

УДК 548.4

## ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ФЛЮИДОВ, ФОРМИРОВАВШИХ РУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ В РАЗНЫЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПЕРИОДЫ (ОТ АРХЕЯ ДО КАЙНОЗОЯ)

© 2024 г. О. Ф. Миронова<sup>a</sup>, В. Б. Наумов<sup>a, \*</sup>, В. Ю. Прокофьев<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия  
e-mail: \*naumov@geokhi.ru; \*\*vpr@igem.ru

Поступила в редакцию 12.11.2023 г.

После доработки 21.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Создана база данных по летучим компонентам флюидных включений в минералах, включающая в настоящее время 12470 анализов из 480 публикаций. Рассчитан средний состав газовой фазы флюидов, формировавших гидротермальные месторождения в разные геологические периоды Земли — от архея до кайнозоя. Дан краткий обзор используемых методов, их возможных ошибок и ограничений. Прослежены особенности газового состава флюидов для более 300 рудных месторождений Au, Sn, W, Cu, Pb, Zn, Sb, Mo, U. Главным газовым компонентом природных флюидов в земной коре независимо от геологического возраста является углекислый газ. В меньшем количестве присутствует восстановленная форма углерода, представленная метаном, а также азот. Из компонентов, присутствующих в подчиненных количествах, наиболее распространен сероводород. Как правило, в кайнозойских флюидах содержание азота больше содержания метана. В некоторых случаях такое соотношение наблюдается и в докембрии. Величина отношения  $CO_2/CH_4$ , показателя окислительно-восстановительного состояния системы, заметно увеличивается от флюидов ранних периодов образования месторождений к более поздним.

**Ключевые слова:** флюидные включения, летучие компоненты, рудные месторождения, методы анализа газовой фазы, геологический возраст

DOI: 10.31857/S0016752524090033, EDN: IYGPWQ

### ВВЕДЕНИЕ

Среди методов, которые могут дать надежную информацию о природных флюидах, их составе, свойствах, эволюции в пространстве и времени, все большее применение получают методы изучения флюидных включений в минералах. Их использование дает свои результаты при совершенствовании теории рудообразования и решении практических вопросов поиска и разведки месторождений полезных ископаемых (Vodnar et al., 2014; и др.). Исследования флюидных включений позволяют определять основные физико-химические параметры природного минералообразования: температуры, давления, соленость, плотность и газовый состав флюидов, concentra-

ции элементов в растворах. По этой тематике ежегодно публикуется много работ. Однако среди них крайне мало публикаций, сравнивающих состав минералообразующих флюидов разного возраста. Известны только публикации, посвященные флюидам месторождений золота разного возраста (Прокофьев и др., 2017, 2018, 2020, 2022; Prokofiev, Naumov, 2020). Однако фактор времени очень важен при изучении рудообразующих процессов (Рундквист, 1997; и др.). Поэтому целью настоящей работы является обобщение и анализ накопленных в мировой литературе данных о газовом составе флюидов, формировавших рудные месторождения в течение всего геологического возраста Земли — от архея до кайнозоя.

## КРАТКИЙ ОБЗОР АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОГО СОСТАВА ФЛЮИДОВ

Несовершенство аналитических методов долго не позволяло получать надежные данные о концентрации летучих компонентов, природа и форма нахождения которых представляют несомненный интерес. Набор определяемых компонентов был ограничен сначала  $H_2O$  и  $CO_2$ , затем он постепенно, благодаря методу масс-спектрометрии (Ковалишин, 1965; Калужный и др., 1974; и др.) расширялся, но результаты выражались, в основном, соотношениями компонентов. Новые возможности открылись с появлением в газовой хроматографии новых полимерных сорбентов, что позволило определять широкий набор газов и воду, т.е. перейти к прямому определению концентрации летучих компонентов во флюидных включениях (Миронова, 1973; Миронова и др., 1982; Долгов и др., 1990; Takenouchi, 1991; Fu et al., 1993; и др.).

Новый этап начался с появлением работ Г. Росаско с соавторами (Rosasco et al., 1976; Rosasco, Roedder, 1976; Наумов и др., 1986; и др.), которые показали возможность и перспективу применения метода спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопии). В отличие от предыдущих валовых деструктивных методов, он позволяет анализировать отдельные включения без их вскрытия. Но этот метод имеет свои ограничения и недостатки, заключающиеся в невозможности анализа флуоресцирующих минералов, присутствии в изучаемых образцах углеводородов, которые легко разрушаются под действием лазерного излучения (Guilhaumou, 1982). Кроме того, на точность анализов влияет давление флюида (Dubessy et al., 1989). Невозможность одновременного определения воды дает только соотношения компонентов, не позволяя рассчитать их концентрации.

Выход был найден авторами работы (Dhamelincourt et al., 1979), которые показали, что используя объемные соотношения и плотности индивидуальных фаз во флюидных включениях, полученные при термо- и криометрических замерах, и результаты Раман-анализа газовой фазы, можно рассчитать валовой состав летучих в минералообразующем флюиде. Эта процедура подробно описана в работе (Konnerup-Madsen et al., 1985).

