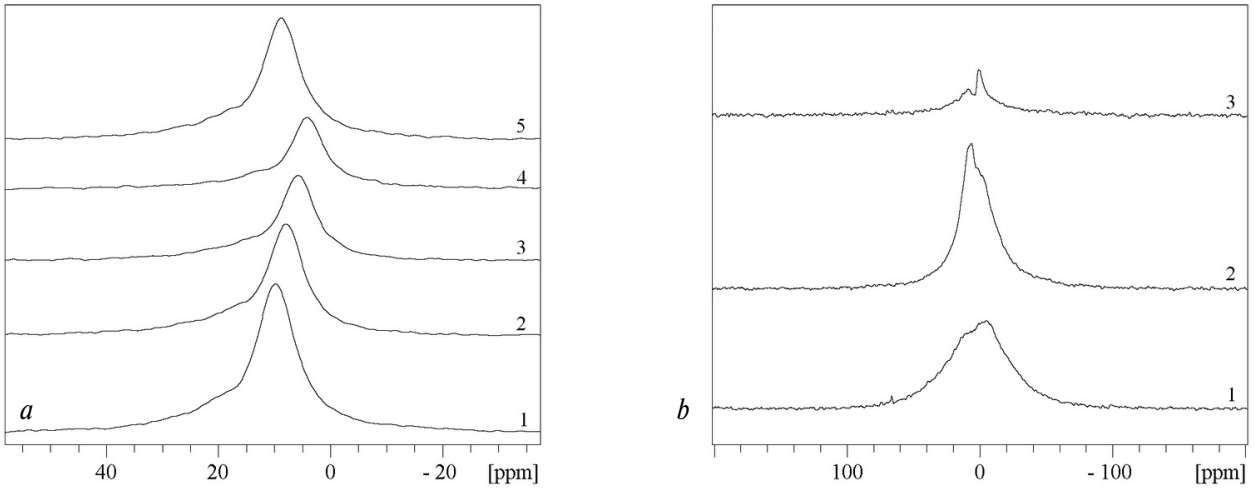

Рис. 2. Спектри ЯМР ^{1}H: *in situ* кварцу зр. 3 за T = 300 (1), 400 (2), 500 (3), 600 (4) і 300 K після нагріву (5) (*a*) і за T = 300 K кварцу 3 типу: зр. 4 (1), 10 (2), 2 (3), (*b*)

Типовим є спектр зр. 33, у якому виразні дві компоненти – широка (на δ_H (1) ~ 5 ppm з $\Delta\nu_{1/2}$ (1) = 19,5 кГц) від ОН-груп і вузька (на δ_H (2) = 11,1 ppm з $\Delta\nu_{1/2}$ (2) = 2,0 кГц) від молекул $H_2O_{вкл}$ (рис. 1, *b*). Крім того, спостерігається третя компонента на H (3) ~ 5 ppm, яка зникає після прогріву до T = 600 K. Ця компонента, найбільш вірогідно, обумовлена молекулами води, адсорбованими ($H_2O_{адс}$) на кварці або домішковому серициті. За параметрами компонент (1) і (2) спектри ЯМР ^{1}H зр. 9 і 33 подібні. Подібні і спектри ЯМР ^{27}Al цих зразків (див. нижче).

У спектрі ЯМР ^{1}H зр. 3 кварцу родовища Мурунтау (таблиця) присутня компонента від молекул $H_2O_{вкл}$ (δ_H (2) = 9,8 ppm, $\Delta\nu_{1/2}$ (2) = 3,6 кГц), компонента від ОН-груп серицитового типу відсутня (рис. 2, *a*). Інша компонента на δ_H (4) ~ 17 ppm значно зміщена у високочастотну область і тому не може бути обумовлена молекулами H_2O і ОН-групами, для яких характерні менші δ_H. Після нагріву до T = 600 K інтенсивність компоненти від $H_2O_{вкл}$ зменшилась на 16 %, компоненти на δ_H (4) ~ 17 ppm – на 28 %. Таким чином, компонента на δ_H (4) зумовлена протонами, які виділяються із кварцу інтенсивніше за молекули $H_2O_{вкл}$. Можна припустити, що у ГРВ цього зразка присутні іони NH^{4+}, протони яких проявлені у спектрах ЯМР ^{1}H на більших δ_H, ніж молекул H_2O [3], і виділяються із кварцу з аміаком.

