

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

УДК 550.428

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОБРАЗОВАНИИ
ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАМЧАТКИ, РОССИЯ

© 2022 г. Н. Д. Толстых^{1,*}, академик РАН Н. С. Бортников²,
М. О. Шаповалова¹, Е. О. Шапаренко¹

Поступило 06.09.2022 г.
После доработки 07.09.2022 г.
Принято к публикации 08.09.2022 г.

Представлены минералого-геохимические особенности трех золоторудных эпитеpмальных месторождений Камчатки, а также составы и физико-химические параметры рудообразующих флюидов на основе методов сканирующей электронной микроскопии, микротермометрии, рамановской спектроскопии и газовой хромато-масс-спектрометрии. Показано, что все месторождения сопоставимы по температурам становления, солености и преобладанию CO₂ в рудообразующих флюидах. Малетойваямское месторождение высокосульфидированного типа отличается от других низкосульфидированных (Бараньевского и Родникового) значительным обогащением селеном и гораздо более высокими концентрациями органических соединений (ОС) (20 отн. %) в составе флюидных включений, которые играли существенную роль в переносе Au и Se, а окислительная среда способствовала образованию многочисленных селенидов, в том числе AuSe. Состав углеводородов во включениях отражает как биогенное, так и абиогенное происхождение, тогда как относительное количество ОС в растворах обуславливает степень сульфидирования месторождений.

Ключевые слова: эпитеpмальные месторождения, Камчатка, золото, серебро, селен, минеральные ассоциации, микротермометрия, рамановская спектроскопия, газовая хромато-масс-спектрометрия, органические соединения

DOI: 10.31857/S268673972260182X

ВВЕДЕНИЕ

Установление условий образования эпитеpмальных месторождений является одной из главных проблем теории эндогенного рудообразования, которая давно и успешно решается на основе исследования параметров рудообразующих флюидов по газовой-жидким включениям в кварце и других минералах из рудных зон эпитеpмальных месторождений с помощью термобарогеохимических методов — микротермометрии и рамановской спектроскопии. Одним из дополнительных методов комплексного решения задач рудообразования является метод газовой хромато-масс-спектрометрии (GC–MS), позволяющей выявлять широкий спектр органических соединений в

рудообразующих флюидах [1]. Целью данной работы является выявление роли органического вещества в формировании генезиса эпитеpмальных месторождений Центрально-Камчатского вулкано-генного пояса (рис. 1).

Среди трех исследуемых месторождений два (Бараньевское и Родниковоe) относятся к низкосульфидированным (LS) [3]. Бараньевское месторождение структурно приурочено к Агинской палеовулканической постройке и расположено в Балхачской вулкано-тектонической структуре в Центрально-Камчатском рудном районе. Это кварцевые жилы, внедренные в позднемиоценовые андезиты и андезитовые брекчии в зоне глубокого разлома, вдоль которого расположена основная рудная зона, сопровождающаяся апофизами [4]. Околорудные метасоматиты представлены пропилитами, аргиллизитами и кварц-адуляровыми образованиями. Выявлены две продуктивные золоторудные ассоциации: (1) ранняя золото-пирит-кварцевая с низкопробным золотом в ассоциации с As-пиритом; для этой ассоциации характерны акантит, гессит, ленаит, петцит, ютенбогардит, Au-галенит и

