

УДК (549.657.11 + 549.283) : 543.429.22

**Н.Н. Багмут, А.М. Калиниченко, Л.С. Дерский**

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеновко НАН Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34  
E-mail: bagmut@igmof.gov.ua

## О ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ АММОНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

---

В предыдущих публикациях [12, 13, 16] мы сообщали об изоморфном замещении ионов калия ионами  $\text{NH}_3^+$  в изученных нами калиевых полевых шпатах некоторых золоторудных месторождений. Было высказано предположение о возможном участии ионов аммония в геохимическом переносе золота. В данной работе изложены результаты исследования с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) около 600 образцов щелочных полевых шпатов из различных золотых и золото-серебряных месторождений России, Узбекистана, Украины. Полученные результаты подтверждают наличие сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  во всех (исследованных нами) образцах полевых шпатов из пород, где присутствует золото. При изучении полевых шпатов двух разных метасоматических колонок установлено, что распределение средних значений интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  по зонам имеет одинаковый вид. С увеличением содержания золота в породе при переходе от вмещающих пород к рудным зонам возрастает интенсивность сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$ . Это послужило основанием для построения зависимости интенсивности сигналов ЭПР в полевых шпатах от содержания золота в породе. Оказалось, что эта зависимость имеет вид экспоненты. Такой вид зависимости можно объяснить тем, что при отложении золота происходит распад аммиаксодержащих комплексов золота, аммиак поступает в раствор и изоморфно замещает ионы калия в полевых шпатах. То есть содержание золота в породе определяется количеством распавшихся комплексов и может увеличиваться неограниченно, а количество изоморфных замещений лимитировано наличием структурных позиций ионов калия в полевых шпатах. Таким образом, с ростом содержания золота в породе увеличивается интенсивность сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$ . При значительном содержании золота сигналы ЭПР будут насыщаться и выходить на "полочку". Исходя из возможности замещения ионов калия ионами аммиака (аммония) в калийсодержащих минералах сделано предположение об активной роли этих ионов на всех этапах процесса гидротермального образования золоторудных месторождений. На этапе мобилизации из калийсодержащих минералов неизменных пород происходит выщелачивание гидротермальными аммонийсодержащими растворами одновалентного золота с заменой его на ионы аммония. Изоморфное замещение ионов калия ионами одновалентного золота при кристаллизации и замена их обоими ионами аммония возможны в связи с близостью значений ионных радиусов. При содержании в растворе ионов аммония выщелоченное золото входит в состав аммиаксодержащих растворимых комплексов с дальнейшей миграцией к месту отложения. После распада этих комплексов ионы аммиака (или аммония) поступают в раствор и в калийсодержащие минералы (что мы и фиксируем), создавая "аммиачные" ореолы вокруг золоторудных месторождений. Наличие этих ореолов можно использовать для оконтуривания рудных тел.

*Ключевые слова:* гидротермальный процесс, метасоматоз, золото, полевые шпаты, аммоний, изоморфизм, электронный парамагнитный резонанс.

**Введение.** Золото как минерал в земной коре распространен повсеместно, но в очень малых количествах. Его кларк около 4 мг/т. Содержание золота в большинстве пород меньше кларкового, но в гидротермальных образованиях его концентрация на несколько порядков пре-

вышает кларковую. Поэтому можно полагать, что образование такой концентрации связано с гидротермальными процессами. По мнению Н.В. Петровской [20], все золоторудные месторождения имеют гидротермальное происхождение. Они образовались в земной коре в разное время ее существования, при разных значениях температуры и давления и на раз-

© Н.Н. БАГМУТ, А.М. КАЛИНИЧЕНКО, Л.С. ДЕРСКИЙ, 2015

ной глубине. Общий признак золоторудных месторождений — их приуроченность к зонам долгоживущей тектонической деятельности.

Минеральный состав руд золота зависит от многих факторов: температуры, давления при их образовании, состава вмещающих пород и рудообразующих флюидов. Наличие совокупности тех или иных жильных и рудных минералов различно в разных месторождениях и является их особенностью. Однако почти во всех месторождениях золота присутствуют шесть минералов-спутников золота: кварц, пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, арсенопирит [20]. То есть эту совокупность минералов можно считать общей для золоторудных месторождений.