Сравнение результатов, полученных валовыми методами и анализом индивидуальных включений, проводилось многими авторами. Детально этот вопрос разобран в работах (Миронова и др., 1995; Миронова, 2010). Выводы, сделанные там, можно

считать более общими. Любой подход к анализу газовой фазы включений правомерен. Нужно только полностью отдавать себе отчет об их возможностях и ограничениях. Раман-спектроскопией анализируют крупные, более богатые газовой фазой индивидуальные включения, и в ней определяют компоненты без учета их составляющей, растворенной в жидкой фазе. Кроме того, нет уверенности, что эти включения достаточно представительны, имея такие же соотношения фаз, как и синхронные с ними многочисленные мелкие включения.

По анализу отдельных индивидуальных включений трудно делать выводы о характере процесса рудообразования в целом, поэтому отошедшие сейчас на второй план валовые методы анализа флюидных включений (масс-спектрометрия и газовая хроматография) незаменимы при выявлении общих тенденций изменения газонасыщенности минералов, связанной с относительной "открытостью" отдельных геологических структур, сменой геологических обстановок, выявлении геохимических аномалий и понимании природы рудообразующих процессов.

Первое крупное обобщение данных по параметрам природных минералообразующих флюидов было опубликовано в 1980 г. (Наумов В., Наумов Г., 1980). Оно основывалось на созданной авторами базе данных по флюидным и расплавленным включениям в минералах, куда, начиная с 1964 г., заносились собственные и опубликованные в мировой литературе результаты исследования микровключений.

Начиная с 1994 г. эта база данных постепенно переносилась в компьютерную систему "Paradox for Windows", составной частью которой стала таблица по газовым компонентам. В эту таблицу заносились значения, полученные широко распространенными методами анализа — масс-спектрометрией, газовой хроматографией и Раман-спектроскопией. Если одни и те же образцы или флюидные включения анализировались разными методами, то заносились все полученные результаты. Для соблюдения необходимого единообразия концентрации летучих компонентов вводились в базу в мольных процентах. Если в статье количество летучих дано в других единицах, то там, где это возможно, оно пересчитывалось в мольные проценты. В противном случае результаты в базу данных не вводились.

В настоящее время в базе данных по составу летучих компонентов флюидных включений имеется 12470 определений из 480 публикаций. В табл. 1 приведены результаты, полученные основными методами в разные временные периоды. Отметим, что в эту таблицу включены толь-

ко те публикации и соответственно определения, в которых есть данные о геологическом возрасте рудных месторождений. В табл. 1 наглядно демонстрируется сказанное выше: химический анализ летучих компонентов флюидных включений в минералах все чаще встречается в мировой литературе и все шире используется в геохимических выводах. При этом Раман-спектроскопия является наиболее широко используемым методом.

### ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ФЛЮИДОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ)

В предыдущих статьях мы обобщили данные мировой литературы по физико-химическим параметрам (температуры, давления, соленость, плотность растворов) и особенностям газового состава флюидов рудных месторождений Sn, W (Наумов и др., 2011), Au, Ag, Pb и Zn (Наумов и др., 2014), U (Наумов и др., 2015), Cu и Mo (Наумов и др., 2017), Sb, As и Hg (Наумов и др., 2018), флюорита и барита (Наумов и др., 2020). В этих публикациях не учитывался геологический возраст месторождений. В настоящей работе обобщены данные о газовом составе флюидов, формировавших более 300 рудных месторождений с учетом их возраста. Полученные результаты представлены в табл. 2, где месторождения расположены в порядке убывания количества опубликованных данных. При малом количестве определений для некоторых элементов (Hg, As и др.) расчеты не проводились.

В табл. 2 приведены результаты валовых и индивидуальных анализов. Валовой состав мы пересчитали на состав газовой фазы (без учета воды), чтобы можно было сопоставлять эти данные с результатами по индивидуальным включениям.

Трудно ожидать полного совпадения результатов по причинам, указанным выше. Поэтому в таблице вычислены средние значения.

В серии работ (Прокофьев и др., 2017, 2018, 2020, 2022) мы обобщили литературные данные по физико-химическим параметрам и особенностям химического состава флюидов золоторудных эндогенных месторождений разного возраста. Были выявлены характеристики газового состава рудообразующих флюидов во времени от архейских до кайнозойских месторождений. От древних флюидов к молодым заметно возрастает доля воды, а среди газовых компонентов — доля углекислоты. И соотношение  $CO_2/CH_4$  в кайнозойских флюидах многократно выше более древних.

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что независимо от геологического возраста и рудного элемента главным газовым компонентом рудообразующих флюидов является углекислый газ. Далее по количеству следуют метан и азот, соотношение между которыми может быть разным. Так, во флюидах протерозоя азота больше, чем метана для месторождений вольфрама, полиметаллов, сурьмы и молибдена. В кайнозое азот преобладает во флюидах месторождений золота, полиметаллов, меди, сурьмы и молибдена. Отметим, что для сурьмяных месторождений азот всегда существенно преобладает над метаном, особенно в кайнозое, и соотношение  $CH_4/N_2$  практически с возрастом не меняется.