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

²Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tolst@igm.nsc.ru

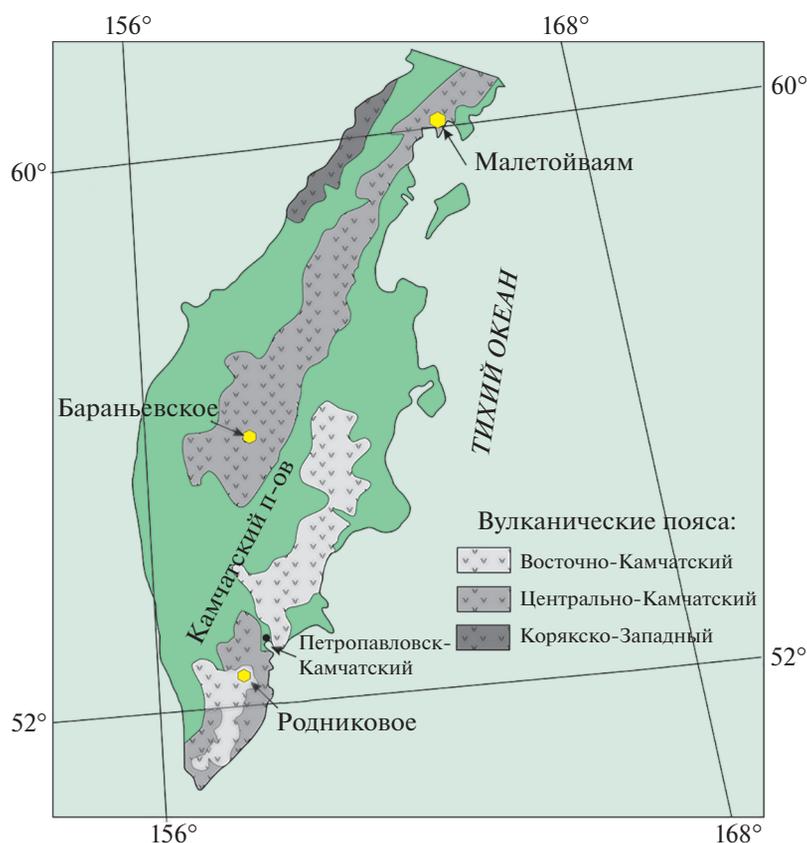


Рис. 1. Расположение золоторудных месторождений в контурах вулканогенных поясов по [2] в пределах Камчатского полуострова.

Ag–Sb–As-сульфосоли; (2) поздняя золото-сульфосоль-кварцевая с высокопробным золотом в сростании с халькопиритом, Bi-тетраэдритом и Bi-теннантитом в присутствии айкинита, эмплектита, виттихенита, станноидита и моусонита (табл. 1). *Родниковое месторождение* расположено в действующей гидротермальной зоне, севернее Мутновско-Асачинской геотермальной системы в районе Вилючинских горячих источников. Оно состоит из кварц-карбонатных жил, внедренных в габбро-диориты и диориты, имеет миоцен-плиоценовый возраст [5]. Околорудные метасоматиты сложены пропилитами, аргиллизитами и кварц-адуляровыми породами. Характерны две золоторудные ассоциации: (1) серебро-авгиларит-акантитовая с Ag–Au-сплавами и самородным серебром; для этой ассоциации характерны Se-содержащий акантит и авгиларит, замещающие Au–Ag-сплавы, а также ялпайт, в свою очередь замещающий акантит; (2) золото-ютенбогардит-акантитовая ассоциация; для нее характерны Ag–Au-сплавы с каймами высокопробного золота, науманит, Ag–Zn-тетраэдрит и твердые растворы пирсеит-полибазит; отмечается аргиродит Ag_8GeS_6 (табл. 1). *Месторождение Малетойваям* относится к высокосульфидированному ти-

пу (HS). Оно приурочено к Ветроваямской вулканотектонической структуре и связано с кварцевыми жилами и вторичными кварцитами среди андезитов, туфов и туфопесчанников. Для рудного поля характерно развитие алунит-серпичит-каолин-кварцевых, каолин-кварцевых метасоматитов, аргиллизитов и пропилитов. Рудная малетойваямит-кварцевая ассоциация характеризуется присутствием халькогенидов Au–Te–Se-системы (табл. 1), которые ранее не встречались в природе. Новые минералы Au: малетойваямит, толстыхит, гачингит и ауроселенид из этого месторождения утверждены международной комиссией по новым минералам. Для этого месторождения характерны соединения Au–Se(S)–Te-и Bi–Sb–(Se,S,Te)-систем: для первой – твердые растворы малетойваямит-толстыхит и вторичное высокопробное (горчичное) золото в ассоциации с самородным теллуром, голдфилдитом, фаматинитом, энаргитом и другими сульфосолями Sb, As, Te; для второй – малетойваямит в ассоциации с висмутинитом, висмитом, рузвельтитом, гуанухатитом и Bi-сенармонтитом и оксидами Au, Sb, As, Te, Bi в разных пропорциях этих элементов. Минералы энаргит и фаматинит в рудной ассоциации свидетельствуют об окислительной об-