У спектрах деяких зразків компоненти від молекул H_2O відсутні, можлива наявність деякого вмісту ОН- груп або Н-вмісних груп невідомої природи (рис. 2, *b*).

У спектрі зр. 15, використаного як еталон для визначення вмісту води у включеннях, спостерігається одна компонента від молекул $H_2O_{вкл}$, при-

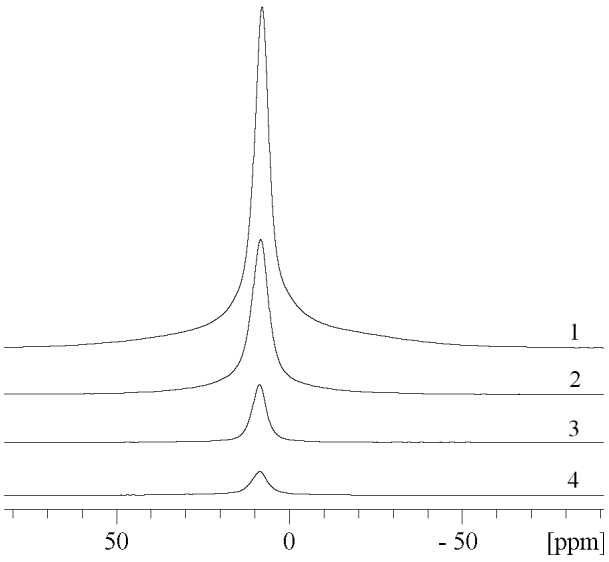

Рис. 3. Спектри ЯМР ^{1}H зр. 9 кварцу родовища Балей (1, 2) і зр.15 (3, 4) за T =300 K (1, 3), після нагріву за T = 773 K (2, 4)

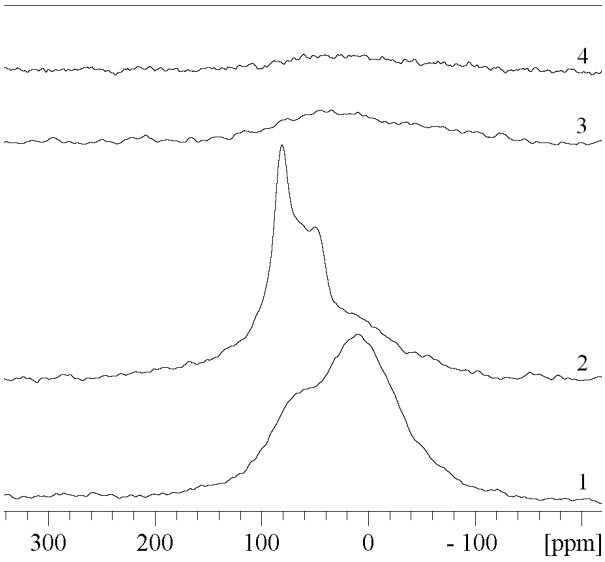

Рис. 4. Спектри ЯМР ^{27}Al у зразках кварцу: 9 (1), 33 (2), 3 (3), 15 (4)

близно половина з яких видаляється із структури при нагріві при T = 773 K (рис. 3, криві 3 і 4, відповідно). Аналогічна закономірність спостерігається і для молекул $H_2O_{вкл}$ у зр. 9 (рис. 3, криві 1 і 2, відповідно).

Таким чином, метод ЯМР ^{1}H дає змогу чітко визначати різні типи H-вмісних груп з різною фіксацією в структурі кварцу – молекули $H_2O_{адс}$ і $H_2O_{вкл}$ та ОН-групи. У фракціях кварцу 1–2 мм молекули $H_2O_{адс}$ практично не виявляються, у фракціях 0,1–0,5 мм – досить часто присутні. Із отриманих спектрів ЯМР ^{1}H було визначено вміст $H_2O_{вкл}$ у всіх досліджуваних зразках (таблиця).

