

УДК 553.65 : 553.262.4 : 539.183.2

ГАЛИМОВ Э. М.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Методы изотопной геологии давно и успешно используются для изучения проблем гидротермального рудообразования. Вместе с тем изотопные данные часто рассматриваются в отрыве от других физико-химических, минералогических и геологических характеристик, обсуждаются без учета тех условий и ограничений, в пределах которых остаются справедливыми используемые в химии изотопов количественные оценки. В этой работе мы хотели показать, что существует некоторая методологическая основа, в рамках которой изотопно-геохимическое изучение гидротермальных систем может быть наиболее эффективным. При этом требуется определенная совокупность и последовательность изотопных и химико-минералогических исследований, обеспечивающих в целом системный подход к изучению объекта.

### ПРИНЦИП СОПРЯЖЕННОСТИ ИЗОТОПНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Как известно, фракционирование изотопов в природных процессах связано главным образом с двумя типами изотопных эффектов—термодинамическим и кинетическим. Первый отражает различие внутренних энергий изотопных форм соединений и характеризует разделение изотопов в равновесных системах. Второй отражает различие скоростей реакций (или физических процессов, таких, как диффузия), в которых участвуют изотопные формы соединения, и характеризует неустойчившиеся процессы. Если известна величина приведенного отношения статсумм изотопных форм для данного соединения ( $\beta$ -фактор), то термодинамический изотопный эффект, т. е. разделение изотопов между любой парой соединений ( $\Delta_{12} = \delta_1 - \delta_2$ ), находящихся в изотопном равновесии, можно вычислить, взяв просто отношение  $\beta$ -факторов этих соединений: ( $\Delta_{12} = (1 - \beta_1/\beta_2) \cdot 10^3\%$ ). Величина  $\beta$ -фактора для соединения в данном фазовом состоянии зависит только от температуры и может быть рассчитана на основе методов квантовой статистики [16, 17, 49] или приближенных методов [4]. В отличие от термодинамических изотопных эффектов кинетические изотопные эффекты не поддаются точному расчету, по крайней мере при современном состоянии теории [34]. Кроме того, оценка кинетических изотопных эффектов требует знания конкретного механизма реакций. Поэтому в общем случае изотопные данные могут быть эффективно использованы для количественного описания равновесных природных систем.

В условиях относительно низких температур преобладают кинетические изотопные эффекты, хотя существуют важные природные системы, достигающие изотопного равновесия при температурах земной поверхности, например  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  по кислороду или  $\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^-$  — по углероду. Кажется парадоксальным, но к таковым следует отнести и биологические системы. Распределение изотопов в биомолекулах приобретает черты равновесного распределения благодаря существованию ферментативного катализа [5].

С повышением температуры возникают условия для изотопного обмена и достижения изотопного равновесия без участия катализаторов вследствие общего увеличения скоростей химических реакций. В этом случае изотопные равновесия предваряются равновесиями элементарными

ми. Поэтому если в биосфере термодинамически упорядоченное распределение изотопов имеет место на фоне в целом неравновесного распределения химических элементов, то в термальных обстановках изотопное равновесие тесно связано с равновесием элементарным (минеральным). Сопряженность изотопного и минерального равновесия представляется той главной чертой, которая предопределяет особенности применения изотопных методов при изучении гидротермальных процессов.

Это обстоятельство не сразу было ясно осознано. Лишь в начале 70-х годов, с появлением работ Х. Сакаи [43], Х. Омото [35] и др., соответствующие подходы были внесены в геохимию. Но и позже сущность нового подхода не всегда определялась и оценивалась точно. Любопытно, что сами Р. Рай и Х. Омото писали по поводу упомянутых ранних работ, что «ценность этих работ заключается в обнаружении эффекта существенного изотопного фракционирования между различными компонентами гидротермальных растворов, особенно если они содержат серу в различных формах (окисленной и восстановленной)...» [9, с. 183]. Но в действительности эффекты изотопного фракционирования между разными формами данного элемента, включая компоненты гидротермальных растворов, были известны давно, так же как и зависимость изотопного состава сульфидов от преобладания восстановленного или окисленного компонента в растворе, на которую опирался в своих расчетах Х. Сакаи. Эта зависимость вытекает из простых соображений изотопного баланса. Главная ценность работ Сакаи и Омото состояла не в раскрытии каких-то новых сторон химии изотопов, а в том, что они сделали прозрачной присущую гидротермальным системам связь между изотопными и минеральными равновесиями и позволили увязать изотопные подходы с привычными петрологическими методами изучения рудного процесса.

Из уравнения изотопного баланса следует, что изотопный состав любого соединения ( $\delta_i$ ), находящегося в состоянии равновесия изотопного обмена с другими соединениями этого элемента, определяется изотопным составом элемента в системе в целом ( $\delta_0$ ), величинами изотопных эффектов  $\Delta_{i, i+1}$  и количественным распределением элемента в его разных химических формах ( $c_i$ ):

$$\delta_i = \delta_0 + c_{i+1} \Delta_{i, i+1} + \dots + c_n \Delta_{i, n}.$$

Соотношение химических форм данного элемента в растворе зависит от рН, фугитивности кислорода ( $f_{O_2}$ ), общего давления ( $P$ ), температуры ( $T$ ), солевого состава раствора и т. п. Отсюда появляется возможность при заданной величине  $\delta_0$  и известных значениях  $\Delta$  связать изотопный состав изучаемого соединения с параметрами, характеризующими физико-химическую обстановку. Например, можно построить диаграмму зависимости изотопного состава элемента в координатах рН,  $f_{O_2}$ , фиксируя подходящим образом (исходя из конкретных условий месторождения) другие параметры, как это было сделано в работах Х. Сакаи [43] и Х. Омото [35].

Следует отметить, что использование подобных диаграмм создало у некоторых исследователей впечатление, что изотопные эффекты непосредственно зависят от рН, Eh и т. д. Подобные утверждения встречаются даже в специальной литературе. Это неправильно. Связь эта непрямая. Она является следствием наложения на равновесную систему условия изотопного баланса и справедлива только для равновесных и закрытых систем. Вот почему доказательство равновесия является непременным элементом изотопно-геохимического метода изучения гидротермальных систем.