Таблица 1. Минеральные ассоциации из золоторудных месторождений Камчатки

Мест-ние	Геохимическая специализация минеральных ассоциаций
Бараньевское	<p><i>Золото-пирит-кварцевая (S–Te–Sb–As)</i> (Au,Ag), Ag₂S, Ag₃AuTe₂, Ag₃AuS₂, Ag₂Te, Ag₁₀(Sb,As)S₅, Ag₁₇(Sb,As)₂(S,Se)₁₀, (Ag,Au)₂(S,Sb,As,Se), Ag(Fe,Cu)S₂, AgBiPb₆S₇, PbS</p> <p><i>Золото-сульфосоль-кварцевая Bi–S–Pb–Sn</i> (Au,Ag), PbCuBiS₃, CuBiS₂, Bi₂Te₂S, Cu₁₂(Sb,Bi,As)₄S₁₃, Cu₃Fe₃PbS₇, (Cu,Fe,Ag)PbBi(S,Se)₃, Cu₃Bi(S,Se)₃, Cu₈Fe₃Sn₂S₁₂, Cu₆Fe₂SnS₈, Cu, Cu₈S₅, PbS</p>
Родниковое	<p><i>Серебро-авгиларит-акантитовая (S–As–As–Sb–Se)</i> (Ag,Au), Ag₂(S,Se), Ag₄SeS, Ag₃CuS₂, Ag₃AsS₃, (Cu,Ag)₁₂Sb₄S₁₃, Cu₈Ag₆(Zn,Fe)₂(Sb,As)₄S₁₃ Ag₉CuS₄(Ag,Au,Cu)₆(As,Sb,Se)₂S₇, Ag₆(Cu,Ag,Zn)₄(Sb,As)₄S₁₃,</p> <p><i>Золото-ютенбогардит-акантитовая (S–Se–Sb)</i> (Au,Ag), (Ag,Au), Ag₃Au(S,Se)₂, Ag₂(S,Se), Ag₄SeS, Ag₂Se, Ag₉CuS₄(Ag,Au,Cu)₆(Sb,As,Se)₂S₇</p>
Малетойваям	<p><i>Малетойваямит-кварцевая I (S–Se–Te–Sb–As)</i> Au–Ag, Au, Au₃Se₄Te₆, Au₃S₄Te₆, Au(Te,Se), AuSe, AuTe₂, Te–Se, Cu₃AsS₄, Cu₃SbS₄, Cu₁₂(Sb,As)₄S₁₃, Cu₁₂(Te,Sb)₄S₁₃</p> <p><i>Малетойваямит-кварцевая II (S–Se–Te–Bi–Sb–As)</i> Au–Ag, Au, Au₃Se₄Te₆, Au₃S₄Te₆, Bi₂S₃, Te–Se, Sb₂Se₃ (Bi,Sb)₂Se₃, Bi₂(Se,Te)₃, (Bi,Sb)₂(S,Se)₃</p> <p><i>Малетойваямит-кварцевая III (Bi–Sb–As–O)</i> Au–Ag, Au, Bi₂O₃, BiAsO₄, FeSbO₄, (Sb,Bi,Te,As,Fe)₂O₅, (Au,Ag,Sb,As,Te,S)–O, Fe(Sb,Te)₂O₆</p>

становке при их образовании [2]. Рудные парагенезисы формировались при 12.4–5.7 log *f* Se₂ [6].

Селен высочайших концентраций достигает только на Малетойваямском месторождении (92 г/т), но в отдельных образцах золото-сульфосоль-кварцевой ассоциации Бараньевского месторождения и в некоторых образцах Родникового месторождения роль Se является также существенной (36 и 25 г/т соответственно).

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ МИНЕРАЛОВ И ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

Состав золота и других рудных минералов всех месторождений анализировался на сканирующем электронном микроскопе Mira 3 (“Tescan”, Чехия) с энергодисперсионным (EDS “Oxford” X-Max 80) спектрометром в аналитическом центре многоэлементных и изотопных исследований института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск), аналитики: Н. Карманов, М. Хлестов. Параметры работы: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1.6 нА, время набора спектра на кобальте при количественной оптимизации – 40 с, время набора спектров на образцах – 20 с. На месторождениях LS типа составы Au–Ag-сплавов широко варьируют. На Бараньевском месторождении они относятся к низкопробному (45–70 ат. % Au) золоту в золото-пирит-

кварцевой ассоциации и к высокопробному (85–97 ат. % Au) – в более поздней золото-сульфосоль-кварцевой ассоциации (рис. 2 а). На Родниковом месторождении Au–Ag-сплавы соответствуют самородному серебру и электруму в серебро-авгиларит-акантитовой ассоциации, и электруму и золоту – в золото-ютенбогардит-акантитовой ассоциации (рис. 2 б). В ходе развития рудоформирующих систем LS-месторождений пробность золота увеличивается; пирит уступает место халькопириту, многочисленные соединения Au и Ag сменяются самородным золотом в ассоциации с Bi–Sn–Pb-сульфосолями (Бараньевское). Твердые растворы акантит-авгиларит и Sb-пирсеит ранней рудной ассоциации сменяются науманитом (возрастает роль Se) и As-полибазитом (Родниковое) (табл. 1).