Нагрівання до T = 600 K призводить до помітних відмінностей спектрів зр. 9 і 33 (рис. 1). Аналіз спектрів ЯМР *in situ* зр. 9 показав, що за температури T = 600 K ширина лінії від ОН-груп $\Delta\nu_{1/2}$ (1) зменшилася на 20 %. Значне зменшення ширини лінії свідчить про підвищення рухливості протонів ОН-груп, що вказує на початок дегідроксилації – деструкції ОН-груп. Про початок такого процесу свідчить і зменшення інтенсивності компоненти на δ_H (1) на 10 % після охолодження, при цьому інтенсивність компоненти на δ_H (2) (від $H_2O_{вкл}$) зменшилась на 15 %. При T = 600 K ширина лінії від ОН-груп δ_H (1) в спектрі зр. 33 зменшилася на 33 % (до 15,1 кГц), інтенсивність компоненти від ОН-груп - на 13 %, тобто приблизно як для зр. 9, компоненти на δ_H (2) (від $H_2O_{вкл}$) – на 54 %, що значно більше, ніж для зр. 9.

Ці дані вказують на більший розмір кристалів серициту у кварці Балей (зр. 9), чим можна пояснити менший ступінь дегідроксилації за T = 600 K. Незначне зниження інтенсивності компоненти від молекул $H_2O_{вкл}$ у спектрі зр. 9 (на 15 %) вказує на значно менше руйнування ГРВ в зр. 9 за однакового нагрівання, що може бути обумовлено меншим розміром ГРВ. Таким чином, у кварці Балей значно більша кількість ГРВ менших розмірів, оскільки вміст молекул $H_2O_{вкл}$ у вихідних зразках приблизно однаковий.

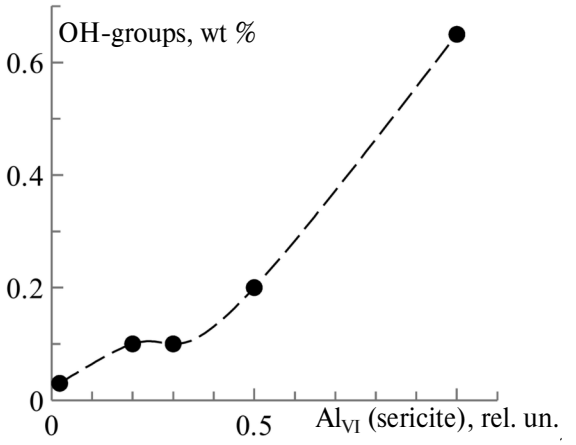

Рис. 5. Вміст ОН-груп залежно від вмісту Al_{VI} (серициту). Вміст Al_{VI} вказано відносно зр. 9, який містить 10 % серициту

Щоб перевірити припущення, що ОН-групи пов'язані з серицитом, було виконано дослідження ряду зразків кварцу методом ЯМР ^{27}Al для визначення в них вмісту серициту (рис. 4). Якщо припущення правильне, то у зразках з більшою кількістю ОН-груп повинно бути більше серициту, що повинно відображатися в зростанні інтен-

сивності характерного сигналу ЯМР ^{27}Al. Для спектрів ЯМР ^{27}Al слюди характерні дві компоненти на Al (1) ~ 10 ppm і Al (2) ~ 60–80 ppm, які обумовлені Al у позиціях Al_{VI} (гексагональні) і Al_{IV} (тетраедричні), відповідно [3].

Спектр ЯМР ^{27}Al зр. 9 складається з двох компонент на Al (1) = 10 ppm і Al (2) = 62 ppm (рис. 4, крива 1). Такі спектри інтерпретуються як сигнал від ^{27}Al у структурі слюди [3]. Спектр ЯМР ^{27}Al зр. 33 більш складний і представляє собою суперпозицію двох сигналів різної ширини (рис. 4, крива 2): широка компонента на Al (1) ~ 10 ppm обумовлена Al_{VI} у слюді, дві вузькі компоненти на Al (3) = 49,6 ppm і Al (4) = 81,3 ppm є специфічною формою сигналу від Al_{IV} в низькому альбіті [3, 9]. Така інтерпретація спектру відповідає даним РФА зр. 33. Сигнали низької інтенсивності у спектрах ЯМР ^{27}Al зр. 3 і 15 (рис. 4, криві 3 і 4, відповідно) можуть бути обумовлені незначною домішкою високого ортоклазу.