При этом условии обеспечивается логическая и фактическая основа системного подхода, т. е. рассмотрение объекта как целостного развивающегося и состоящего из взаимозависимых элементов. Практически это требует определенной последовательности изотопных и минералогических исследований.

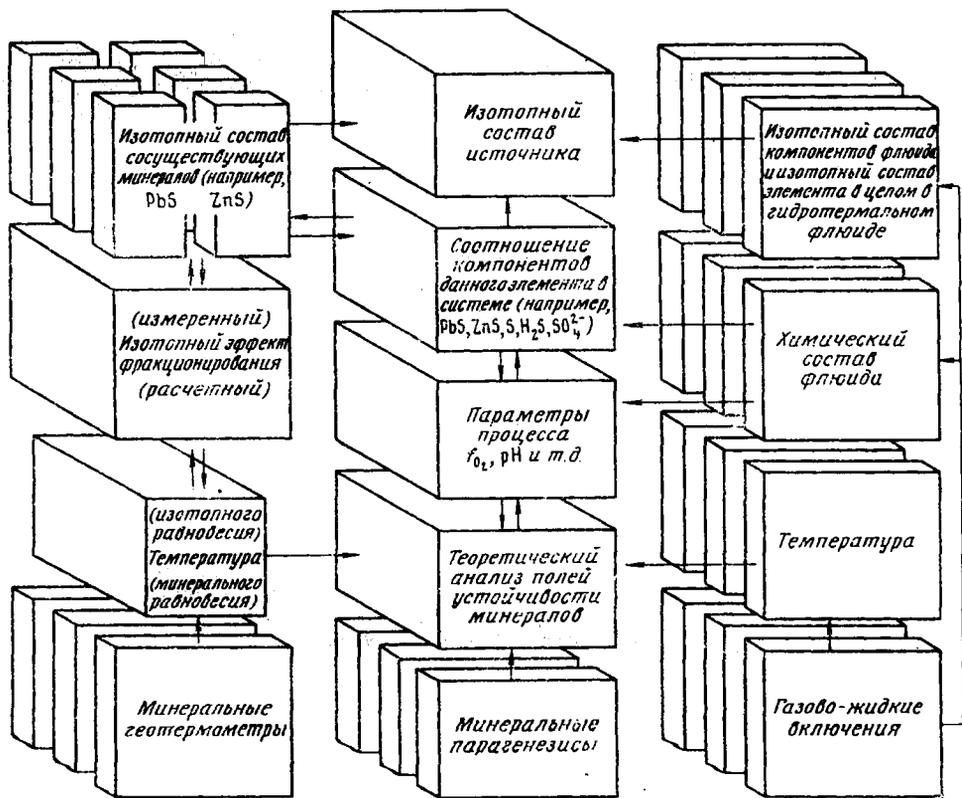


Рис. 1. Общая схема изотопно-геохимического исследования гидротермального процесса. Каждый блок обозначает исследуемый объект или определяемый параметр. Дискретность в глубину указывает на необходимость анализа по стадиям и зонам. Стрелки отображают направление потока информации. Встречные стрелки указывают на возможность оценки соответствующего параметра независимыми способами. В совокупности реализация этой схемы дает возможность оценить источник рудного вещества, физико-химические параметры гидротермального процесса, динамику его развития в пространстве и времени

На рис. 1 сделана попытка изобразить взаимосвязь измеряемых и расчетных параметров, которые должны быть установлены в ходе изотопного и минералогического анализа. Исследование процесса, развивавшегося во времени и пространстве, требует прежде всего выявления стадийности и зональности минералогенеза на изучаемом месторождении, установления парагенетических ассоциаций минералов, характеризующих отдельные этапы гидротермального процесса. На рис. 1 это изображено в виде ряда последовательных (в глубину) планов блок-схемы, отвечающих отдельным этапам. Далее изучается изотопный состав минералов каждой стадии. Определяются коэффициенты фракционирования и по известным экспериментальным или теоретическим температурным зависимостям для соответствующих минеральных пар определяется температура процесса. Полученные значения температуры следует сравнить с показаниями независимых минеральных геотермометров. Совпадение оценок служит указанием на существование изотопного и минерального равновесия, что, как указывалось, лежит в основе всего анализа. Для того чтобы перейти к оценке источника вещества, необходимо определить соотношение компонентов системы, включающих данный элемент. Это можно сделать, если знать физико-химические параметры среды. Последние могут быть установлены на основе теоретического анализа, учитывающего наблюдаемые минеральные парагенезисы и состав газово-жидких включений. Изучение газово-жидких включений является неперменной частью изотопно-геохимического анализа. Сопоставляя таким образом минеральные парагенезисы

сы, характерные для данного месторождения, с распределением изотопов в минералах и флюидах, можно в принципе восстановить динамику геохимического процесса в пространстве и времени, оценить источник рудного вещества и происхождение гидротермальных растворов, определить физико-химические условия формирования месторождений.

Указанный план по-разному реализуется для разных элементов ввиду особенностей их геохимии, но существо подхода остается одинаковым.

### ИЗОТОПЫ СЕРЫ

Изотопно-геохимический анализ серы полностью отвечает представленной схеме.

Изотопия серы, в комплексе с соединениями которой, как полагают, происходит перенос многих рудных элементов, эффективна при изучении источников рудного вещества. Имеется большое число специальных работ, посвященных изучению  $\delta^{34}\text{S}$  применительно к исследованию свинцово-цинковых, золото-серебряных, сурьмяных, колчеданных месторождений жильного стратиформного скарнового типа и др. Характерные примеры можно найти в работах [15, 19, 20, 23, 39, 41, 44].

Равновесие изотопного обмена серы достигается сравнительно быстро при  $T > 200^\circ\text{C}$  [7]. Подходящей парой является галенит—сфалерит [40]. Реже достигается изотопное равновесие серы в ассоциациях с участием пирита, тетраэдрита. Температурная зависимость разделения изотопов серы между галенитом и сфалеритом описывается эмпирическим уравнением  $\Delta^{34}\text{S}_{\text{сфалерит-галенит}} = 0,7 (10^6 T^{-2})$  [25]. Этот изотопный геотермометр позволяет определить температуру с точностью  $\pm 40^\circ$ .