Селен входит изоморфно в минералы всех ассоциаций обоих месторождений LS-типа. На Бараньевском месторождении: в тетраэдрите до 0.91, Ag-сульфосолях до 1.33, акантите до 2.56 и виттихените до 5.27 (мас. % Se). На Родниковом месторождении Se играет более существенную роль: присутствуют полная серия твердого раствора от акантита до авгиларита Ag₂S–Ag₄SeS (до 12.88 мас. % Se), а также науманит Ag₂(Se,S). Ютенбогардит содержит Se до 4.02 мас. %, а минералы серии полибазит–пирсеит до 4.95 мас. % Se. В целом рудную эволюцию LS-месторождений можно представить: Ag → Au; Fe → Cu; S → Se;

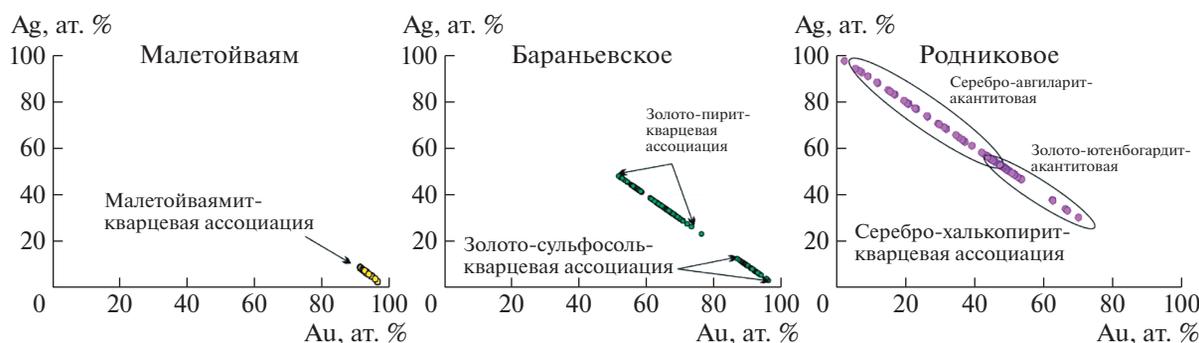


Рис. 2. Составы Au–Ag-сплавов в месторождениях Малетойваям, Бараньевское и Родниковое, ат. %.

As → Sb → Bi. На Малетойваямском месторождении присутствует исключительно высокопробное золото, как первичное, содержащее не более 10 ат. % Ag, так и вторичное (горчичное) золото без примесей (рис. 2 в), образованное по калавериту. Минералы серебра не обнаружены, Ag редко входит в количестве первых % в Au–Ag-сплавы, калаверит и некоторые сульфосоли. Основу всех парагенезисов составляют твердые растворы $Au_3(Se,S)_4Te_6$, к которым в ходе развития рудоформирующей системы добавляются минералы Bi–(Sb,Se,S,Te)-системы (табл. 1). Увеличение фугитивности кислорода на заключительном этапе формирования руд привело к окислению первичных минералов до сложных оксидов (Au,Sb,As,Te,S)–O и (Sb,Bi,As,Te,Se)–O переменного состава и обогащению ассоциации вторичным высокопробным золотом. В целом рудная ассоциация эволюционировала: $AuTe_2 \rightarrow Au$; $Se-S-Te \rightarrow Bi-Se$; $Te-Sb-As \rightarrow Te-Sb-As-O$.

СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФЛЮИДОВ

Были проанализированы газовой-жидкие и газовые флюидные включения в кварце из кварцевых жил всех трех месторождений. Микротермометрические измерения проводились в микротермокамере TH-MSG-600 фирмы “Linkam” с

диапазоном измерений от –196 до +600°C. Валовой состав газовой составляющей флюидов определялся методом GC-MS на газовом хромато-масс-спектрометре Focus GC/DSQ II MS (“Thermo Scientific”, USA). Физико-химические параметры рудообразующих флюидов представлены в табл. 2. В целом они являются сопоставимыми по температурам гомогенизации газовой-жидких включений, давлению, а также солёности, с тем лишь различием, что флюиды HS-месторождения достигают несколько больших значений солёности (до 5 мас. % NaCl-экв.). Методом рамановской спектроскопии установлено наличие CO_2 во флюидах всех месторождений. В составе флюидов Бараньевского месторождения присутствует CH_4 , а Малетойваямского – N_2 . Методом GC-MS обнаружен широкий ряд органических соединений (ОС) в рудообразующих флюидах: 167 наименований (1.6 отн. %) на Бараньевском, 155 (0.9 отн. %) на Родниковом и 191 ОС (20.4 отн. %) – на Малетойваямском месторождениях (рис. 3).