Для зразків кварцу, спектри ЯМР ^{1}H яких містять дві компоненти, спостерігається практично лінійна залежність між інтенсивністю компонент від ОН-груп і інтенсивністю компоненти в спектрі ЯМР ^{27}Al, обумовленої Al_{IV} у слюді (рис. 5). На основі цих даних можна припустити, що на родовищах Балей і Клинці відбувались подібні гідротермальні процеси, але різної інтенсивності. Дані ЯМР ^{23}Na для деяких зразків кварцу цих родовищ свідчать про незначну кількість серициту мусковітового типу.

За даними ЯМР ^{1}H *in situ* за T = 600 K із зр. 3, 9, 33, 35 і 36 (таблиця) видалилося 18, 15, 54, 25 і 30 % молекул $H_2O_{вкл}$, відповідно. За T = 800 K із зр. 3, 9 і 33 видалилося 60, 55 і 100 % молекул $H_2O_{вкл}$, відповідно. Якщо припустити, що температура гомогенізації ГРВ нижча приблизно на 100 °С за температуру декрипітації, то можна визначити приблизні температури гідротерм на цих родовищах: 300–350 (Мурунтау), 350–400 (Балей) і 200–250 °С (Клинці), відповідно. Зразки кварцу зі свердл. 2017 (зр. 35 і 36) показали дещо вищі температури гідротерм: 250–300 °С.

Оцінка температури утворення кварцу Балей приблизно співпадає з оцінкою температурних умов кварц-серицитового метасоматозу цього родовища – 400–420 °С [8]. Дані щодо родовища Клинці приблизно відповідають оцінкам температури заключного етапу рудогенезу цього родовища (T = 260–360 °С) [7]. Варто вказати, що, за даними [7], основний рудогенез відбувався за T = = 340–460 °С.

Кварцові прожилки у польовошпатовому золотоносному метасоматиті (зр. 7) містять незначну кількість $H_2O_{вкл}$, тоді як польовий шпат (п. ш.) цього зразка містить лише ОН-групи. Цей зразок п. ш. за даними ЯМР ^{23}Na і ^{27}Al, є високим ортоклазом. На інших родовищах спостерігається аналогічна ситуація – промислові кварцові жили містять або значну кількість $H_2O_{вкл}$ (Як-Алах), або помітну кількість ОН-груп (Березівське) (таблиця).

Обговорення результатів. Виконане дослідження різних форм води у кварці золоторудних родовищ (та інших рудних родовищ) показало, що такий кварц можна розділити на водний і безводний, хоча кварц належить до номінально безводних мінералів. Типові спектри ЯМР ^{1}H досліджених зразків кварцу наведені на рис. 1–3.

Кварц, насичений молекулами $H_2O_{вкл}$ (водний), можна розділити на два типи: 1 – значна кількість ОН-груп серицитового типу (кварц-серицитовий метасоматоз), 2 – низька кількість ОН-груп несерицитового типу. Безводний кварц умовно віднесений до типу 3. Деякі зразки безводного кварцу іноді містять помітну кількість ОН-груп або Н-вмісних груп невідомої природи (можливо органічні домішки).

Характерно, що із відібраних зразків кварцу родовища Мурунтау не виявлено жодного зразка типу 1: шість проб типу 2 і дві проби типу 3. Кварц Березівського родовища віднесено до типу 3, хоча його спектр ЯМР помітно відрізняється від спектру зр. 4 (рис. 2, *b*, криві 2 і 1, відповідно). Компонента від молекул $H_2O_{вкл}$ у цих спектрах відсутня.

Зразки кварцу родовищ Клинці і Кривого Рогу (КР) (зр. 16–43), переважно другого типу, в основному відібрані із рудної зони. Зразки кварцу родовищ Клинці, Аджанка і КР, Ганівка (5 проб) віднесені до типу 2, один зразок КР-Ж – до типу 3 (таблиця).