Условия образования руд золота реконструируют путем изучения газовой-жидких включений в сингенетических с золотом минералах предрудной, продуктивной, послерудной стадий (прежде всего в кварце) и в самом золоте. Состав включений в кварце не всегда соответствует составу флюидов при образовании золота. Так, состав газовой-жидких включений в кварце двух месторождений золото-кварцевой малосульфидной формации, схожих широким спектром геолого-структурных, минералогическими и генетическими характеристиками, но расположенных в разных складчатых областях — Монголо-Охотской и Верхояно-Чукотской, существенно различны [22]. Состав включений в самом золоте обоих месторождений аналогичны. Авторы работы предполагают одновременность образования кварца и отложения золота. По их мнению, золото отлагалось в конце продуктивной стадии. Для нас важен факт, что в составе газовой-жидких включений в золоте обоих месторождений (в отличие от кварца) присутствуют ионы аммония. Данные [19] подтверждают это как для плутоно-, так и для вулканогенных месторождений золота. Можно предполагать, что присутствие ионов аммония в гидротермальном растворе во время отложения золота служит общим признаком золоторудных гидротермальных месторождений.

Следует отметить, что иногда ионы аммония присутствуют в газовой-жидких включениях дорудного кварца, золота продуктивной и кальците послерудной стадий [19]. Приводя данные по составу газовой-жидких включений в золоте, авторы никак не комментируют наличие в нем ионов аммония. Но наличие ио-

нов аммония в гидротермальном растворе не могло не повлиять на процессы образования или преобразования минералов руд при метасоматозе, т. к. происходили изоморфные замещения в калийсодержащих минералах. Наличие ионов аммония в минералах руд неоднократно отмечено многими исследователями [2, 9, 21 и др.]. Однако авторы этих работ источником аммония в основном считают органическое вещество осадочных пород.

Многие исследователи золоторудных месторождений [3, 22, 23, и др.] обращали внимание на то, что активизация щелочных компонентов во время продуктивных стадий приводила к развитию калишпатизации в околорудных измененных и рудных зонах. Поэтому мы изучали с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) щелочные (в основном калиевые) полевые шпаты (КПШ) из некоторых этих образований. В них были идентифицированы ранее описанные нами катион-радикалы  $\text{NH}_3^+$ , изоморфно замещающие ионы калия [1, 15]. В ходе проведенных исследований была установлена положительная корреляция между содержанием золота в породе и интенсивностью ЭПР сигналов в полевых шпатах из этих пород. На основании этих данных сделано предположение об участии ионов аммония в геохимическом переносе золота [12].

**Цель этой работы** — подтверждение наличия изоморфных замещений ионами аммония (аммиака) ионов калия в полевых шпатах (около 600 образцов) из золоторудных месторождений, разных по территориальному размещению и классификации, а также выяснение взаимосвязи между содержанием золота в породе и ионами аммиака в полевых шпатах в ходе метасоматических изменений на примере двух различных расположенных метасоматических колонок. При этом обращалось внимание и на структурные изменения в самих щелочных полевых шпатах.

**Методы исследования.** В качестве основного метода исследования был использован ЭПР. Спектры ЭПР записывали на спектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ1306 при комнатной температуре. Для изучения вхождения ионов аммония в полевые шпаты были использованы парамагнитные ионы  $\text{NH}_3^+$ , т. к. ионы  $\text{NH}_4^+$  непарамагнитны. Для перевода ионов аммония в ионы аммиака образцы подвергались облучению рентгеновскими лучами.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.**

Было изучено достаточно большое количество образцов полевых шпатов из разных по территории и классификации золоторудных месторождений. Перечень образцов представлен в табл. 1.

В результате изучения этих образцов подтверждено наличие сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  во всех полевых шпатах из пород, где есть золото. В связи с этим возникает вопрос, существует ли зависимость между содержанием золота в породе и интенсивностью сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  для разных месторождений? На рис. 1 представлена зависимость интенсивности сиг-

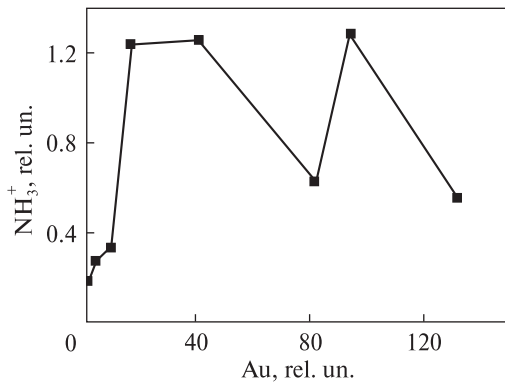
налов ЭПР от содержания золота в образцах полевых шпатов из различных кварц-адуляровых жил известного Асачинского месторождения (Южная Камчатка).