Во всех трех месторождениях они представлены алифатическими и циклическими углеводородами (алканы, алкены, арены), кислородсодержащими углеводородами (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты), азот- и серосодержащими соединениями (рис. 4). На Малетойваямском и Бараньевском месторожде-

Таблица 2. Результаты термобарогеохимических исследований флюидных включений в кварце изученных месторождений

Месторождение	Т°С гомогенизации	Солёность, мас. % NaCl экв.	Давление, бар	Состав газовой фазы
Бараньевское	210–308	0.5–1.7	19–98	H_2O , CO_2 , CH_4 , углеводороды и S-, N-содержащие соединения
Родниковое	160–265	0.8–2.5	6–50	H_2O , CO_2 , углеводороды и S-, N-содержащие соединения
Малетойваям	173–290	1–5	8–72	H_2O , CO_2 , N_2 , углеводороды и S-, N-содержащие соединения

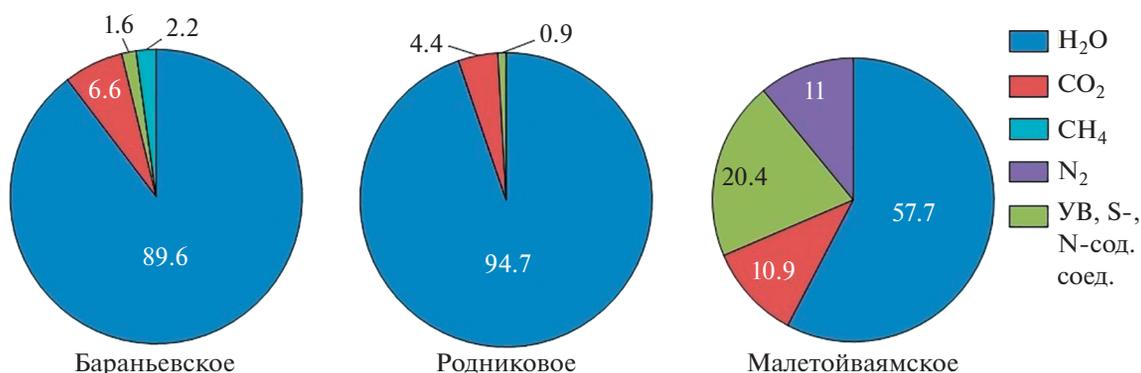


Рис. 3. Состав (отн. %) летучих компонентов, выделившихся при однократном ударном вскрытии флюидных включений в кварце месторождений Бараньевское, Родниковое и Малотойвайм по результатам GC–MS.

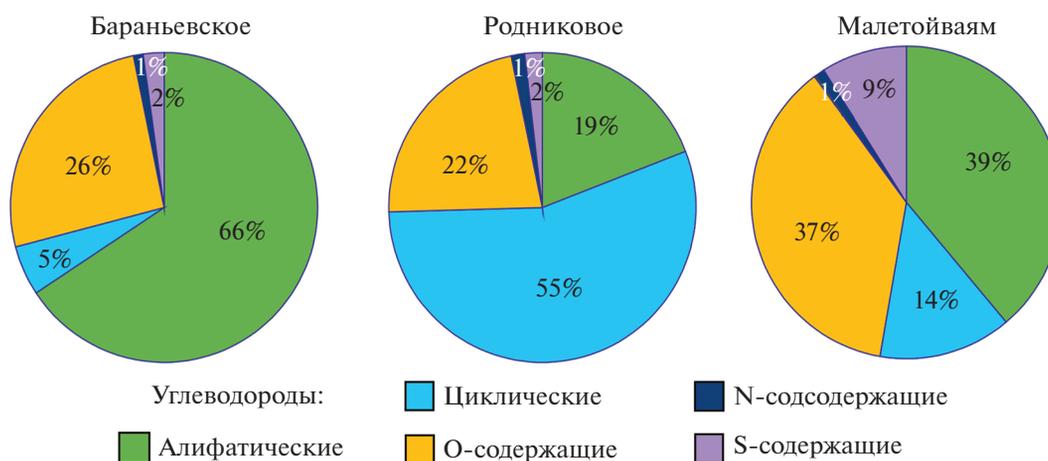


Рис. 4. Состав и количество (в отн. %) углеводородов, выделившихся при однократном ударном вскрытии флюидных включений в минералах исследуемых месторождений (GC–MS).

ниях преобладают алифатические углеводороды (УВ) (парафины $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ и олефины ($\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_{17}\text{H}_{34}$), тогда как Родниковое характеризуется преобладанием циклических УВ ($\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_{15}\text{H}_{24}$). Кислородсодержащие УВ также играют роль в растворах каждого из месторождений (рис. 4).