У рудній зоні родовища Клинці (свердл. 22 і 23) у восьми пробах не виявлено жодного кварцу першого типу (таблиця). У зоні вклинювання рудної зони родовища Клинці (свердл. 2080) одна проба – 1 типу, три проби – 2 типу (дані не наведені). У навколорудній зоні цього родовища (свердл. 2017) 10 проб – 1 типу, три проби – 2 типу, причому із трьох зразків 2 типу два із навколорудної зони (зр. 32, 36), один із рудної (зр. 43). Рудна зона у свердл. 2017 починається приблизно з 460 м, п'ять зразків кварцу першого типу відібрано в перехідній зоні між навколорудною і рудною (таблиця). Таким чином, дані про гідротермальну активність у навколорудній зоні родовища Клинці щодо квар-

цу корелюють із результатами дослідження польових шпатів, одержаних з св. 2017 [3].

Помітного зв'язку між кількістю різних типів води і кількістю золота на досліджених родовищах не спостерігається. Можна відмітити тенденцію до зростання кількості молекул $H_2O_{вкл}$ і ОН-груп у кварці з ростом інтенсивності гідротермального процесу кварц-серицитового й іншого типів. Особливо виразно це видно на прикладі родовища Балей, де розміри тіл мусковітизованих гранітів перевищують 100 м у розрізі. В будові метасоматичної колонки кварц і мусковіт є головними мінералами, що дало підстави віднести мусковітизовані породи Балейського родовища до формації кварц-серицитових метасоматиів [8]. Кварц, відібраний із цих метасоматитів, має найбільшу кількість $H_2O_{вкл}$ і домішкового серициту. Навколорудні породи родовища Клинці містять подібний кварц, але гідротермальна активність була значно нижчою, що не дає змоги побудувати метасоматичну колонку. Крім того, на цьому родовищі поширені і слюди, які могли бути джерелом води для гідротерм [5].

Кварц родовища Мурунтау суттєво відрізняється від кварцу Балей, що вказує на різні типи гідротермального рудоутворення. На родовищі Мурунтау найбільш поширені ранні рудні флогопіт-калішпат-кварцові метасоматити. Серед них зосереджена основна частина промислового зруденіння. Кварц, відібраний із цієї частини родовища, одного типу (зр. 1, 3 і 7) з досить високим вмістом молекул $H_2O_{вкл}$, що дає підставу відносити його до однієї генерації. Кварц, відібраний на фланзі родовища з промислової жили (зр. 4), іншої генерації, у ньому відсутні молекули $H_2O_{вкл}$. Можливо, саме такий кварц дослідники мають на увазі, коли стверджують, що на цьому родовищі ГРВ суттєво газові. Треба зазначити, що у зр. 4 кількість Н-вмісних груп (ОН, СН, NH_4 і інш.) в перерахунку на H_2O приблизно така ж, як і у зр. 3, але даних стаціонарного ЯМР ^{1}Н недостатньо, щоб визначити тип групи. Дані для кварцу з перехресних кварцових жил (зр. 1 і 2) вказують на наявність, по меншій мірі, двох генерацій кварцу на родовищі Мурунтау. В першій генерації кварц насичений молекулами $H_2O_{вкл}$ (зр. 1), у другій генерації вода відсутня (зр. 2). Ці дані корелюють з відомою тезою про багатоетапне формування зруденіння на цьому родовищі.

Кварц Березівський подібний до зр. 4. У зв'язку з тим, що на цьому родовищі золото знаходиться в сульфідах, можна припустити, що утворення кварцу і рудогенез відбувались у різний час, тим паче, що на цьому родовищі типова золото-сульфідна мінералізація. Ці зразки віднесені до третього типу, хоча їх варто виділити в окрему групу після необхідних додаткових досліджень.

Родовища Аксу і Березів відносять до одного типу, але кварц у них приналежний до суттєво різних типів. Це дає підставу припустити, що вони можуть належати до різних типів, або на них відбувались різні гідротермальні процеси, як це спостерігалось на родовищі Мурунтау. Очевидно, що це можна визначити лише за результатами більш детальних досліджень.