Из рисунка видно, что во всех образцах породы, содержащих золото, в адулярах присутствует ион аммиака. Прямой зависимости не наблюдается да и вряд ли можно ожидать установление ее по отдельным образцам. Причин может быть несколько. Золото определяли в большой пробе, а адуляр составляет лишь малую ее часть и в случае неравномерного распределения золота в породе (что характерно для гидротермальных пород) необходимо брать

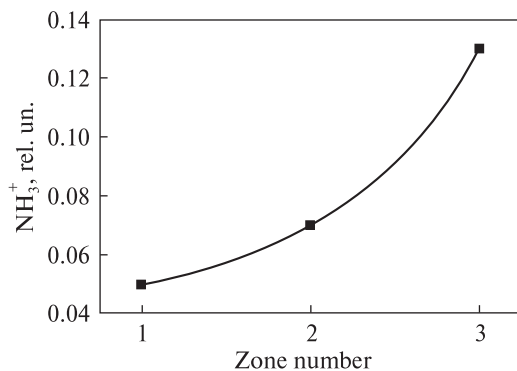
Таблица 1. Список исследованных образцов КППШ

Table 1. List of K-feldspar samples submitted by various authors to study

Место отбора образцов КППШ (породы)	Количество образцов	Исследователь, предоставивший образец
Мамский горст-антиклинорий		И.Я. Некрасов
1. Раннеюрский комплекс кварцевых монцодиоритов	2	
2. Раннемеловой тоналит-гранодиорит-гранитный комплекс	9	
3. Позднемеловой адаметит	6	
Улахан-Тасский горст-антиклинорий		
1. Разные массивы	30	
2. Гранит-лейкогранитовый комплекс	18	
3. Щелочной комплекс ( $K_z-P_g$ )	2	
Адыгча-Догдинский р-н		
1. Разные массивы	9	
2. Илин-Эмпекекский массив	2	
Южно-Верхоянский синклиний		
1. Дыбинский массив	6	
2. Курумский массив	6	
3. Уэмяхский массив:		
а) первая фаза (гранодиорит)	4	
б) вторая фаза (гранит Би-Ам)	4	
в) третья фаза (м/з гранит Би)	3	
г) разные образования	5	
Иньялы-Дебинский синклиний		
Улаханский массив	8	
Приколымский горст-антиклинорий	4	
Скв. 1129	85	
Скв. 1554	133	В.М. Шклянка
Скв. 1558	110	
Скв. 30	27	А.В. Пушкарев
Адуляр-кварцевые жилы близповерхностного золото-серебряного месторождения Асачинское (Южная Камчатка)	20	Б.В. Гузман
Золоторудное месторождение Мурунтау	14	И.Б. Щербань
Месторождения Южной Камчатки и Кубака (Примолонье)	27	В.В. Иванов
Клинцовское месторождение (скв. 2080)	8	В.П. Снисар
Месторождение Чармитан (Западный Узбекистан)	28	В.С. Мельников, В.В. Шунько
Штольня на Береговском месторождении	35	Л.И. Веремеенко, Ю.М. Коптюх

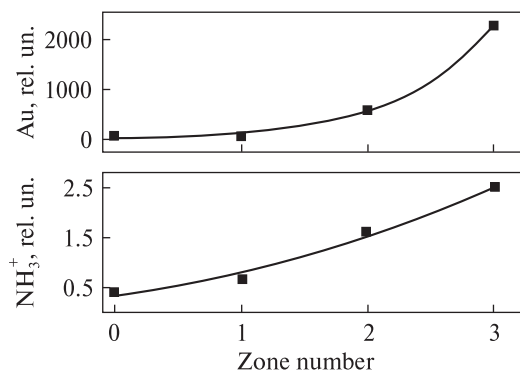


*Рис. 1.* Зависимость интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в адулярах кварцевых кварц-адуляровых жил Асачинского месторождения от содержания золота породе  
*Fig. 1.* Dependence of intensity of EPR signals from  $\text{NH}_3^+$  in quartz veins adularias of Asachinskoe deposit on gold content in the rock