Два механизма: биогенный за счет водорослей или бактерий или абиогенный в результате протекания химических реакций при высоких температурах и давлениях (термогенный) – отвечают за образование УВ в растворах. Для выявления этих механизмов используются различные критерии. Например, алканы $\text{C}_7 - \text{C}_{21}$, спирты, кетоны, карбоновые кислоты и альдегиды, которые в разном количестве присутствуют в ОС каждого из исследованных месторождений, образуются за счет живых организмов [7, 8]. Считается также, что алканы $n\text{-C}_{13} - \text{C}_{18}$, как например, в термальных водах Приамурья и в грязевом котле Мутновского вулкана образовались в результате ресинтеза органических растительных остатков [9]. Тогда

как преобладание низкомолекулярных алканов $n\text{-C}_{10} - \text{C}_{14}$, как например, в термальных водах Мутновского района и Нижнепаратунских источниках, также присутствующие на всех исследуемых месторождениях, образованы в результате термогенных процессов (восстановления оксидов углерода водородом). В [9] приведены многочисленные работы, обосновывающие абиогенное происхождение ОВ, которое, в первую очередь, характерно для подводных океанических систем, поскольку биотический круговорот ОВ в этих условиях маловероятен. С другой стороны, в обитаемой части гидротермальных экосистем, в том числе, на п-ове Камчатка, ОВ скорее всего продуцируется живыми организмами за счет ресинтеза органических остатков и поступления его продуктов в термальные воды [10]. Биогенное происхождение ОС удовлетворяет изотопным критериям, ранее относимым к показателям абиогенеза, который по мнению [11] является завышенным. Состав органического вещества в гидротермаль-

ных системах Дальнего Востока имеет как биогенное, так и (реже) абиогенное происхождение [8]. Таким образом, результаты наших исследований показали, что алканы C_7 – C_{17} , спирты, кетоны, карбоновые кислоты и альдегиды являются показателями биогенного происхождения ОС, тогда как алканы C_{10} – C_{14} могут быть образованы в результате термогенных процессов.

ВОЗМОЖНЫЕ ФОРМЫ ПЕРЕНОСА РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СЕЛЕНА

Как показали результаты исследований, ОС присутствуют в рудообразующих растворах всех трех месторождений, а значит, оно активно участвовало в переносе Au и других рудных компонентов в виде металлоорганических соединений. Углеводороды способны аккумулировать и переносить значительное количество самородных элементов, Ag и Au [12]. Азот участвует в комплексообразовании, образуя природные цианиды: $Au(CN)^{2-}$, $Au(SCN)^-$, $Au(S_2O_3)^{-3}$, $Au(HS_2)^-$ и др. [13], которые являются продуктами распада водородсодержащих и играют существенную роль в переносе золота [14]. Цианид-ионы в кислой среде при вскипании гидротерм окисляются до CO_2 и свободного азота с образованием пирита: $Fe(CN)_6^{4-} + 3HS^- + 16H_2O = FeS_2 + SO_4^{2-} + 6CO_2 + 3N_2 + 35H^+ + 40e^-$ [15], что благоприятно сказывается на сульфидировании отложений. Этот механизм мог реализовываться на месторождении Малетойваям, поскольку молекулярный азот и CO_2 присутствуют в составе его флюидов, а пирит является главным минералом самой ранней ассоциации.

В восстановительных условиях, предполагаемых для LS-месторождений Бараньевское и Родниковое, в условиях невысоких температур и нейтральных pH, золото могло транспортироваться в виде $Au(HS)^{2-}$, $AuHS^\circ$ или $AuOH \cdot (H_2O)^\circ$ [16]. В этих условиях двуокись углерода взаимодействует с водородом с образованием CH_4 по простой реакции: $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + H_2O$ (на Бараньевском). Селен имеет тенденцию концентрироваться в органическом веществе, которое является его фиксатором, образуя различные соединения: Se–H, O–Se–C, O–Se–O, Se–C, а также Se–N [1]. При этом Se положительно коррелируется с As, Ba, Sb, Ag и Au. Первичным источником ОС и селена являются бактерии и/или водоросли, которые модифицируются в органическое вещество низкой зрелости и способствуют обогащению селеном промежуточных коллекторов [1], которые насыщают рудообразующие флюиды под зонами эпитеpmальных Au–Ag-месторождений.