Сведения о суммарном содержании ( $m_{\text{ZS}}$ ) и общем изотопном составе элемента ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZS}}$ ) в рудообразующем флюиде необходимы для построения диаграмм, связывающих изотопный состав минералов с физико-химическими параметрами среды, которые в случае серы легко получить, изучая газовой-жидкие включения.

Зная температурный диапазон изучаемого гидротермального процесса, изотопный состав равновесных минералов, изотопный состав и концентрацию суммарной серы, можно построить упомянутые зависимости  $\delta^{34}\text{S} = f(p\text{H}, f_{\text{O}_2})$  для разных температур и диаграммы полей устойчивости типоморфных минералов в тех же координатах. Если имеется некоторый тренд в изотопном составе серы рудных или нерудных минералов, то, опираясь на указанные построения, можно, как правило, ответить на вопрос, является ли этот тренд результатом изменения температуры процесса, смены физико-химической обстановки или появления дополнительных источников серы, в частности результатом замещения серы из вмещающих пород. Следует подчеркнуть, что без вышеприведенного анализа, ориентируясь только на наблюдаемые значения  $\delta^{34}\text{S}$  минералов, вопрос об источнике рудной серы решать нельзя.

В прошлом было опубликовано немало работ, в которых вопрос решался упрощенно. Если изотопный состав сульфидной серы отвечал метеоритному, тогда считалось, что она имеет мантийное происхождение. Обогащенность сульфидов изотопом  $^{34}\text{S}$  рассматривалась как признак ассимиляции сульфатной осадочной серы, а обедненность — как признак вовлечения в процесс биогенных сульфидов. Теперь необходимость учитывать и использовать процессы изотопного фракционирования общепризнана. Однако существо их не всегда правильно понимается. Недавно была опубликована статья видного американского специалиста по геологии рудных месторождений Дж. Риджа, касающаяся применения изотопных методов в геохимии. Он пишет: «... использование изотопов  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$  в геологии основано на некотором различии в скоростях окисления ( $^{34}\text{S}$  больше) и восстановлении ( $^{32}\text{S}$  больше)...» [11, с. 16]. К сожалению, это неправильно. Скорость любой химической реакции выше с участием легкого изотопа  $^{32}\text{S}$ . Поэтому продукты необратимого окисления серы, вопреки утверждению цитиру-

емого автора, будут обогащены легким изотопом. То обстоятельство, что в природе окисленные формы серы обычно обогащены изотопом  $^{34}\text{S}$  по сравнению с восстановленными, связано с тем, что  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  имеют более высокие значения  $\beta$ -факторов, чем  $\text{H}_2\text{S}$  и сульфиды. Распределение изотопов, отвечающее соотношению  $\beta$ -факторов, реализуется в состоянии изотопного равновесия и не зависит от того, какие химические реакции к нему привели. Поэтому еще раз подчеркнем, что изучение изотопных равновесий, сопряженных с минеральными равновесиями, составляет главное содержание изотопных методов анализа гидротермальных систем.

Разумеется, рассмотрение систем, не находящихся в равновесии, подчас даже сам факт выявления изотопных неравновесий в конкретных ситуациях, также позволяет сделать полезные геохимические выводы. Однако они всегда носят качественный характер. Ценность их, несомненно, уступает количественному параметрическому анализу, основанному на использовании аппарата изотопной термодинамики, что возможно в случае доказанного равновесия изотопно-обменных систем.

Следует также иметь в виду и другую сторону вопроса — возможность сохранения равновесных по отношению к изучаемому процессу соотношений в ходе последующих геологических событий. Т. Касадевол и Р. Рай [21] показали на примере изучения кварц-гюбнеритовой жилы месторождения Тангстен-Куин, что наложенный метаморфизм при температуре  $550^\circ\text{C}$  не приводит к изменению изотопных отношений серы в парах сфалерит — галенит, пирит — галенит, которые сохранили  $\delta^{34}\text{S}$ , отвечающие температуре гидротермального рудообразующего процесса ( $240\text{--}320^\circ\text{C}$ ), в то время как соотношение изотопов кислорода в паре кварц—серцит отвечало температуре метаморфизма. Вообще изотопное распределение серы, очевидно, сохраняется при наложенных процессах метаморфизма по крайней мере вплоть до амфиболитовой стадии [36].

#### ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

Если изотопия серы позволяет получить важную информацию об источниках рудного вещества, то изотопный анализ водорода и кислорода дает уникальную возможность оценить происхождение воды. Однако необходимо иметь в виду, что из схемы взаимосвязей расчетных и измеряемых параметров при изотопно-геохимическом анализе кислорода и водорода выпадает один блок, что вызывает определенную трудность в оценке источника воды. Для того чтобы конкретизировать характер этой трудности, остановимся несколько более подробно на изотопии этих элементов.

Фракционирование изотопов водорода и кислорода в гидротермальном процессе совершается на фоне сложившегося в ходе геологической истории распределения изотопного состава воды и пород.

Океаническая вода, усредненный образец которой принят в качестве опорного изотопного стандарта (SMOW), имеет изотопный состав, варьирующий для основной массы в пределах  $\delta\text{D} = 0 \pm 4\text{‰}$  и  $\delta^{18}\text{O} = 0 \pm 0,5\text{‰}$  [13].

Метеорные воды и генетически связанные с ними речные и озерные воды вследствие фракционирования изотопов при испарении и последовательной конденсации обеднены тяжелыми изотопами D и  $^{18}\text{O}$ . Чем выше географическая широта и альтитуа местности, тем ниже содержание тяжелых изотопов в воде. Между изотопным составом водорода и кислорода существует достаточно сильная зависимость, выражаемая уравнением:  $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$  [24]. Чаще всего изотопный состав метеорных вод варьирует в диапазоне  $\delta\text{D}$  от  $-20$  до  $-150\text{‰}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  от  $-4$  до  $-20\text{‰}$ .