*Рис. 2.* Распределение средних значений интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах по зонам метасоматической колонки  
*Fig. 2.* Distribution of average values of intensity of the EPR signals from  $\text{NH}_3^+$  in feldspars in the zones of metasomatic column

*Fig. 2.* Distribution of average values of intensity of the EPR signals from  $\text{NH}_3^+$  in feldspars in the zones of metasomatic column



*Рис. 3.* Изменение распределения значений среднего содержания золота в породе и  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах по зонам метасоматической колонки месторождения Чармитан  
*Fig. 3.* Change in the average gold content in rock and  $\text{NH}_3^+$  in feldspars in the zones of metasomatic column of the Charmitan field

*Fig. 3.* Change in the average gold content in rock and  $\text{NH}_3^+$  in feldspars in the zones of metasomatic column of the Charmitan field

усредненные данные по нескольким образцам для каждой точки отбора. Другая причина отсутствия прямой зависимости — то, что мы фиксируем парамагнитный катион-радикал  $\text{NH}_3^+$ , а в адуляре, как и в баддингтоните, значительная часть ионов находится в виде непарамагнитного  $\text{NH}_4^+$  [25]. И наконец, главной причиной отсутствия прямой зависимости является то, что количество ионов аммиака в КПШ ограничено количеством позиций ионов калия в решетке, а количество золота определяется количеством распавшихся растворимых комплексов и может быть неограниченным. Кроме того, исследуемые образцы представляют собой различные кварц-адуляровые жилы, условия, образования которых могут различаться между собой. В каждом конкретном случае ионы аммония, поступившие из распавшихся комплексов золота в раствор, могут изоморфно входить в другие калийсодержащие минералы, количество которых различно для разных месторождений и рудных тел. Следовательно, соотношения между количеством ионов аммония в полевых шпатах и содержанием золота в породе для различных месторождений разные.

Для установления закономерностей распределения ионов аммония в полевых шпатах при образовании золоторудных месторождений изучены образцы из метасоматической колонки в Уэмляхском массиве (см. список образцов, предоставленных И.Я. Некрасовым, табл. 1). На рис. 2 представлено распределение средних значений интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  полевых шпатов по зонам метасоматической колонки. Эта зависимость указывает на повышение интенсивности сигналов ЭПР в полевых шпатах при переходе от внешних зон к рудной, т. е. положительно отражает процесс накопления золота.

Для подтверждения данного предположения нами изучены образцы другой метасоматической колонки золоторудного месторождения Чармитан (Западный Узбекистан). Описание пород и полевых шпатов этой колонки опубликованы в [17]. Для исследования авторы выбрали полевые шпаты из метасоматической колонки в одной из горных выработок на горизонте +600 м: зона 0 — исходная порода (граносиенит — калишпат, кварц, плагиоклаз, роговая обманка, биотит); зона 1 — внешняя (калишпат, плагиоклаз, серицит, карбонат, хлорит); зона 2 — промежуточная (калишпат, кварц,

плагиоклаз, карбонат); зона 3 — внутренняя (калишпат, кварц, карбонат, сульфиды). Мы использовали часть таблицы из этой статьи в соответствии с количеством предоставленных авторами нам образцов полевых шпатов и добавили колонку с нашими данными по интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$ . Полученные результаты представлены в табл. 2.

При интерпретации полученных данных мы брали средние значения для всех величин по зонам. На рис. 3 представлено распределение средних значений содержания золота в породе и катион-радикалов аммиака в КПШ из этих зон.

Распределение средних значений интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах по зонам двух метасоматических колонок (рис. 2, 3) фактически одинаково. Такой же характер носит и распределение по зонам сред-

него содержания золота в породе, т. е. наблюдается положительная корреляция между отложением золота в породе и вхождением ионов аммиака в КПШ из этих пород. При повышении содержания золота в породе увеличивается также интенсивность сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах. Однако при большом содержании золота рост сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  замедляется (рис. 3). Положительная корреляция между отложением золота и вхождением ионов аммиака в полевые шпаты позволяет построить зависимость интенсивности сигналов ЭПР  $\text{NH}_3^+$  от содержания золота в породе (рис. 4). Уменьшение роста интенсивности сигналов ЭПР при значительном содержании золота в породе на этом рисунке наблюдается еще более четко.