УСЛОВИЯ И ФОРМЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЕЛЕНА

Se-содержащие Au–Ag LS-месторождения образуются в условиях с $fSe_2/fS_2 < 1$, что предотвращает отложение селенидов за исключением авгиларита Ag_4SSe и науманита Ag_2Se , что и наблюдается на Родниковом месторождении. Для их образования достаточным условием является обогащение растворов селеном. Тогда как для появления других селенидов дополнительно необходима окислительная среда [17]. Присутствие селенидов регулируется соотношением H_2Se/H_2S в водных флюидах [18]: при низких значениях этого отношения селен входит в сульфиды в качестве изоморфной примеси, замещающей серу в минералах, что наблюдается на Бараньевском и Родниковом месторождениях (табл. 1). Повышение этого отношения допустимо только при высоких показателях pH и fO_2 , что приводит к образованию селенидов: Au–S-комплексы последовательно замещаются на Au–S–Se и Au–Se [19], образуя золото-селенидные парагенезисы и оставляя углеводородные метки во флюидных включениях. Сочетания всех этих условий были реализованы на Малетойваямском месторождении. Ауроселенид AuSe впервые в мире обнаружен в природной среде, хотя ранее экспериментально было показано, что он образуется при очень высоких отношениях fSe_2/fS_2 [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Все три месторождения Бараньевское, Родниковое (LS-типа) и Малетойваям (HS-типа) Камчатского вулканогенного пояса сопоставимы по микротермометрическим показателям: составу и соотношению летучих компонентов, их относительным концентрациям, преобладанию CO_2 в составе газов, а также присутствию органических соединений. Они кристаллизуются в сопоставимых условиях температур и давлений, несколько отличаясь соленостью. Значимым отличием является концентрация ОС.

2. Концентрация Se в рудообразующих растворах коррелируется с содержанием углеводородов. В месторождениях LS-типа достаточным условием для образования Se-содержащих минералов, авгиларита и науманита является повышенная концентрация Se в растворах. Для образования других селенидов, в том числе AuSe, обязательным условием является высокая окисленность среды.

3. Формы переноса Au и Se различны на HS- и LS-типах месторождений: в первом случае это цианиды Au и Se, которые в кислой среде окисляются до CO_2 и N_2 , что отражено в составе флюидных включений Малетойваямского месторождения. При этом формируются многочисленные се-

лениды. Во втором случае – в виде HS-комплексов, которые в результате реакции дегидротации в восстановительных и нейтрально-щелочных условиях диссоциируют с образованием CH_4 (Бараньевское) и парагенезисов, допустимых в этих условиях: Се-акантит, авгиларит и науманит.