Висновки. Дослідження вмісту форм води, які відрізняються фіксацією в структурі, у кварці різних золоторудних родовищ показало ефективність методу ЯМР ^{1}Н для визначення вмісту молекул $H_2O_{вкл}$ і ОН-груп серицитового типу (тобто, серициту) у кварці. Встановлено, що дані ЯМР ^{23}Na і ^{27}Al дозволяють визначати тип серициту – мусковітовий чи парагонітовий – у домішках, які складають частку відсотка.

Показано, що кварц золоторудних родовищ можна розділити на три типи за вмістом різних форм води. Перший тип – кварц, у якому є молекули $H_2O_{вкл}$ і ОН-групи серицитового типу, що вказує на гідротермальний процес з серитизацією вмісних польових шпатів, кварц–серицитовий метасоматоз. Другий тип – кварц, у якому присутні, в основному, молекули $H_2O_{вкл}$ за відсутності або незначної кількості ОН-груп серицитового або іншого типу, що вказує на інший тип гідротермального процесу. Третій тип – кварц, у якому вміст молекул $H_2O_{вкл}$ не перевищує 0,01 мас. % або вони відсутні, ОН-групи серицитового або інших типів присутні або відсутні, що вказує на низьку інтенсивність гідротермального процесу.

Установлено, що серед досліджених зразків кварцу золоторудних родовищ більшість зразків належить до другого типу, менша кількість – до першого і ще менше до третього типу. Висунуто припущення, що в родовищі Клинці відбувався метасоматоз, подібний до інших родовищ, але значно меншої інтенсивності: в навколорудних товщах – кварц-серицитовий метасоматоз типу Балей, у рудній зоні – метасоматоз типу Мурунтау.

Результати оцінювання температури утворення кварцу родовищ Мурунтау, Балей і Клинці на основі даних ЯМР ^{1}Н добре корелюють з відомими визначеннями температури гідротерм цих родовищ і низькотемпературного метасоматозу (250–400 °С).

Література
1. Возняк Д.К. Мікровключення та реконструкція умов ендогенного мінералоутворення. Київ: Наук. думка, 2007. 280 с.
2. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т.4. Каркасные силикаты. М.: Мир, 1966. 482 с.
3. Калініченко О.А., Брик О.Б., Калініченко А.М. та ін. Структурні зміни у польових шпатах із порід Клинцівського рудопрояву золота за даними ядерного магнітного резонансу. *Зап. Українського мінералогічного товариства*. 2014. Вип. 14. С. 47–57.
4. Калюжний В.А. Основи учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наук. думка, 1982. 238 с.
5. Снісар В.П., Калініченко А.М., Матяш І.В. Нова точка зору на джерело води в гідротермальних системах зон розломів. *Доп. АН України*. 1993. № 1. С.105–108.
6. Сущевская Т.М, Калиниченко А.М., Князева С.И. Анализ води включений в минералах методом протонного магнитного резонанса (ПМР). *Геохимия*. 1989. № 10. С. 1460–1465.
7. Фалькович А.Л. Геохимические особенности золотого оруденения (на примере Клинцовского месторождения) *Геолого-мінералогічний вісник*. 2005. № 2. С. 105–108.
8. Широких И.Н. Околорудные метасоматиты Балейского месторождения в Восточном Забайкалье. *Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. Тр. Инст. Геол. и геофиз. Сиб. отд. АН СССР*. Новосибирск: Наука. 1982. Вып. 505. С. 118–142.
9. Kirkpatrick R.J., Kinsey R.A., Smith K.A. et al. High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase. *Mineral. Mag.* 1995. **59**. № 1. P. 47–61.