Известно [19, 22], что при отложении золота в гидротермальном растворе содержались ионы

**Таблица 2. Структурные характеристики, фазовый состав и содержание Au (в породе) и  $\text{NH}_3^+$  щелочных полевых шпатов неизмененных пород и гумбеитов месторождения Чармитан**  
**Table 2. The structural features, phase composition and the content of Au (in the rock) and  $\text{NH}_3^+$  constant alkaline feldspars rocks and gumbeytov of the Charmitan deposit**

Номер метасоматической колонки	Исходная порода	Метасоматическая зона	Ab	Мф	$\Delta\rho$	$t_1$ ( $\Delta 2\theta$ )	Au	$\text{NH}_3^+$
			%				усл. ед.	
1	Граносиенит	0	25	60	0,00	0,80	30	0,34
		III	8	0	0,72	0,85	5920	1,92
		0	42	90	0,00	0,80	100	0,29
2	"	I	17	25	0,63	0,81	40	0,40
		II	13	10	0,77	0,81	1000	1,00
		III	11	0	0,76	0,85	800	1,33
		0	24	90	0,00	0,77	50	0,25
		I	18	40	0,66	0,83	20	0,41
3	Диорит-порфирит	0	24	90	0,00	0,77	50	0,25
		I	18	40	0,66	0,83	20	0,41
		II	13	33	0,63	0,84	1000	0,89
4	Граносиенит	0	19	52	0,00	0,81	15	0,22
		I	11	10	0,69	0,79	20	0,92
5	"	II	13	26	0,73	0,82	30	0,95
		I	15	10	0,71	0,82	200	0,84
		I	22	5	0,70	0,85	200	0,85
		II	15	0	0,76	0,85	150	0,37
		III	12	0	0,76	0,85	6564	1,43
		II	19	0	0,78	0,85	300	1,55
		III	15	0	0,78	0,85	800	1,23
		0	58	26	0,76	0,83	80	0,94
		I	37	33	0,76	0,82	30	0,70
		I	32	0	0,76	0,85	50	1,29
7	Сиенит	II	12	0	0,76	0,82	1000	4,39
		III	33	10	0,76	0,83	70	3,76
		III	9	0	0,80	0,84	2000	8,79
		III	10	30	0,63	0,83	500	0,53

Примечание. Структурные характеристики, фазовый состав и содержание Au взяты из [17].

Note. Structural features, phase composition and Au content are taken from [17].

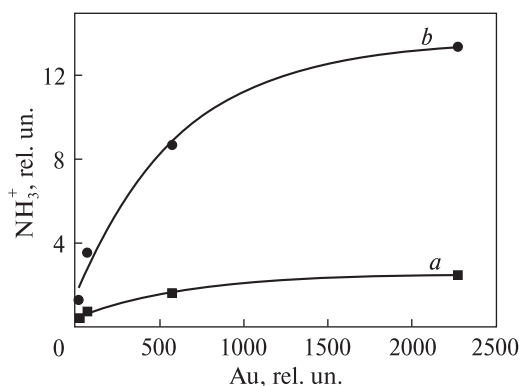


Рис. 4. Зависимость средних значений по зонам интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах от содержания золота в породе (*a* — необлученные, *b* — облученные полевые шпаты)

Fig. 4. Dependence of average values of intensity of the EPR signals from  $\text{NH}_3^+$  in zones in feldspars on gold content in the rock (*a* — non-irradiated, *b* — irradiated feldspars)

аммония (данные по составу газовой-жидких включений в золоте). Причем, это характерно как для плутоно-, так и вулканогенных месторождений. Поэтому такой ход зависимости можно объяснить распадом аммиаксодержащих комплексов золота, которые "возвращают" аммиак в раствор, а из него в полевые шпаты. Содержание золота в породе определяется количеством распавшихся комплексов, а количество вошедших ионов аммиака в полевые шпаты ограничивается количеством структурных позиций ионов калия. То есть вначале при повышении содержания золота в породе увеличивается число изоморфных замещений в

полевых шпатах, а при значительном содержании золота интенсивность сигналов ЭПР будет выходить на "полочку", достигнув определенной величины.

На рис. 4. представлены зависимости средних значений сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах от одинакового содержания золота в породе. Однако, как показали наши исследования, в природных КПШ наряду с парамагнитными ионами  $\text{NH}_3^+$  происходит изоморфное замещение ионов калия ионами аммония в связи с близостью ионных радиусов. При облучении полевых шпатов рентгеновскими или гамма-лучами ионы аммония переходят в парамагнитные ионы аммиака:



Этим объясняется увеличение интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  (кривая *a*, рис. 4). Данное явление можно использовать для увеличения чувствительности определения степени изоморфных замещений ионов калия ионами аммония, что особенно важно при анализе малых навесок исследуемых образцов.