4. Состав углеводородов (набор гомологических рядов УВ) всех трех месторождений является аналогичным и отражает, в первую очередь, биогенное происхождение, и в какой-то степени, абиогенное происхождение ОС в системах эптермальных месторождений. Тогда как относительное количество углеводородов в растворах обуславливает степень сульфидирования месторождений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Д. Бухановой за помощь в проведении экспедиции на Камчатских месторождениях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России № 13.1902.21.0018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wen H.-J., Qiu Yu-Z.* Geology and Geochemistry of Se-Bearing Formations in Central China // *International Geology Review*. 2002. V. 44. P. 164–178.
2. *Цуканов Н.В.* Тектоно-стратиграфические террейны Камчатские активные окраины: структура, состав и геодинамика // *Материалы ежегодной конференции “Вулканизм и связанные с ним процессы”*. Петропавловск-Камчатский: ИВС ДВО РАН. 2015. С. 97–103.
3. *Hedenquist J.W., Arribas A., Gonzalez-Urien E.* Exploration for epithermal gold deposits // *Reviews in Econ. Geol.* 2000. V. 13. P. 245–277.
4. *Большаков Н.М., Фролов А.И., Минеев С.Д., Газизов Р.Б., Безрукова Л.А., Округин В.М.* Геологическое строение Бараньевского золоторудного месторождения (Центральная Камчатка) // *Отечественная геология*. 2010. Т. 4. С. 15–22.
5. *Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M.* Hydrothermal gold mineralization at the Rodnikovoe deposit in South Kamchatka, Russia // *Resource Geology*. 2002. V. 52. № 4. P. 359–369.
6. *Tolstykh N., Vymazalova A., Tuhy M., Shapovalova M.* Conditions of formation of Au-Se-Te mineralization in the Gaching ore occurrence (Maletoivayam ore field), Kamchatka, Russia // *Miner. Magazine*. 2018. V. 82. № 3. P. 649–674.
7. *Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карнов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.В., Коноплева И.В., Власова Л.Н.* Углеводороды из вулканического района нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке 2015 г. // *Геохимия*. 2015. № 12. С. 1059–1068.
8. *Потурай В.А.* Органическое вещество в полуостровных и континентальных гидротермальных системах Дальнего Востока. Диссертация на соиск. уч. степ. кандидата г.-мин. наук, Биробиджан, 2019, 160 с.
9. *Потурай В.А., Компаниченко В.Н.* Состав и распределение предельных углеводородов в термальных водах и пароводяной смеси Мутновского геотермального района и кальдеры Узон (Камчатка). *Геохимия*. 2019. Т. 64. № 1. С. 79–88.
10. Потурай В.А. Органическое вещество в гидротермальных системах Дальнего Востока разных типов и обстановки. *Известия Томского политехнического университета*. 2018. Т. 329. № 11. 6–16.
11. *Fiebig J., Stefánsson A., Ricci A., Tassi F., Viveiros F., Silva C., Lopez T.M., Schreiber C., Hofmann S., Mountain B.W.* Abiogenesis not required to explain the origin of volcanichydrothermal hydrocarbons // *Geochem. Persp. Let.* 2019. V. 11. P. 23–27.
12. *Migdisov A.A., Guo X., Xu H., Williams-Jones A.E., Sun C.J., Vasyukova O., Sugiyama I., Fuchs S., Pearce K., Roback R.* Hydrocarbons as ore fluids // *European association of Geochemistry, Geochemical perspectives. Letters*. 2017. № 5. P. 47–52.
13. *Ляхов Ю.В., Павлунь Н.Н.* Некоторые геолого-геохимические особенности процессов золотоконцентрации в метаморфогенно-гидротермальных и магматогенно-гидротермальных минералообразующих системах // *Рудообразующие процессы: от генетических концепций к прогнозу и открытию новых рудных провинций и месторождений*. М.: ИГЕМ РАН. 2013. С. 144.
14. *Williams-Jones A., Bowell R., Migdisov A.* Gold in Solution // *Elements*. 2009. V. 5. № 5. P. 281–287.
15. *Карнов Г.А., Павлов А.Л.* Узон-Гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. М.: Наука, 1876.
16. *Stefánsson A., Seward T.M.* Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500°C at 500 bar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. V. 68. № 20. P. 4121–4143.
17. *Simon G., Kesler S.E., Essene E.J.* Phase Relations among Selenides, Sulfides, Tellurides, and Oxides: II. Applications to Selenide-Bearing Ore Deposits // *Economic Geology*. 1997. V. 92. P. 468–484.
18. *Yuningsih E.T., Matsueda H., Rosana M.F.* Diagnostic genesis features of Au-Ag selenide-telluride mineralization of Western Java Deposits // *Indonesian Journal of Geosciences*. 2016. № 3. P. 67–76.
19. *Слободской Р.М.* Элементоорганические соединения в магматических и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 1981.
20. *Hustor D.L., Sieb S.H., Suterb G.F.* Selenium theoretical and its importance to the study of ore genesis: the basis and its application to volcanic-hosted massive sulfide deposits using pixeprobe analysis // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1995. V. 104. P. 476–480.

THE ROLE OF HYDROCARBONS IN THE FORMATION OF EPITHERMAL GOLD-SILVER DEPOSITS IN KAMCHATKA, RUSSIA

N. D. Tolstykh^{a,#}, Academician of the RAS N. S. Bortnikov^b, M. O. Shapovalova^a, and E. O. Shaparenko^a

^a*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: tolst@igm.nsc.ru*

The mineralogical and geochemical features of three epithermal gold deposits in Kamchatka are presented, as well as the compositions and physicochemical parameters of ore-forming fluids based on scanning electron microscopy, microthermometry, Raman spectroscopy, and gas chromatography-mass spectrometry. It is shown that all deposits are comparable in terms of temperatures, salinity, and the predominance of CO₂ in ore-forming fluids. The Maletoyvayam deposit of a highly sulfidation type differs from the other two low sulfidation ones (Baranyevskoe and Rodnikovoe) in significant enrichment in selenium and much higher concentrations of organic compounds (OC) (20 rel. %) in the composition of fluid inclusions. It was concluded that OC played a significant role in the concentration and transport of Au and Se, and the oxidizing environment promoted the formation of numerous selenides, including AuSe. The composition of hydrocarbons in inclusions reflects both biogenic and abiogenic origin, while the relative amount of OC in solutions determines the degree of deposit sulfidation.

Keywords: epithermal deposits, Kamchatka, gold, silver, selenium, mineral associations, microthermometry, Raman spectroscopy, gas chromatography-mass spectrometry, organic compounds