Интенсивные исследования флюидных включений все более убедительно свидетельствуют и о широком распространении углеводородов во всех типах гидротермальных и метаморфических процессов. Возрастающий интерес к таким исследованиям объясняется тем, что они открывают путь к выяснению окислительно-восстановитель-

**Таблица 1.** Количество публикаций и определений газового состава флюидов, формировавших рудные месторождения в разные периоды разными методами

Метод	1965 — 1979			1980 — 1994			1995 — 2009			2010 — 2023		
	I		II		I		II		I		II	
		<i>n</i>	%		<i>n</i>	%		<i>n</i>	%		<i>n</i>	%
МС	3	22	33	29	520	27	21	433	11	34	1223	25
ГХ	5	39	58	26	384	20	53	775	20	34	613	13
РС	1	6	9	81	1043	53	125	2584	68	106	3002	62
Всего	9	67	100	136	1947	100	199	3792	100	174	4838	100

Примечания. I — количество публикаций, II и *n* — количество определений, % — доля определений, полученных данным методом, МС — масс-спектрометрия, ГХ — газовая хроматография, РС — Раман-спектроскопия.

**Таблица 2.** Газовый состав флюидов, формировавших рудные месторождения Au, Sn, W, Pb, Zn, Cu, Sb, Mo в разные геологические периоды (от архея до кайнозоя)

Возраст месторождений	Количество		Метод	Содержание, мол. %				CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>
	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		
<b>Золоторудные месторождения</b>									
Ag	13	386	1	82.3	15.3	2.3	0.1	—	—
	15	393	2	66.4	29.0	4.6	0.02	—	—
	<b>28</b>	<b>779</b>	1+2	<b>74.4*</b>	<b>22.1*</b>	<b>3.4*</b>	<b>0.06*</b>	<b>3.4*</b>	<b>6.3*</b>
Pr	28	1257	1	80.8	10.3	8.9	0.03	—	—
	19	314	2	86.7	5.5	5.5	2.3	—	—
	<b>47</b>	<b>1571</b>	1+2	<b>83.7</b>	<b>7.9</b>	<b>7.2</b>	<b>1.2</b>	<b>10.6</b>	<b>1.1</b>
Pz	36	902	1	71.2	17.6	11.1	0.1	—	—
	57	1132	2	83.6	9.9	5.9	0.6	—	—
	<b>93</b>	<b>2034</b>	1+2	<b>77.4</b>	<b>13.8</b>	<b>8.5</b>	<b>0.3</b>	<b>5.6</b>	<b>1.6</b>
Mz	22	228	1	76.1	14.6	9.0	0.3	—	—
	39	1322	2	85.6	10.4	4.0	0.0	—	—
	<b>61</b>	<b>1550</b>	1+2	<b>80.9</b>	<b>12.5</b>	<b>6.5</b>	<b>0.1</b>	<b>6.5</b>	<b>1.9</b>
Cz	8	79	1	87.7	0.7	6.5	5.1	—	—
	26	539	2	70.8	12.2	14.6	2.4	—	—
	<b>34</b>	<b>618</b>	1+2	<b>79.3</b>	<b>6.4</b>	<b>10.6</b>	<b>3.7</b>	<b>12.4</b>	<b>0.6</b>
<b>Оловорудные месторождения</b>									
Ag	1	27	2	81.6	6.6	11.8	0.0	—	—
Pr	2	29	1	41.5	43.0	15.3	0.2	—	—
	1	1	2	89.7	10.3	—	—	—	—
	<b>3</b>	<b>30</b>	1+2	<b>65.6</b>	<b>26.7</b>	<b>7.6</b>	<b>0.1</b>	<b>2.5</b>	<b>3.5</b>
Pz	10	90	1	42.0	40.4	17.5	0.1	—	—
	15	204	2	64.1	15.6	18.8	1.5	—	—
	<b>25</b>	<b>294</b>	1+2	<b>53.1</b>	<b>28.0</b>	<b>18.1</b>	<b>0.8</b>	<b>1.9</b>	<b>1.5</b>
Mz	9	106	1	48.1	28.2	23.7	0.0	—	—
	10	206	2	84.4	8.9	6.7	0.0	—	—
	<b>19</b>	<b>312</b>	1+2	<b>66.2</b>	<b>18.6</b>	<b>15.2</b>	<b>0.0</b>	<b>3.6</b>	<b>1.2</b>
Cz	1	2	2	58.0	24.7	17.3	0.01	—	—
<b>Вольфрамовые месторождения</b>									
Pr	3	38	1	53.0	20.9	26.1	—	—	—
	7	9	2	37.0	6.7	56.3	—	—	—
	<b>10</b>	<b>47</b>	1+2	<b>45.0</b>	<b>13.8</b>	<b>41.2</b>	—	<b>3.3</b>	<b>0.3</b>