References
1. Voznyak, D.K. (2007). Mikrovklyuchennya ta rekonstruktsiya umov endohennoho mineraloutvorennya [Microinclusions and reconstruction of conditions of endogenous mineral forming]. Nauk. dumka, Kyiv. [In Ukrainian].
2. Deer, W.A., Hovie, R.A. and Zussman, J., (1962). Rock forming minerals. Vol. 4. Framework Silicates. Longmans, London.
3. Kalinichenko, O.A., Bryk, O.B., Kalinichenko, A.M., Bahmut, M.M., Yushyn, O.O. and Dudchenko, N.O. (2014), *Zapysky Ukrayins'koho mineralohichnoho tovarystva* [Structural changes in feldspar rocks of Klyntsi gold ore by using nuclear magnetic resonance, *Notes of Ukrainian Mineralogical Society*], **14**, pp. 47–57. [In Russian].
4. Kalyuzhnyy, V.A. (1982) Osnovy uchenyya o myneraloobrazuyushchykh flyuydakh [Fundamentals of mineral-forming fluids]. Nauk. dumka, Kyiv. [In Russian].
5. Snisar, V.P., Kalinichenko, A.M., and Matyash, I.V. (1993). [A new view on the water source in the hydrothermal systems of the fault zones]. *Reports of the Academy of Sciences of Ukraine*. No. 1, P. 105–108. [In Ukrainian].
6. Sushchevskaya, T.M, Kalynychenko, A.M., and Knyazeva, S.Y. (1989). [Analysis of water in inclusions in minerals using proton magnetic resonance (PMR)]. *Geochemistry*. 10, P. 1460–1465. [In Russian].
7. Fal'kovych, A.L. (2005) [Geochemical features of gold mineralization (for example of Klyntsi gold ore manifestation)] *Geological and Mineralogical Communications*. No. 2, P. 105–108. [In Russian].
8. Shyrokykh, Y.N. (1982), Trudy Instytuta Geolohyy y heofyzyky Sybyrskoho otdelenyya AN SSSR [Baley Wallrock metasomatic deposits in East Transbaikalia, In: *Low-temperature hydrothermal mineralization and metasomatism, Proceedings of the Institute of Geology and Geophysics, Siberian Department of the Academy of Sciences of USSR*], Nauka, Novosybyrsk, Vol. 505, P. 118–142. [In Russian].
9. Kirkpatrick, R.J., Kinsey, R.A., Smith K.A., Henderson D.M., and Oldfield, E. (1985), High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. *Amer. Miner.* **70**, P. 106-123.

Калиниченко Е.А., Брик А.Б., Калиниченко А.М., Юшин А.А.

Вода в кварце – индикатор интенсивности гидротермального рудообразования: золоторудные месторождения.

Определено содержание разных форм воды (H_2O, ОН-групп и др.) в кварце ряда месторождений, используя методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{1}H, ^{23}Na и ^{27}Al и рентгенофазового анализа (РФА). Исследованы образцы кварца разного типа из золоторудных месторождений Мурунтау, Аллах-юнь и Оноч-Аллах, Балей, Аксу, Березовское, Дж-кату и из месторождений и рудопроявлений Украины (из Криворожской зоны и по разным пересечениям Клинцовской золоторудной зоны). Дополнительно исследован кварц из полиметаллических руд (Садон-Згид, Чукотка), в которых золото практически отсутствует. Установлено содержание воды во включениях (молекул $H_2O_{вкл}$) и ОН-групп серицитового типа (то есть, в сериците) в кварце разных золоторудных месторождений. Показано, что данные ЯМР ^{23}Na и ^{27}Al позволяют определить тип примесного серицита – мусковитовый или парагонитовый, содержимое которого составляет доли процента. Показано, что кварц золоторудных месторождений можно разделить на три типа исходя из содержания разных форм воды. Первый тип – кварц, в котором есть молекулы $H_2O_{вкл}$ и ОН-группы серицитового типа, что указывает на гидротермальный процесс с серитизацией вмещающих полевых шпатов, кварц-серицитовый метасоматоз. Второй тип – кварц, в котором присутствуют, в основном, молекулы $H_2O_{вкл}$ при отсутствии или незначительном количестве ОН-групп серицитового или другого типа, что указывает на другой тип гидротермального процесса. Третий тип кварц, в котором содержание молекул $H_2O_{вкл}$ не превышает 0,01 мас. % или они отсутствуют, ОН-группы серицитового или других типов присутствуют или отсутствуют, что указывает на незначительный гидротермальный процесс. Установлено, что среди

исследованных образцов кварца золоторудных месторождений большинство образцов второго типа, меньше – первого и еще меньше – третьего типа. Выдвинуто предположение, что в месторождении Клинцы происходил метасоматоз, подобный другим месторождениям, но значительно меньшей интенсивности: в околорудных слоях – кварц-серицитовый метасоматоз типа Балей, в рудной зоне метасоматоз типа Мурунтау. На основе данных ЯМР ^{1}H оценена температура образования кварца месторождений Мурунтау, Балей и Клинцы. Полученные значения соответствуют известным оценкам температури гидротерм этих месторождений и низкотемпературного метасоматоза (250–400 °С).