Изотопный состав кислорода пород, по обобщенным данным многих исследователей, характеризуется следующими значениями: средняя осадочная порода (глины и песчаники— $67\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +15,6\text{‰}$ , карбонаты— $28\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +25\text{‰}$ , кремнистые породы— $5\%$ ,  $\delta^{18}\text{O} = 27\text{‰}$ ) имеет

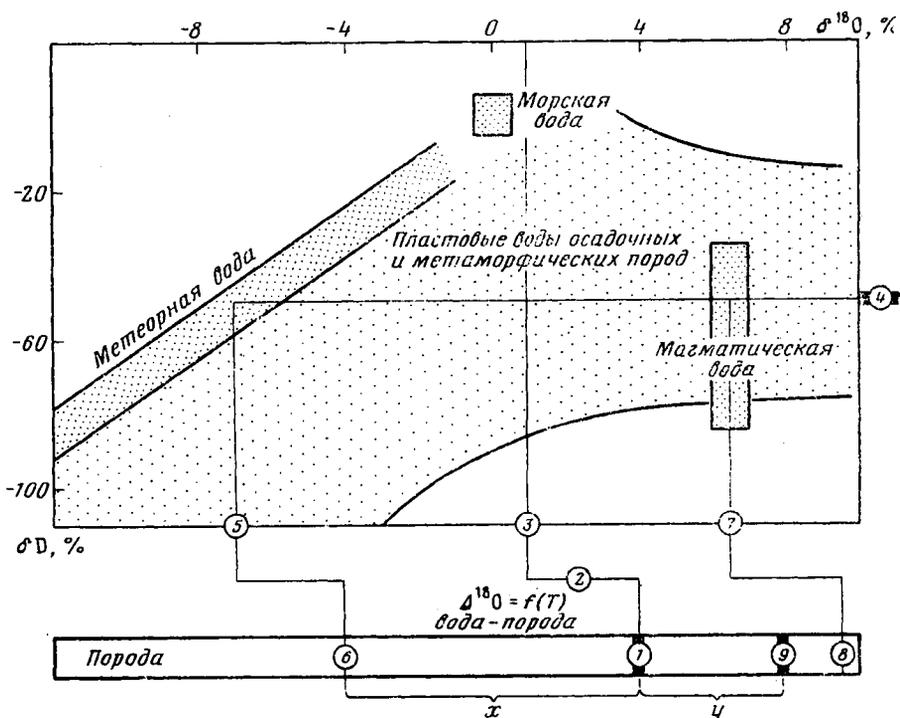


Рис. 2. Схема исследования природы воды гидротермального раствора. Крапом выделены области значений  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta\text{D}$ , характерные для основных типов природных вод. 1 — измеренный изотопный состав кислорода гидротермального минерала; 2 — изотопное смещение  $\Delta^{18}\text{O}$  в равновесной системе минерал — вода при температуре гидротермального процесса; 3 — вычисленный изотопный состав кислорода термальной воды; 4 — изотопный состав водорода термальной воды, оцененный по величине  $\delta\text{D}$  в газовой-жидком включении; 5 — изотопный состав кислорода метеорной воды при условии, что вода гидротермального раствора с данной величиной  $\delta\text{D}$  имеет метеорное происхождение; 6 — изотопный состав кислорода, которым бы обладал гидротермальный минерал, если бы он находился в равновесии с бесконечно большим объемом резервуара метеорной воды  $R_{\text{вода/порода}} \rightarrow \infty$ ; 7 — то же, что 5, но по отношению к магматической воде; 8 — то же, что 6, но по отношению к магматической воде; 9 — изотопный состав минерала в исходной, гидротермально неизменной породе

$\delta^{18}\text{O} = +18,8\text{‰}$ ; метаморфические породы (кристаллические сланцы и гнейсы —  $96\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +12,2\text{‰}$ , мраморы —  $4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +15\text{‰}$ ) —  $\delta^{18}\text{O} = +12,3\text{‰}$ ; граниты и гранодиориты имеют в среднем  $\delta^{18}\text{O} = +9,0\text{‰}$ , базальты —  $\delta^{18}\text{O} = +6,0\text{‰}$ , ультраосновные породы —  $\delta^{18}\text{O} = +5,5\text{‰}$ .

Магматическая вода, оценки изотопного состава которой делаются по результатам анализа гидроксилсодержащих магматических минералов, прежде всего флогопитов из кимберлитов и ультраосновных нодулей в них, имеет  $\delta\text{D}$  в диапазоне от  $-40$  до  $-80\text{‰}$ , а  $\delta^{18}\text{O}$  приблизительно  $+6\text{‰}$ . Широкий диапазон вариаций  $\delta\text{D}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  характерен для пластовых вод осадочных и метаморфических пород.

Изучая изменения изотопного состава воды и пород, произошедшие в результате изотопного обмена между ними при повышенных температурах, можно определить источники воды и оценить отношение взаимодействовавших масс воды и пород в гидротермальных процессах.

На рис. 2 представлен вариант известной диаграммы  $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$  природных вод. Изотопный состав воды гидротермального флюида определить нетрудно. Величину  $\delta\text{D}$  флюида (линия 4 на рис. 2) можно установить, изучив газовой-жидкие включения или гидроксилсодержащие минералы. В последнем случае используются кривые фракционирования в системе вода — гидратированный минерал [45]. Иногда удобно воспользоваться парами, характеризующимися слабой температурной зависимостью. Например, фракционирование изотопов водорода между водой и роговой обманкой (паргаситом) в широком интервале тем-

ператур от 350 до 850° С не зависит от температуры:  $\Delta D_{\text{роговая обманка-вода}} = -23,1 \pm 2,5\%$  [29]. Изотопный состав кислорода воды можно установить при помощи температурной зависимости фракционирования изотопов для какой-либо пары минерал — вода (например,  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{кварц-вода}} = 4,1 (10^6 T^{-2}) - 3,70$  [18]). Предварительно, разумеется, следует установить температуру процесса и получить доказательство равновесности процесса, сравнивая между собой показания изотопных и минеральных геотермометров в соответствии с общей схемой метода (рис. 1).