Положительную корреляцию между содержанием золота в породе и интенсивностью сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах можно использовать для оконтуривания золоторудных тел. Наличие ореолов аммония вокруг золоторудных месторождений подтверждается исследованиями с помощью ионно-потенциметрического метода. Такие исследования проведены для месторождений: Дзасаул — Узбекистан, Васильковское — Северный Казахстан, Воронцовское — Урал, Берегово — Украина и

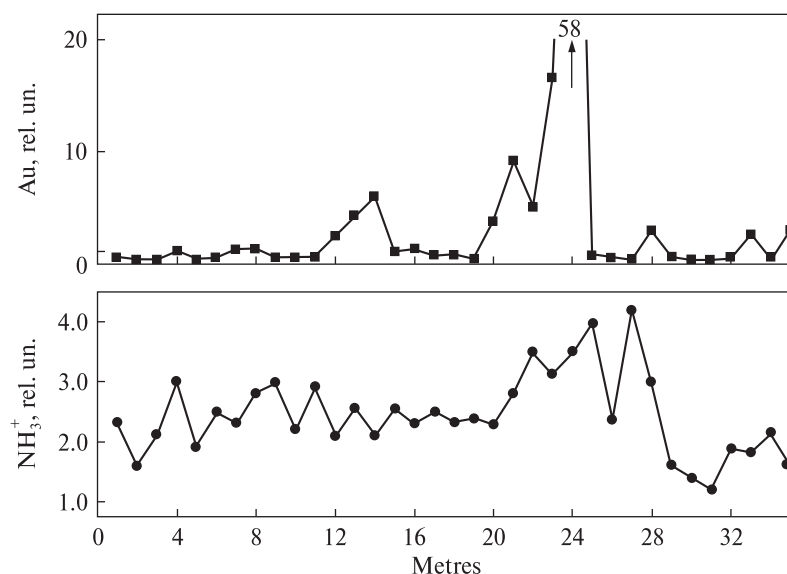


Рис. 5. Распределение содержания золота в породе и интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах вдоль разреза рудного тела (штольня, месторождение Берегово)

Fig. 5. The distribution of gold content in the rock and the intensity of EPR signals from  $\text{NH}_3^+$  in feldspars along the cut ore body (tunnel, Beregove deposit)

др. [18]. Данные этих исследований подтверждают наше предположение о роли аммония при образовании золоторудных месторождений.

На рис. 5 представлена зависимость интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах от содержания золота в породе Береговского месторождения.

Несмотря на то, что точки отбора представлены одиночными образцами КПШ и нельзя брать средние значения по нескольким образцам в точке, зависимость содержания  $\text{NH}_3^+$  в КПШ в общем отражает зависимость содержания золота в породе. При этом на отрезке 20–30 м, где большое содержание золота в породе, рост интенсивности сигналов ЭПР уменьшается, о чем упоминалось выше.

Одновременно с процессом отложения золота в породе может происходить образование или преобразование полевого шпата. Для рассматриваемой метасоматической колонки не наблюдается образование гидротермального КПШ — адуляра. Однако происходят существенные структурные изменения щелочных полевых шпатов под действием аммонийсодержащих гидротермальных растворов. На рис. 6. представлено изменение альбитовой составляющей пертитов в зонах, построенных по средним значениям. Видно, что с увеличением ионов аммония в гидротермальном растворе в рудной зоне уменьшается альбитовая составляющая щелочных полевых шпатов.

В [25] отмечено, что образование гидротермального аммонийного полевого шпата (баддингтонита) происходит при замещении плагиоклазов (натриевой и кальциевой составляющих) андезитовых лав. Замещение калиевых полевых шпатов не происходило. Возможно, в данном случае в первую очередь выщелачиваются ионы натрия с малым ионным радиусом, более подвижные по сравнению с ионами калия. Но как показали наши исследования [15], в природных КПШ активно происходит изоморфное замещение ионов калия ионами аммиака и аммония. Это подтверждено результатами многих экспериментов (в том числе и нашими [10]) по синтезу аммонийсодержащих полевых шпатов.