Ключевые слова: кварц, золоторудные месторождения, ядерный магнитный резонанс, рентгенофазовый анализ, гидротермальные процессы.

Kalinichenko E.A., Brik A.B., Kalinichenko A.M., Yushin A.A.

Water in quartz as the indicator of intensity of hydrothermal ore formation: gold ore deposits.

The contents of different water forms (H_2O, OH-groups and others) in the quartz of a row of deposits had been fulfilled, using the methods of nuclei magnetic resonance (NMR) on ^{1}H, ^{23}Na and ^{27}Al and X-ray diffraction. The quartz samples of different types from the gold ore deposits of Muruntay, Allah-Yun and Onoch-Allah, Baley, Aksy, Berezivske, Dj-Katu, from deposits and ore manifestations of Ukraine (from the Krivoy Rog zone and from the different crossings of the Klinzi gold ore zone). Quartz samples from polymetallic ores (Sadon-Zgid, Chukotka), in that gold is practically absent, had been investigated additionally. The contents of water in inclusions (H_2O_{inc} molecules) and OH-groups in the quartz of different gold ore deposits were found by the ^{1}H NMR method. The amount of the gas-liquid inclusions and their sizes in investigated samples differ substantially, what temperature dependences of H_2O_{inc} molecules content specify on. The practically linear dependence between intensities of the ^{1}H NMR component caused by OH-groups and the ^{27}Al NMR component caused by Al_{IV} in mica was established for the quartz samples, which ^{1}H NMR spectra demonstrate two components – due to H_2O_{inc} molecules and OH-groups. This allowed to conclude the sericite type of OH- groups that is, these groups are contained in sericite. It is shown that ^{23}Na and ^{27}Al NMR data allow to establish the type of sericite impurities – muscovite-like or paragonite-like which content does not exceed the few parts percent. It is demonstrated that the quartz of gold ore deposits can be divided into three types, taking into account the content of different forms of water. The first type quartz has H_2O_{inc} molecules and OH- OH-groups of sericite type that specifies on the hydrothermal process following sericiting containing feldspars, quartz - sericite metasomatose. The second type quartz has H_2O_{inc} molecules mainly, in default or with the negligible amount of OH-groups of sericite type or other types that specifies on other type of the hydrothermal process. The content H_2O_{inc} molecules in the third type quartz does not exceed 0,01 wt% or they are absent, groups of sericite type or other type may be present or absent, that specifies on the insignificant hydrothermal process. It is established that the most of investigated quartz samples of gold ore deposits are the second type quartz, the less of the samples - the first type quartz and yet less than - the third type quartz. It is supposed, that metasomatose of the Klinzi gold ore deposit was similar to other deposits, but with considerably less intensity: the Baley-like quartz - sericite metasomatose was in near ore zone, the Muruntay-like metasomatose was in the ore zone. The data for quartz from cross quartz tendons of Muruntay deposit specify on a presence, on a less measure, two quartz generations. Quartz in the first generation is saturated by H_2O_{inc} molecules, water is absent in quartz of the second generation, that correlates with a well-known thesis about a multistage ore forming on this deposit. The formation temperatures of quartz from the deposits of Muruntay, Baley and Klinzi have been estimated on the basis of the NMR data. The obtained values correlate well with the well-known estimations of hydrotherm temperatures of these deposits and the temperatures of low temperature metasomatose (250-400 °C).

Keywords: quartz, gold ore deposits, nuclei magnetic resonance, X-ray diffraction, hydrothermal processes.

Надійшла 10.02.2016.