Таблица 2. Продолжение

Возраст месторожде- ний	Количество		Метод	Содержание, мол. %				CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>
	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		
Pz	14	183	1	55.4	34.7	9.8	0.1	—	—
	15	156	2	70.5	18.7	10.1	0.7	—	—
	<b>29</b>	<b>339</b>	1+2	<b>63.0</b>	<b>26.7</b>	<b>9.9</b>	<b>0.4</b>	<b>2.4</b>	<b>2.7</b>
Mz	9	110	1	69.9	12.1	17.8	0.2	—	—
	7	80	2	78.0	14.4	7.6	0.0	—	—
	<b>16</b>	<b>190</b>	1+2	<b>74.0</b>	<b>13.2</b>	<b>12.7</b>	<b>0.1</b>	<b>5.6</b>	<b>1.0</b>
Cz	2	10	1	93.7	2.2	4.1	—	—	—
	1	12	2	96.3	3.7	0.0	—	—	—
	<b>3</b>	<b>22</b>	1+2	<b>95.0</b>	<b>3.0</b>	<b>2.0</b>	—	<b>31.7</b>	<b>1.5</b>
<b>Полиметаллические месторождения</b>									
Ar	1	27	2	81.6	6.6	11.8	0.0	—	—
Pr	3	26	1	84.9	1.2	13.9	—	—	—
	1	4	2	100.0	—	—	—	—	—
	<b>4</b>	<b>30</b>	1+2	<b>92.4</b>	<b>0.6</b>	<b>7.0</b>	—	—	<b>0.1</b>
Pz	5	99	1	58.0	21.2	20.8	0.01	—	—
	12	249	2	80.1	14.7	4.9	0.3	—	—
	<b>17</b>	<b>348</b>	1+2	<b>69.0</b>	<b>18.0</b>	<b>12.8</b>	<b>0.2</b>	<b>3.8</b>	<b>1.4</b>
Mz	4	37	1	44.4	54.7	0.9	0.0	—	—
	5	49	2	60.9	21.7	17.4	—	—	—
	<b>9</b>	<b>86</b>	1+2	<b>52.6</b>	<b>38.2</b>	<b>9.2</b>	—	<b>1.4</b>	<b>4.2</b>
Cz	3	11	1	98.4	0.4	1.2	0.0	—	—
	12	146	2	69.6	4.3	17.4	8.7	—	—
	<b>15</b>	<b>157</b>	1+2	<b>84.0</b>	<b>2.4</b>	<b>9.3</b>	<b>4.3</b>	<b>35.0</b>	<b>0.3</b>
<b>Медные месторождения</b>									
Ar	1	27	2	81.6	6.6	11.8	0.0	—	—
Pr	4	24	1	28.5	50.7	20.8	—	—	—
	6	119	2	91.9	4.7	3.4	0.01	—	—
	<b>10</b>	<b>143</b>	1+2	<b>60.2</b>	<b>27.7</b>	<b>12.1</b>	<b>0.01</b>	<b>2.2</b>	<b>2.3</b>
Pz	3	42	1	69.1	22.0	8.8	0.1	—	—
	8	118	2	45.2	42.9	10.7	1.2	—	—
	<b>11</b>	<b>160</b>	1+2	<b>57.1</b>	<b>32.5</b>	<b>9.8</b>	<b>0.6</b>	<b>1.8</b>	<b>3.3</b>
Mz	5	42	1	68.0	15.4	14.3	2.3	—	—
	7	90	2	75.0	5.0	20.0	0.0	—	—
	<b>12</b>	<b>132</b>	1+2	<b>71.5</b>	<b>10.2</b>	<b>17.1</b>	<b>1.2</b>	<b>7.0</b>	<b>0.6</b>
Cz	8	99	2	82.5	1.2	12.8	3.5	—	—

Таблица 2. Окончание

Возраст месторождений	Количество		Метод	Содержание, мол. %				CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>
	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S		
<b>Сурьмяные месторождения</b>									
Pr	1	21	1	43.7	22.5	33.8	—	—	—
	1	5	2	37.6	10.5	51.9	—	—	—
	<b>2</b>	<b>26</b>	1+2	<b>40.7</b>	<b>16.5</b>	<b>42.8</b>	—	<b>2.5</b>	<b>0.4</b>
Pz	2	29	1	46.1	15.5	38.4	—	—	—
	3	22	2	94.0	1.5	4.5	0.00	—	—
	<b>5</b>	<b>51</b>	1+2	<b>70.0</b>	<b>8.5</b>	<b>21.5</b>	—	<b>8.2</b>	<b>0.4</b>
Mz	1	4	1	87.0	1.0	12.0	—	—	—
	6	103	2	41.7	15.8	42.3	0.2	—	—
	<b>7</b>	<b>107</b>	1+2	<b>64.4</b>	<b>8.4</b>	<b>27.1</b>	<b>0.1</b>	<b>7.7</b>	<b>0.3</b>
Cz	3	56	1	80.7	5.2	14.1	—	—	—
	2	14	2	60.2	0.0	39.8	—	—	—
	<b>5</b>	<b>70</b>		<b>70.5</b>	<b>2.6</b>	<b>27.0</b>	—	<b>27.1</b>	<b>0.1</b>
<b>Молибденовые месторождения</b>									
Ar	1	27	2	81.6	6.6	11.8	0.0	—	—
Pr	1	42	2	90.0	3.0	5.0	2.0	—	—
Pz	1	10	1	65.7	0.0	34.3	—	—	—
	7	130	2	75.2	23.5	1.3	—	—	—
	<b>8</b>	<b>140</b>	1+2	<b>70.5</b>	<b>11.7</b>	<b>17.8</b>	—	<b>6.0</b>	<b>0.7</b>
Mz	3	15	1	97.0	0.0	3.0	—	—	—
	3	12	2	61.0	0.8	38.1	0.1	—	—
	<b>6</b>	<b>27</b>	1+2	<b>79.0</b>	<b>0.4</b>	<b>20.5</b>	—	<b>198</b>	<b>0.02</b>
Cz	1	2	2	68.7	0.0	4.8	26.5	—	—