Авторы работы [17] предполагали, что увеличение параметров кристаллической решетки КПШ и триклинности связано с заменой ионов калия с несколько большим ионным радиусом ионами аммония. Сопоставление средних значений моноклинности из табл. 2 со

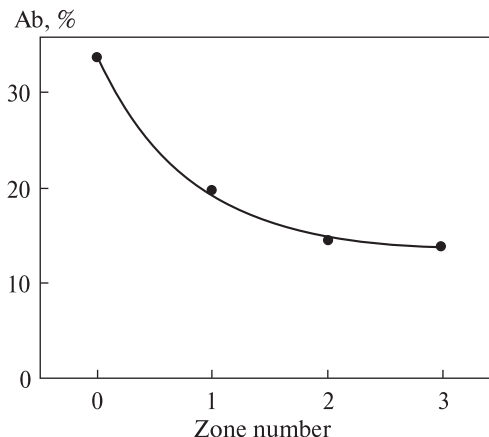


Рис. 6. Изменение среднего значения альбитовой составляющей щелочных полевых шпатов в зонах метасоматической колонки месторождения Чармитан

Fig. 6. Change in the average content of albite feldspar component in the zones of metasomatic column of the Charmitan deposit

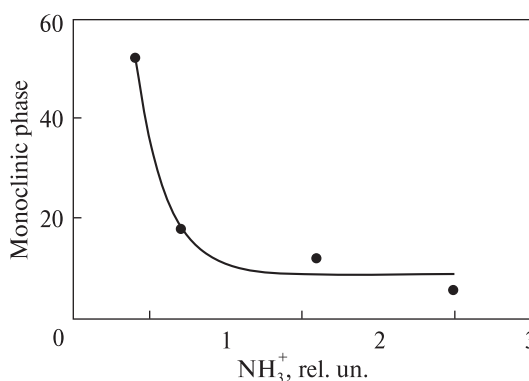


Рис. 7. Зависимость средних значений моноклинности полевых шпатов в зонах метасоматической колонки от средних значений интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$

Fig. 7. Dependence of average values of monoclinic feldspars in the zones of metasomatic column on mean values of intensity of the EPR signals from  $\text{NH}_3^+$

средними значениями интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  (наши данные) представлено на рис. 7.

Из рисунка видно, что с увеличением изоморфных замещений триклинность сначала растет, а затем становится постоянной.

Кроме полевых шпатов ионы аммиака или аммония из распавшихся аммиаксодержащих комплексов золота могут изоморфно входить в другие калийсодержащие минералы, например в слоистые [2], или оставаться в растворе. Из-за структурных особенностей ионы  $\text{NH}_3^+$  в этих минералах нестабильны и переходят после облучения в непарамагнитные  $\text{NH}_4^+$ . Поэ-

тому для изучения вхождения в них ионов аммония нужны другие методы.

Результаты наших исследований, хотя и косвенно, подтверждают предположение о переносе золота с помощью растворимых комплексов золота, в состав которых входят ионы аммиака [12]. Образование этих комплексов, вероятно, происходило при мобилизации золота из вмещающих пород при их метасоматических преобразованиях. Предположение базируется на результатах геотехнологических методов выщелачивания золота из пород и отвалов производства [4, 5, 8 и др.]. Например, более чем 90 % золота выщелачивается при цианидном методе лишь тогда, когда в растворе присутствует аммиак (аммиачно-цианидный метод). То же относится и к тиосульфатному методу. При наличии в растворе лишь чистого тиосульфата натрия выщелачивается около 30 % золота, а в присутствии аммиака — более 90 % [8] (аммиачно-тиосульфатный метод).

Учитывая результаты по геотехнологическим методам выщелачивания, а также полученные нами, можно сделать предположение об активной роли аммиака (аммония) на всех этапах образования гидротермальных руд золота. Естественно, трудно смоделировать условия и процесс формирования каждого отдельного месторождения с учетом его особенностей. Но в целом схематически это можно представить следующим образом. При кристаллизации исходных пород одновалентное золото входило в решетку калийсодержащих минералов, имея ионный радиус, близкий к радиусу иона калия. На этапе мобилизации происходит выщелачивание золота аммонийсодержащим метасоматизирующим раствором из калийсодержащих минералов с заменой его на ион аммония такого же заряда и с близким к иону калия по размеру ионным радиусом. Выщелоченные ионы золота входят в аммиачные или хлор-аммиачные комплексы и с растворами мигрируют к месту отложения. При распаде комплексов ионы аммония "возвращаются" в раствор. Наличие их в растворе при отложении золота подтверждается составом газово-жидких включений в золоте и сингенетичных с ним минералах [19, 21, 22].