При выборе объектов анализа необходимо исключить возможность вторичных изменений. Изотопный состав кислорода достаточно чувствителен к ним. Инертность по отношению к изотопному обмену возрастает в ряду: полевой шпат, пироксен, биотит, магнетит, кварц [30]. Изотопный состав кислорода гидротермальных минералов может сохраняться и при наложенных процессах метаморфизма, если последний был относительно сухим, а зона оруденения слабопроницаема, например представлена массивной гидротермальной жилой [21]. Гранаты в гидротермальных обстановках часто не находятся в изотопном равновесии по кислороду с другими минералами [14]. Переуравновешивание быстрее достигается в мелкозернистых породах, чем в крупнокристаллических разностях. Обмен изотопов водорода между гидроксилсодержащими минералами и водой происходит быстрее, чем обмен изотопов кислорода [38]. Изучение скоростей изотопного обмена водорода показало, что зерно роговой обманки размером 1 мм обменивает водород в течение  $10^6$  лет при  $T = 180 - 220^\circ \text{C}$  и  $10^5$  лет при  $T = 220 - 280^\circ \text{C}$ . Лишь при быстром охлаждении пород амфиболиты могут сохранить изотопный состав, отвечающий первичной (магматической) воде [28].

Пересечение линий 3 и 4 (рис. 2) дает изотопный состав воды гидротермального флюида, однако это не означает еще идентификации источника воды. Как раз здесь возникает специфичная для водород-кислород-изотопного анализа трудность. Дело в том, что для определения изотопного состава источника, как это следует из схемы на рис. 1, необходимо знать количественное соотношение обменивающихся компонентов. Для серы, например, это легко сделать исходя из физико-химических диаграмм состояния и по данным анализа газово-жидких включений. Однако для системы вода — порода нет независимых способов оценки количества воды и породы, обменивавшихся изотопами кислорода и водорода. Поэтому оценка изотопного состава исходной воды всегда содержит, и это следует подчеркнуть, принципиальную неопределенность.

Вопрос об источнике воды гидротермального флюида можно решить в конечном счете, опираясь на дополнительные закономерности. Величина  $\delta D$  воды гидротермального флюида обычно близка к  $\delta D$  исходной воды, так как содержание водорода в самих породах незначительно. Однако в случае, если количество воды было невелико по сравнению с массой измененных пород, может иметь место заметное смещение величины  $\delta D$  [8]. Причиной изменения величины  $\delta D$  может стать также фракционирование в результате частичного испарения воды. Тем не менее в первом приближении можно отождествить изотопный состав водорода гидротермального флюида с изотопным составом исходной воды.

Гораздо бóльшая неопределенность существует в отношении изотопного состава кислорода, хотя и здесь границы вариаций имеют некоторые естественные ограничения. При величинах  $\delta D$ , близких к нулю, диапазон возможных значений  $\delta^{18}\text{O}$  исходной воды, как видно из рис. 2, становится узким. Наиболее вероятно морское происхождение воды. Если  $\delta D < -85\%$ , то можно считать, что преобладающую роль в формировании гидротерм играли метеорные воды. Однако в интервале значений  $-80 < \delta D < -20\%$  перекрываются области распространенности изотопного состава метеорных вод, магматических вод и пластовых вод осадочных и метаморфических пород.

Выявить более точно источник воды можно, учитывая, что изотопный состав метеорных вод зависит от географической широты и альтитуды. Поэтому сопоставляя наблюдаемый изотопный состав гидротермального флюида с изотопным составом местных вод, можно в некоторых случаях оценить относительный вклад метеорных, морских и магматических вод, как это было сделано, например, в работе К. Хаттори и Х. Сакаи [30] для месторождения Куроко.

Важное значение имеет также то обстоятельство, что только такие источники, как метеорная вода и морская вода, способны обеспечить питание достаточно мощных гидротермальных потоков. Резервуар пластовых и магматических вод ограничен. Поэтому если расчет указывает на высокие отношения объема воды к объему породы ( $R$ ), например  $R > 0,5$ , можно утверждать, что преобладающую роль в гидротермальном процессе играли воды, обладающие большим резервуаром (метеорные, морские). Оценку  $R$  можно произвести, сделав предварительное предположение о вероятном источнике воды. Например, приняв гипотезу о метеорном происхождении исходной воды, можно получить на пересечении линии  $\delta D$  гидротермального флюида (рис. 2, 4) и линии метеорной воды величину  $\delta^{18}O$  метеорной воды (рис. 2, 5) и определить затем величину  $\delta^{18}O$  равновесной с ней породы или минерала (рис. 2, 6) при условии бесконечно большого резервуара воды ( $R_{\text{вода/порода}} \rightarrow \infty$ ). Далее необходимо оценить величину  $\delta^{18}O$  неизменной разновидности (рис. 2, 9) соответствующей породы (минерала). Это легко сделать исходя из данных общей геохимии изотопов кислорода или путем измерения  $\delta^{18}O$  гидротермально неизменных аналогов. Тогда, как показано на рис. 2, соотношение масс воды и породы (в пересчете на кислород) можно оценить из соотношения  $R_{\text{вода/порода}} = y/x$ .

Оказалось, что соотношение вода/порода для многих гидротермальных месторождений значительно превышает единицу [47]. Следовательно, в их образовании принимали преобладающее участие метеорные воды. Речь идет при этом иногда об огромных объемах пород, слагающих, например, крупные массивы гранитоидов [23, 33, 37, 48]. Это позволило Г. Тейлору и вслед за ним другим исследователям сформулировать представление о крупномасштабной внутрикоровой циркуляции метеорной воды. В соответствии с этим представлением в зоне повышенных тепловых потоков, возникающих в результате внедрения магматической интрузии или других причин, возбуждается восходящее движение термальных вод, которое компенсируется нисходящим по периферии потоком инфильтрующихся поверхностных вод, что приводит в конечном счете к образованию замкнутой конвективной системы или конвективных ячеек [46—48]. Доказательство глубокой циркуляции метеорных вод и участия их в формировании многих гидротермальных месторождений имеет в целом важное геохимическое значение, но в каждом конкретном случае вывод о природе воды зависит от справедливости упомянутых выше допущений и должен делаться с необходимым учетом ограничений метода.

Нельзя не отметить, что основанные на результатах применения изотопных методов представления о роли метеорных вод вносят новые акценты и в понимание процесса рудообразования. Например, при огромных массах циркулирующей воды концентрация рудных элементов в гидротермальных растворах в принципе может быть низка. Поэтому необязательно породы интрузии или вмещающие породы, через которые циркулируют воды, должны были изначально содержать рудный элемент в повышенной концентрации.