Примечания. Возраст месторождений: Ar — архей, Pr — протерозой, Pz — палеозой, Mz — мезозой, Cz — кайнозой; n<sub>1</sub> — количество публикаций, n<sub>2</sub> — количество определений; метод: 1 — Раман- спектроскопия, 2 — газовая хроматография и масс-спектрометрия; \* — среднее значение содержаний газов и их отношений.

ных свойств минералообразующих сред, возможных форм переноса рудных элементов и условий рудообразования.

Исследователи нередко ставят перед собой чрезвычайно трудоемкую задачу полного разделения углеродсодержащих веществ и идентификацию индивидуальных соединений (Shaparenko et al., 2021, 2023 и др.). Ими было установлено, что по данным хромато-масс-спектрометрического анализа в составе рудообразующих гидротермальных флюидов, наряду с предельными углеводоро-

дами, присутствуют и другие углеводороды, суммарное содержание которых нередко выше, чем содержание метана. Однако деструктивные методы вскрытия включений при валовых анализах из-за низкой термической стабильности углеводородов не позволяют точно установить корреляцию между составом образующихся продуктов и исходных веществ. Более надежной характеристикой является суммарное содержание углеводородов, для чего ранее был предложен пирохроматографический метод определения углеводородов без их хроматографического разделения (Миронова и др., 1985).

Согласно термодинамическим данным наиболее устойчивы из углеводородов алканы, а из них — метан. Поэтому как показатель окислительно-восстановительных условий в таблицах содержания газовых компонентов присутствует графа соотношения  $CO_2/CH_4$ .

Данные о газовом составе золотоносных флюидах разных геологических периодов могут быть связаны с особенностями процесса формирования атмосферы Земли. По современным данным кислород в атмосфере Земли начал появляться вблизи границы архея и протерозоя (Lyons et al., 2014). Существуют разные представления о происхождении азота в атмосфере Земли (Сорохтин, Ушаков, 2002; и др.). Имеется гипотеза о поступлении части азота в атмосферу при его дегазации из мантии. Наши данные (табл. 2; Прокофьев и др., 2017) согласуются с последней гипотезой и свидетельствуют об интенсивной дегазации азота из недр Земли в протерозое.

По сероводороду, следующему по распространенности летучему компоненту, данных в литературе гораздо меньше. В силу своей агрессивности, реакционной способности и малому содержанию сероводород не поддается надежному определению, особенно при валовых методах анализа, где очень вероятна опасность вторичных реакций. Тем не менее, как видно из табл. 2, для месторождений

Au, Pb, Zn, Cu и Mo во флюидах кайнозойских месторождений содержание  $H_2S$  на порядок выше, чем в более ранних флюидах. А для золоторудных и полиметаллических месторождений содержание сероводорода становится даже соизмеримо с содержанием азота. На возможность существования в природе сероводорода высокой плотности указывал еще В.И. Вернадский: «В земной коре на некотором расстоянии от земной поверхности сероводород должен не раз сгущаться» (ссылка в статье Прокофьев и др., 1990). Обзор работ по флюидным включениям с сероводородом (Прокофьев и др., 1990) показал его широкое участие в гидротермальных процессах, когда он из следовых компонентов переходит в основные, образуя включения чистого сероводорода или смеси ( $CO_2 + H_2S$ ) (Norman et al., 1976; Dubessy et al., 1984; и др.).

Изученные довольно подробно урановые месторождения разных регионов и возраста не вошли в табл. 2 по следующим причинам. Химический состав летучих в минералах этих месторождений удивительно разнообразен: водно-углекислые флюиды, сложные многофазные флюиды с высокой плотностью сероводорода, флюиды с газовой фазой из практически чистого кислорода или водорода со следами метана (Dubessy et al., 1988; Derome et al., 2003; Eglinger et al., 2014; и др.). Отвечает ли этот состав моменту захвата включения или является результатом радиохимических реакций

**Таблица 3.** Газовый состав флюидов, формировавших месторождения урана в разные геологические периоды (от архея до мезозоя)