Расчет запаса тепла, которым обладает охлаждающийся магматический плутон, показывает, что его часто недостаточно для поддержания циркуляции и нагревания огромных масс фильтрующихся поверхностных вод [47]. Отсюда следует, что источник тепла не ограничен теплосодержанием самой интрузии, и значит гидротермальная система не замкнута в отношении дополнительных эндогенных источников тепла и, возможно, вещества.

Изотопы углерода позволяют выявить источник  $\text{CO}_2$ —важной составляющей гидротермального флюида и оценить роль органического углерода в гидротермальном процессе.

Однако применение изотопов углерода к изучению гидротермальных обстановок осложнено тем обстоятельством, что система соединений углерода в целом в температурном диапазоне гидротермального процесса не находится в равновесии. Поэтому принцип изотопно-минеральных равновесий, значение которого мы постоянно подчеркивали выше, плохо реализуется в этом случае.

В ранних работах были попытки использовать фракционирование изотопов углерода в системе  $\text{CO}_2$ — $\text{CH}_4$  в качестве геотермометра. Однако в ряде работ последнего времени было показано, что изотопный обмен углерода в этой системе имеет низкую скорость, по крайней мере до  $500^\circ\text{C}$  [27, 32, 42]. Поэтому достижение изотопного равновесия углерода между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  в условиях гидротермального процесса проблематично. При температурах свыше  $350^\circ\text{C}$ , как показали И. Хёфс и М. Фрей [31], по-видимому, начинается изотопный обмен между углеродистым веществом и сосуществующими карбонатами. Но равновесие в системе графит—кальцит достигается лишь при температурах  $600$ — $750^\circ\text{C}$  [50]. Вообще изотопное равновесие в углеродистых системах достигается, очевидно, лишь при достаточно высоких температурах (за исключением равновесия карбонат—углекислота в отсутствие восстановленных форм углерода). Однако в равновесиях углерода существенную роль могут играть факторы катализа. Этот вопрос требует специального изучения.

Легко устанавливающееся изотопное равновесие в системе карбонат—углекислота может быть использовано для качественной оценки источника углерода. Измерения  $\delta^{13}\text{C}$  обычно сочетают с анализом  $\delta^{18}\text{O}$ . Используя фракционирование изотопов кислорода в подходящей минеральной паре (например, кварц—кальцит), определяют равновесную температуру. Затем исходя из равновесия изотопного обмена при данной температуре между углеродом минерала и  $\text{CO}_2$  флюида определяют изотопный состав углекислоты. Углекислота, образовавшаяся в процессе термометаморфизма и гидролиза осадочных карбонатов, обеднена изотопом  $^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C} \approx 0 \pm 2\text{‰}$ ). Обогащенность легким изотопом свидетельствует об участии органического углерода. Глубинная углекислота имеет  $\delta^{13}\text{C}$  около  $-5 \div -7\text{‰}$  [3]. Однако величины, подобные последним, могут возникнуть и в результате смешения в определенной пропорции углекислоты из карбонатного и органического источника. Иногда наблюдаются необычно высокие величины  $\delta^{13}\text{C}$  в кальцитах ( $+10 \div +15\text{‰}$ ). Это может быть результатом быстрой дегазации раствора и удаления вследствие кинетического изотопного эффекта изотопно-легкой углекислоты. Подобная ситуация имеет место при отложении травертинов. Вероятно, изотопно-тяжелая углекислота (наблюдаемая иногда во включениях) может образовываться и в результате изотопного уравнивания с восстановленными формами углерода, когда последние количественно преобладают.

Исследования гидротермальных месторождений ртути, урана, золота и др. показали, что кальциты рудных стадий, как правило, обогащены легким изотопом [1, 2, 6] в пределах  $-5 \div -12\text{‰}$ . Подобные величины  $\delta^{13}\text{C}$  характерны для углекислоты грунтовых вод, формирующейся частично за счет углерода органического происхождения и частично путем выщелачивания осадочных карбонатов. Иногда величины  $\delta^{13}\text{C}$  понижаются до значений  $-17\text{‰}$  [14], указывая на преобладание органического углерода в качестве источника углекислоты гидротермального флюида.

Следует подчеркнуть, что участие органического вещества в рудообразовании является не случайным обстоятельством, обусловленным

локальными причинами. Это явление такого же масштаба и представляющее такую же геологическую неизбежность, как и внутрикоровая циркуляция метеорных вод, о которой шла речь выше. В зоне повышенных температур происходит замыкание окислительно-восстановительного цикла углерода в земной коре. Действительно, на поверхности Земли благодаря фотосинтезу происходит восстановление  $\text{CO}_2$  и образование биогенных органических соединений. Одновременно выделяется эквивалентное количество кислорода. Этот процесс предопределяет окислительный итог геохимических процессов, протекающих в экзосфере. Существует приблизительный баланс между количеством восстановленного углерода, погребенного в осадочной оболочке, и количеством кислорода, связанного в сульфатах, окисном железе и находящегося в атмосфере [12]. В зоне повышенных температур происходит восстановление окисного железа и сульфатов, а эквивалентное количество органического углерода переходит в  $\text{CO}_2$ . Элиминирование углерода отчетливо проявляется в уменьшении его концентрации с увеличением степени метаморфизма пород [10]. Таким образом, при повышенных температурах углерод выступает в качестве восстановителя. Процесс этот имеет глобальные масштабы и предопределяет соответствующую роль органического углерода в процессах рудообразования.

В зону гидротермального рудообразования восстановленные соединения углерода поступают, по-видимому, главным образом в составе вод, которые на нисходящей ветви своей циркуляции, при движении сквозь осадочные породы, захватывают углеводороды, органические кислоты, гуминовые вещества.