Возраст	Количество		Метод	Содержание, мол.%							$CO_2/CH_4$
	$n_1$	$n_2$		$CO_2$	$CH_4$	$N_2$	$H_2S$	$H_2$	CO	$O_2$	
Ar	1	1	1	9.4	79.3	10.7	0.6	—	—	—	—
	1	12	2	43.7	49.1	6.6	0.6	—	—	—	—
	<b>2</b>	<b>13</b>	1+2	<b>26.5</b>	<b>64.2</b>	<b>8.7</b>	<b>0.6</b>	—	—	—	<b>0.4</b>
Pr	7	169	1	15.9	14.9	9.9	—	37.1	—	22.2	—
	5	163	2	28.8	3.4	5.1	8.5	22.0	28.8	3.4	—
	<b>12</b>	<b>332</b>	1+2	<b>22.4</b>	<b>9.2</b>	<b>7.5</b>	<b>4.2</b>	<b>29.5</b>	<b>14.4</b>	<b>12.8</b>	<b>2.4</b>
Pz	1	93	1	57.9	—	23.2	—	4.2	0.4	14.3	—
	1	47	2	90.1	9.9	—	—	—	—	—	—
	<b>2</b>	<b>140</b>	1+2	<b>74.0</b>	<b>5.0</b>	<b>11.6</b>	—	<b>2.1</b>	<b>0.2</b>	<b>7.1</b>	<b>14.8</b>
Mz	2	14	1	97.6	0.1	2.1	0.1	0.1	—	—	—
	2	85	2	94.0	1.5	—	1.5	1.5	—	1.5	—
	<b>4</b>	<b>99</b>	1+2	<b>95.8</b>	<b>0.8</b>	<b>1.0</b>	<b>0.8</b>	<b>0.8</b>	—	<b>0.8</b>	<b>119.7</b>

Примечания.  $n_1$  — количество публикаций,  $n_2$  — количество определений.

в зоне природного ядерного реактора на урановых месторождениях — вопрос пока остается открытым. Для этих месторождений потребовалась другая таблица, где представлена информация о широком наборе газовых компонентов в их флюидных включениях (табл. 3).

Количество данных о газовом составе минералообразующих флюидов урановых месторождений пока явно недостаточно для общих выводов. Тем не менее, первые выводы сводятся к следующему. Преобладание углекислоты в составе летучих не всегда является специфической характеристикой ураноносных флюидов. Основным компонентом может быть метан или водород. Заслуживает внимания постоянное присутствие заметных количеств сероводорода. Обогащение водородом и кислородом (а также СО) флюидных включений в минералах протерозойских месторождений по сравнению с палеозойскими и мезозойскими (табл. 3), может свидетельствовать о радиогенной природе этих компонентов. Интересно, что соотношение  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , показателя окислительно-восстановительного состояния этой сложной системы, увеличивается на порядок уже в мезозое.

К сожалению, статистика не всегда достаточно представительна, поэтому можно считать, что выводы этой статьи предварительны и требуют дальнейшей работы в этом направлении. Однако проведенные исследования показали наличие некоторых глобальных тенденций в изменении состава газовой компоненты минералообразующих флюидов рудных месторождений в геологической истории Земли.

## ВЫВОДЫ

1. На основании созданной авторами базы данных по летучим компонентам флюидных включений в минералах, включающей в настоящее время 12470 анализов из 480 публикаций, рассчитан средний состав газовой фазы флюидов, формировавших гидротермальные месторождения в разные геологические периоды Земли — от архея до кайнозоя.

2. Дан краткий обзор используемых методов, их возможных ошибок и ограничений. Прослежены особенности газового состава флюидов для более 300 рудных месторождений золота, олова, вольфрама, меди, свинца и цинка, сурьмы, молибдена, урана.

3. Главным газовым компонентом природных флюидов в земной коре независимо от геологического возраста является углекислый газ. В меньшем количестве присутствует восстановленная форма углерода, представленная метаном, а также азот. Из

компонентов, присутствующих в подчиненных количествах, наиболее распространен сероводород. Как правило, в кайнозойских флюидах содержание азота больше содержаний метана. В некоторых случаях такое соотношение наблюдается и в докембрии. Величина отношения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , показателя окислительно-восстановительного состояния системы, заметно увеличивается от флюидов ранних периодов образования месторождений к более поздним.

*Авторы готовы по запросу читателя прислать ему интересующие конкретные данные по этой статье.*

*Авторы благодарны рецензентам С.Г. Кряжеву, А.А. Томиленко и научному редактору О.А. Луканину за ценные советы, которые смогли улучшить рукопись статьи.*

*Работа выполнена в рамках тем Государственного задания ГЕОХИ РАН и ИГЕМ РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Долгов Ю.А., Томиленко А.А., Гибшер Н.А. (1990) Флюидный режим формирования и термобарогеохимические критерии золотоносности кварцевых жил в метаморфических породах. *Сб. Термобарогеохимия минералообразующих процессов*, Новосибирск, вып. I, 7–19.
- Калужный Вл.А., Сворень И.М., Платонова Э.Л. (1974) Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического химического анализа). *ДАН СССР* **219** (4), 973–976.
- Ковалишин З.И. (1965) Результаты исследования газовых компонентов включений в минералах пегматитов Вольни. *Сб. Минералогическая термометрия и барометрия*, 237–240.
- Миронова О.Ф. (1973) Газохроматографический анализ включений в минералах. *Журнал аналитической химии*. **28** (8), 1561–1564.
- Миронова О.Ф., Наумов В.Б., Салазкин А.Н. (1992) Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах. *Геохимия*. (7), 979–981.
- Миронова О.Ф., Ростокская Н.М., Наумов В.Б. (1985) Возможности метода пирохроматографии в определении углеродов флюидных включений. *Геохимия*. (12), 1779–1785.
- Миронова О.Ф., Салазкин А.Н., Наумов В.Б. (1995) Валовые и точечные методы в анализе летучих компонентов флюидных включений. *Геохимия*. (7), 974–984.
- Наумов В.Б., Наумов Г.Б. (1980) Минералообразующие флюиды и физико-химические закономерности их эволюции. *Геохимия*. (10), 1450–1480.
- Наумов В.Б., Ахманова М.В., Соболев А.В., Дамелинкур П. (1986) Применение лазерного раман-микроскопа в исследованиях газовой фазы включений в минералах. *Геохимия*. (7), 1027–1034.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2011) Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследований флюидных включений. I. Месторождения олова и вольфрама. *Геохимия*. (10), 1063–1082.



- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2011) Physicochemical parameters of the formation of hydrothermal deposits: a fluid inclusion study. I. Tin and tungsten deposits. *Geochem. Int.* **49** (10), 1002–1021.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2014) Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследований флюидных включений. II. Месторождения золота, серебра, свинца и цинка. *Геохимия.* (6), 483–506.
- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2014) Physicochemical parameters of hydrothermal mineral deposits: Evidence from fluid inclusions. II. Gold, silver, lead, and zink deposits. *Geochem. Int.* **52** (6), 433–455.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2015) Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследований флюидных включений. III. Месторождения урана. *Геохимия.* (2), 123–143.
- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2015) Physicochemical parameters of hydrothermal deposits: Evidence from fluid inclusions. III. Uranium deposits. *Geochem. Int.* **53** (2), 113–132.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2017) Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследований флюидных включений. IV. Месторождения меди и молибдена. *Геохимия.* (8), 715–729.
- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2017) Physicochemical parameters of the origin of hydrothermal mineral deposits: Evidence from fluid inclusions. IV. Copper and molybdenum deposits. *Geochem. Int.* **55** (8), 711–725.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2018) Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследований флюидных включений. V. Месторождения сурьмы, мышьяка и ртути. *Геохимия.* (9), 869–882.
- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2018) Physicochemical parameters of the origin of hydrothermal mineral deposits: Evidence from fluid inclusions. V. Antimony, arsenic, and mercury deposits. *Geochem. Int.* **56** (9), 901–914.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. (2020) Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследований флюидных включений. VI. Месторождения флюорита и барита. *Геохимия.* (12), 1186–1197.
- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. (2020) Physicochemical parameters of the origin of hydrothermal mineral deposits: Evidence from fluid inclusions. VI. Fluorite and barite deposits. *Geochem. Int.* **58** (12), 1331–1342.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2017) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов докембрийских золоторудных месторождений. *Геохимия.* (12), 1069–1087.
- Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. (2017) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids of Precambrian gold deposits. *Geochem. Int.* **55** (12), 1047–1065.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2018) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов палеозойских золоторудных месторождений. *Геохимия.* (12), 1155–1171.
- Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. (2018) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids of Paleozoic gold deposits. *Geochem. Int.* **56** (12), 1156–1171.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2020) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов мезозойских золоторудных месторождений. *Геохимия.* **65** (2), 123–144.
- Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. (2020) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids at Mesozoic gold deposits. *Geochem. Int.* **58** (2), 128–150.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. (2022) Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов кайнозойских золоторудных месторождений. *Геохимия.* **67** (8), 717–740.
- Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. (2022) Physicochemical parameters and geochemical features of fluids at Cenozoic gold deposits. *Geochem. Int.* **60** (8), 724–747.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф., Соколова Н.Т. (1990) Исследование флюидных включений с сероводородом высокой плотности. *Геохимия.* (7), 948–953.
- Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F., Sokolova N.T. (1990) Fluid inclusions containing high-density H<sub>2</sub>S. *Geochem. Int.* **28** (2), 32–37.
- Рундквист Д.В. (1997) Фактор времени при формировании гидротермальных рудных месторождений: периоды, эпохи, этапы и стадии рудообразования. *Геология рудных месторождений.* **39** (1), 11–24.
- Сорохтин О.Г., Ушаков С.А. (2002) Развитие Земли. М., Изд-во МГУ, 560 с.
- Beny C., Guilhaumou N., Touray J.-C. (1982) Native-sulphur-bearing fluid inclusions in the CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S- H<sub>2</sub>O- S system – Microthermometry and Raman microprobe (MOLE) analyses. Thermochemical interpretations. *Chem. Geol.* **37** (1/2), 113–127.
- Bodnar R.J., Lecumberri-Sanchez P., Moncada D., Steele-MacInnes P. (2014) Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. *Treatise on Geochemistry, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam*, 119–142.
- Derome D., Cathelineau M., Lhomme T., Cuney M. (2003) Fluid inclusion evidence of the differential migration of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in the McArthur River unconformity-type uranium deposit (Saskatchewan, Canada). Possible role on post-ore modifications of the host rocks. *J. Geochem. Explor.* **78–79**, 525–530.
- Dhamelincourt P., Beny J.-M., Dubessy J., Poty B. (1979) Analyse d'inclusions fluides a la microsonde MOLE a effet Raman. *Bull. Mineral.* **102** (5–6), 500–610.
- Dubessy J., Poty B., Ramboz C. (1989) Advances in COHNS fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Miner.* **1** (4), 517–534.
- Dubessy J., Guilhaumou N., Mullis J., Pagel M. (1984) Reconnaissance par microspectrometrie Raman, dans les inclusions fluides, de H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub> solides a domaine de fusion comparable. *Bull. Mineral.* **107** (2), 189–192.
- Dubessy J., Pagel M., Beny J.-M., Christensen H., Hickel B., Kosztolanyi C., Poty B. (1988) Radiolysis evidenced by H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52** (5), 1155–1167.
- Eglinger A., Ferraina C., Tarantola A., Andre-Mayer A.-S., Vanderhaeghe O., Boiron M.-C., Dubessy J., Richard A., Brouand M. (2014) Hypersaline fluids generated by high-grade metamorphism of evaporites: fluid inclusion study of uranium