Участие органического углерода способно заметно изменить всю геохимию гидротермального процесса. Органический углерод не только обуславливает высокий восстановительный потенциал в среде. Химическое превращение форм углерода может обеспечить сопряженное протекание реакций, термодинамически запрещенных для данной минеральной системы, т. е. существенно изменить обычную конфигурацию полей устойчивости минералов. Склонность углерода к реакциям диспропорционирования может обусловить своеобразное сочетание высоковосстановленных и высокоокисленных форм минералов. Кроме того, органические соединения углерода могут выступать в качестве специфических катализаторов, способствующих установлению некоторых выделенных равновесий, тем самым обуславливая появление необычных парагенезисов. Органические структуры могут также образовывать комплексные соединения с рудными элементами. Потому, если по изотопному составу углерода  $\text{CO}_2$  в конкретном случае выявлено участие органического вещества, в геохимический анализ процесса, в частности термодинамический анализ, должны быть внесены коррективы, учитывающие этот фактор.

Участие органического вещества является не только осложняющим обстоятельством. Благодаря этому открывается важная линия изучения гидротермального процесса, а именно изучение состава и структуры органического вещества, связанного с рудообразованием. Пиролиз органических соединений сопровождается диспропорционированием водорода, в результате чего возникают, с одной стороны, насыщенные водородом низкомолекулярные соединения, например метан, с другой — конденсированные ненасыщенные высокомолекулярные продукты, обычно ароматического характера. Окисляясь, органический углерод образует помимо изотопно-легкого  $\text{CO}_2$  органические кислоты и другие гетероатомные соединения. Таково происхождение, например, вевелита на некоторых урановых месторождениях [6]. Изучение состава продуктов, в том числе распределения изотопов углерода между разными фракциями органического вещества, может дать ценную информацию об условиях и механизме рудного процесса. Весьма полезным, вероятно, окажется изучение изотопного состава кислорода, связанного с органическими соединениями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, руководящей идеей изотопно-геохимического анализа гидротермальных процессов является представление о существовании и сочетании изотопных и минеральных равновесий.

Воплощающий эту идею подход к исследованию конкретных геологических ситуаций включает взаимосвязанное изучение распределения изотопов в компонентах гидротермальной системы, выявление минеральных парагенезисов, характеризующих стадии процесса, соотнесение их с расчетными полями устойчивости этих минералов, изучение газовой-жидких включений, использование и сравнительный анализ изотопных и минеральных геотермометров, контроль равновесности изучаемых систем.

Смысл этого подхода состоит в том, чтобы, совмещая аппарат изотопной и химической термодинамики, получить максимально возможное число независимых количественных оценок физико-химических параметров для описания развивающейся во времени и пространстве химической системы, число степеней свободы которой может быть весьма велико. В той же связи применительно к гидротермальным системам эффективен комплексный изотопный анализ, т. е. взаимоувязанное исследование изотопного состава нескольких элементов, в особенности водорода, углерода, кислорода, серы.

Почти непрерывное участие органического вещества в гидротермальном рудообразовании, с одной стороны, осложняет изотопно-геохимический анализ, так как вносит неравномерность в изучаемые химические процессы. Мера влияния этого фактора должна в каждом случае тщательно оцениваться. С другой стороны, это позволяет включить органический углерод в круг объектов, которые могут быть источником информации о механизме рудного процесса, и подключить к исследованию соответствующих проблем опыт органической геохимии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Банникова Л. А., Галимов Э. М. Органическое вещество в гидротермальном процессе.— В кн.: Геохронология и проблемы рудообразования. М.: Наука, 1977, с. 158.
2. Банникова Л. А., Барсуков В. Л., Галимов Э. М., Козыренко С. В. Изотопный состав гидротермальных карбонатов как индикатор условий рудоотложения.— Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 193.
3. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968, 223 с.
4. Галимов Э. М. Принципы аддитивности в изотопной термодинамике.— Геохимия, 1982, № 6, с. 767—783.
5. Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981, 285 с.
6. Галимов Э. М., Тугаринов А. И., Никитин А. А. О происхождении вевелита в гидротермальном урановом месторождении.— Геохимия, 1975, № 5, с. 676—683.
7. Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974.
8. Омото Х., Рай Р. О. Изотопный состав водорода и кислорода флюидных включений в минералах из месторождения Куроко, Япония.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 449—465.
9. Рай Р., Омото Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд.— В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования/Под ред. Смирнова В. И. М.: Мир, 1977, с. 175—212.
10. Развозжаева Э. А. Органическое вещество и летучие компоненты горных пород в процессе прогрессивного метаморфизма (на примере Патомского нагорья): Автореф. канд. дис. ГЕОХИ, 1973.
11. Ридж Дм. Проблемы рудообразования в свете новых данных об изотопах серы, кислорода и водорода. I. Изотопы серы.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1980, вып. 1, с. 15; II. Изотопы кислорода и водорода.— Там же, 1980, вып. 2, с. 137.
12. Ронов А. Б. Осадочная эволюция Земли. М.: Наука, 1980, 78 с.
13. Ферронский В. И., Дубинчук В. Т., Поляков В. А., Селецкий Ю. Б., Купцов В. М., Якубовский А. В. Природные воды гидросферы. М.: Недра, 1975. 285 с.
14. Addy S. K., Ypma J. M. Origin of massive sulfide deposits at Ducktown, Tennessee: an oxygen, carbon and hydrogen isotope study.— *Econom. Geology*, 1977, v. 72, p. 1245—1268.
15. Batchelder J. N. Study of the porphyry copper deposit, Copper Canyon.— *Econom. Geology*, 1977, v. 72, p. 60—70.
16. Bigeleisen J., Mayer M. Calculation of equilibrium constants for isotope exchange reactions.— *J. Chem. Phys.*, 1947, v. 15, p. 261—267.