- occurrences in the Western Zambian Copperbelt. *Contrib. Miner. Petrol.* **167**, 1–28.
- Fu M., Kwak T.A.P., Mernagh T.P. (1993) Fluid inclusion studies of zoning in the Dachang tin-polymetallic ore field, People's Republic of China. *Econ. Geol.* **88** (2), 283–300.
- Guilhaumou N. (1982) Accurate analysis of fluid inclusions by laser molecular microprobe (MOLE) and by microthermometry. *Travaux Lab. Geol., Ecole Normale Supérieure.* **14**, 1–68.
- Konnerup-Madsen J., Dubessy J., Rose-Hansen J. (1985) Combined Raman microprobe spectrometry and microthermometry of fluid inclusions in minerals from igneous rocks of the Cardar province (south Greenland). *Lithos.* **18** (4), 271–280.
- Lyons T.W., Reinhard C.T., Planavsky N.J. (2014) The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature.* **506**, 307–315.
- Norman D.I., Landis G.P., Sawkins F.J. (1976) H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> detected in fluid inclusions. *Geol. Soc. Amer., Abstr.* **8** (6), 1032.
- Prokofiev V. Yu., Naumov V.B. (2020) Physicochemical parameters and geochemical features of ore-forming fluids for orogenic gold deposits throughout geological time. *Minerals.* **10** (1), 1–38.
- Rosasco G.J., Roedder E. (1976) Application of a new laser-excited Raman spectrometer to nondestructive analysis of sulfate in individual phases in fluid inclusions in minerals. *25th Int. Geol. Cong. Abstrs.* **3**, Canberra, 812–813.
- Rosasco G.J., Roedder E., Simmons J.H. (1976) Laser-excited Raman spectroscopy for nondestructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. *Science.* **190** (4214), 557–560.
- Shaparenko E., Gibsher N., Tomilenko A., Sazonov A., Bul'bak T., Ryabukha M., Khomenko M., Silyanov S., Nekrasova N., Petrova M. (2021) Ore-bearing fluids of the Blagodatnoye gold deposit (Yenisei Ridge, Russia): Results of fluid inclusion and isotopic analyses. *Minerals.* **11**, 1090.
- Shaparenko E., Gibsher N., Khomenko M., Tomilenko A., Sazonov A., Bul'bak T., Silyanov S., Petrova M., Ryabukha M. (2023) Parameters for the formation of the Dobroe gold deposit (Yenisei Ridge, Russia): Evidence from fluid inclusions and S-C isotopes. *Minerals.* **13**, 11.
- Takenouchi S. (1991) Fluid inclusion gas composition of some mineral deposits and a geothermal area. *J. Geochem. Explor.* **42**, 107–132.

## GAS COMPOSITION OF THE FLUIDS FORMED ORE DEPOSITS AT DIFFERENT GEOLOGICAL PERIODS (FROM THE ARCHEAN TO THE CENOZOIC)

© 2024 O. F. Mironova<sup>a</sup>, V. B. Naumov<sup>a, \*</sup>, V. Yu. Prokofiev<sup>b, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,  
Russian Academy of Sciences, Russia 119091, Moscow, ul. Kosygina, 19

<sup>b</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Russia 119017, Moscow, Staromonetny per., 35  
e-mail: \*naumov@geokhi.ru; \*\*vpr@igem.ru

Received November 12, 2024; revised May 21, 2024; accepted May 28, 2024

An original database compiled by the authors on volatile components of mineral-hosted fluid inclusions currently includes 12 470 analyses from 480 publications and was used to calculate the average gas phase composition of fluids that formed hydrothermal deposits throughout the Earth's geological evolution, from the Archean to Cenozoic. The paper reviews the methods used in the study, their potential errors, and limitations. Characteristics of the gas composition of fluids are traced for more than 300 ore deposits of Au, Sn, W, Cu, Pb, Zn, Sb, Mo, and U. The dominant volatile component of natural mineralizing fluids in the Earth's crust is carbon dioxide, regardless of the geologic age. The fluids contain subordinate amounts of reduced carbon species (methane) and nitrogen, as well as minor amounts of hydrogen sulfide and some other gases. The Cenozoic fluids commonly contain more nitrogen than methane. These relations are occasionally also found in the Precambrian fluids. The CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ratio as an indicator of the redox state of the system notably increased over the Earth's geological history.

**Keywords:** fluid inclusions, volatile components, ore deposits, methods of gas phase analysis, geological age