17. *Bottinga Y.* Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide.— *Earth. Planet. Sci. Letters.*, 1969, v. 5, p. 301—307.
18. *Bottinga Y., Javoy J.* Comments on oxygen isotope geothermometry.— *Earth Planet. Sci. Letters*, 1973, v. 20, p. 250—265.
19. *Campbell F. A., Ethier V. G., Krouse H. R., Both R. A.* Isotopic Composition of sulfur in the Sullivan Orebody British Columbia.— *Econom. Geology*, 1978, v. 73, p. 246—268.
20. *Casadevall T., Ohmoto H.* Sunnyside mine, Eureka mining district, San Juan County, Colorado: geochemistry of gold and base metal ore deposition in a volcanic environment.— *Econom. Geology*, 1977, v. 72, p. 1285—1320.
21. *Casadevall T., Rye R. O.* The Tungsten Queen deposit, Hamme district, Vance County, North Carolina: A stable isotope study of a metamorphosed quartz-huebnerite vein.— *Econom. Geology*, 1980, v. 75, p. 523—537.
22. *Casey W. H., Taylor B. E.* Oxygen, hydrogen and sulfur isotope geochemistry of a portion of the West Shasta Cu-Zn district, California.— *Econom. Geology*, 1982, v. 77, № 1, p. 38—49.
23. *Corsini F., Corтеcci G., Leone G., Tanell G.* Sulfur isotope study of the skarn-(Cu—Pb—Zn) sulfide deposit of Valle del Temperino, Campiglia Marittina, Tuscany, Italy.— *Econom. Geology*, 1980, v. 75, p. 83—96.
24. *Craig H.* Isotopic variations in meteoric waters.— *Science*, 1961, v. 133, p. 1702—1703.
25. *Czamanske G. K., Rye R. O.* Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sphalerite and galena in the temperature range 600° C to 275° C.— *Econom. Geology*, 1974, v. 69, p. 17—25.
26. *Friedman I., O'Neil J. R.* Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. Data of Geochemistry, Sixth Edition. Chapter KK. Geol. surv. prof. paper 440-KK, US Govern. Print Office.
27. *Giggenbach W. F.* Carbon-13 exchange between CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> under geothermal condition.— *Geochim. and Cosmochim. Acta*, 1982, v. 46, № 2, p. 159—165.
28. *Graham C. M., Harmon R. S., Borthwick J., Sheppard S. M. F.* Experimental studies of hydrogen isotope exchange between amphiboles and water.— *Abstr. of the Fifth Internat. Conference on Geochronology, Cosmochronology and Isotope Geology*, June 27-July 2, Nikko, Japan, 1982, p. 121.
29. *Graham C. M., Sheppard S. M. F.* Experimental hydrogen isotope studies. II Fractionations in the systems epidote—NaCl—H<sub>2</sub>O, epidote—CaCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O and epidote-seawater, and the hydrogen isotope composition of natural epidotes.— *Earth and Plan. Sci. Letters*, 1980, v. 49, p. 236—251.
30. *Hattori K., Sakai H.* D/H Ratios, origin and evolution of the ore-forming fluids for the Neogene veins and Kuroco deposits of Japan.— *Econom. Geology*, 1979, v. 74, p. 535—555.
31. *Hoefs J., Frey M.* The isotopic composition of carbonaceous matter in metamorphic profile from the Swiss Alps.— *Geochim. and Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, p. 945.
32. *Harting P., Maass I.* Neue Ergebnisse zum Kohlenstoff-Isotopen austausch im System CH<sub>4</sub>—CO<sub>2</sub>.— In: *Mitteilungen zur 2. Arbeitstagung «Isotope in der Natur»*, November 1979. Lpz., 1980, v. 26, p. 13—24.
33. *Masi U., O'Neil J. R., Kistler R. W.* Stable isotope systematics in Mesozoic granites of Central and Northern California and Southwestern Oregon.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1981, v. 76, p. 116—126.
34. *Melander L., Saunders W. H.* Reaction rates of isotopic molecules N. Y. Wiley, 1980. 220 p.
35. *Ohmoto H.* Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits.— *Econom. Geology*, 1972, v. 67, p. 551—578.
36. *Ohmoto H., Rye R. O.* Isotopes of sulfur and carbon.— In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*/Ed. Barnes H. L. 2-nd ed. N. Y., Wiley-Interscience, 1979, p. 509—567.
37. *O'Neil J. R., Chappel B. W.* Oxygen and hydrogen isotope relations in the Berridale batholith.— *J. Geol. Soc. Lond.*, 1977, v. 133, p. 559—571.
38. *O'Neil J. R., Kharaka Y. F.* Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water.— *Geochim. and Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, p. 291—296.
39. *Ripley E. M.* Sulfur isotopic studies of the Dunka Road Cu—Ni deposit, Duluth complex, Minnesota.— *Econom. Geology*, 1981, v. 76, p. 610—620.
40. *Rye R. O.* A comparison of sphalerite-galena sulfur isotope temperatures with filling temperatures of fluid inclusions.— *Econom. Geology*, 1974, v. 69, p. 26—32.
41. *Rye R. O., Ohmoto H.* Sulfur and carbon isotopes and ore genesis. A review.— *Econom. Geology*, 1974, v. 69, p. 826—842.
42. *Sackett W. M., Chung H. M.* Experimental confirmation of the lack of carbon isotope exchange between methane and carbon oxides at high temperatures.— *Geochim. and Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, p. 273—276.
43. *Sakai H.* Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes.— *Geochim. J.*, 1968, v. 2, p. 29—48.
44. *Seccombe P. K., Clark G. S.* Sulfur isotope and element variations in the South Bay mine, north-western Ontario.— *Econom. Geology*, 1981, v. 76, p. 621—636.
45. *Suzuoki T., Epstein S.* Hydrogen isotopic fractionation between OH-bearing minerals and water.— *Geochim. and Cosmochim. Acta*, 1976, v. 40, p. 1229—1240.
46. *Taylor B. E., O'Neil J. R.* Stable isotopic studies of metasomatic Ca—Fe—Al—Si

- skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada.—  
Contrib. Mineral. Petrol., 1977, v. 63, p. 1—49.
47. Taylor H. P. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of alteration and ore deposition.—Econom. Geology, 1974, v. 69, p. 843—883.
  48. Taylor H. R. Water/rock interactions and the origin of H<sub>2</sub>O in granitic batholiths.—  
J. Geol. Soc. Lond., 1977, v. 133, p. 509—558.
  49. Urey U. C. The thermodynamic properties of isotopic substances.—J. Chem. Soc.,  
1947, v. 562, p. 581.
  50. Valley J. W., O'Neil J. R. <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C exchange between calcite and graphite: a possible  
thermometer in Grenville marbles.—Geochim. and Cosmochim. Acta, 1981, v. 45,  
p. 411.

ГЕОХИ АН СССР,  
Москва

Поступила в редакцию  
14.VII.1983