Возможно, приуроченность золоторудных месторождений к зонам долгоживущих тектонических подвижек может объяснить источник аммиака в гидротермальном растворе на этапе мобилизации золота. Тектоническая де-

ятельность увеличивает пористость горных пород. Это облегчает проникновение в них глибинных флюидов, насыщенных аммиаком. Хотя источником аммиака, по мнению [11], могут быть аммонийсодержащие минералы, из которых при метаморфизме выделяется аммиак, что возможно при образовании метаморфогенно-гидротермальных месторождений.

**Заключение.** В результате проведенных исследований с помощью метода ЭПР щелочных (в основном калиевых) полевых шпатов из разных по классификации и территориальному расположению золотых и золото-серебряных месторождений подтверждено наличие в них катион-радикалов  $\text{NH}_3^+$  при присутствии в породе золота.

На примере изученных полевых шпатов двух метасоматических колонок из разных месторождений золота показано, что изменение средних значений интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  при переходе от внешних к рудным зонам имеет одинаковый характер. Такой же характер носит и распределение по зонам среднего содержания золота в породе. Увеличение концентрации золота в породе приводит к росту интенсивности сигналов ЭПР от  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах, что подтверждает присутствие ионов аммония в растворе при отложении золота. Одинаковый характер распределения по зонам ионов аммония в полевых шпатах и золота в породе дает основание предположить, что аммоний поступает в раствор из распавшихся аммиаксодержащих комплексов золота.

Анализ результатов выщелачивания золота из пород и отвалов геотехнологическими методами, использующими аммиаксодержащие растворы, и полученных нами данных позволяет сделать предположение об активной роли аммония на всех этапах гидротермального образования золоторудных месторождений: мобилизации, транспортировке и отложении.

Результаты по распределению золота в породе и ионов аммиака (аммония) в полевых шпатах подтверждают данные [24] об использовании их для оконтуривания золоторудных месторождений. Для этой цели можно успешно использовать высокочувствительный экспрессный метод ЭПР, не требующий большого количества исследуемого вещества.

*Авторы выражают благодарность геологам, любезно предоставившим образцы полевых шпатов для проведения исследований.*



## ЛИТЕРАТУРА

1. Багмут Н.Н., Беспалько Н.А., Брик А.Б., Матяш И.В. ЭПР ион-радикала  $\text{NH}_3^+$  в полевых шпатах // Геохимия. — 1975. — № 10. — С. 1568—1571.
2. Барсуков В.Л., Козеренко С.В., Ахманова М.В. Аммонийсодержащие слюды в околорудных метасоматитах колчеданных и золотосульфидных месторождений // Основные проблемы теоретической и прикладной геологии: Тез. докл. науч. конф. (Звенигород, 1985). — М., 1985. — С. 135—136.
3. Безрукова Л.А., Ким А.У. Своеобразие Оганчинского золоторудного месторождения // Гор. вестн. Камчатки. — 2013. — Вып. 2 (24). — С. 65—70.
4. Бобоев И.Р. Исследование и разработка технологии извлечения золота из окисленных золото-медно-мышьяковистых руд Таррорского месторождения : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2013. — 23 с.
5. Иванников С.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф., Медиков М.А., Братская С.Ю., Юдаков А.А. Комплексный подход к извлечению золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России // Вестн. ОНЗ РАН. — 2013. — 5, NZ 1001. — doi: 10.2205/2013 NZ000115.
6. Иванов В.В., Афанасьева Т.Б., Багмут Н.Н., Ермилова С.А., Лейер П.В., Молчанова Г.Б., Нарнов Г.А. Новые данные по золотой, калишпатовой и карбонатной минерализации месторождения Кубака (Примолонье) // Геологическое строение, магматизм и полезные ископаемые Северо-Восточной Азии : Тез. докл. IX сес. Сев.-Вост. отд.-ния Всерос. минерал. о-ва. — Магадан, 1997. — С. 88—90.
7. Иванов В.В., Чащин А.А., Лейер П.У., Кроу Д.Е., Зиньков А.В., Игнатьев А.В., Багмут Н.Н., Афанасьева Т.Б. Новые данные по золотосеребряным рудно-магматическим системам Южной Камчатки // Тр. ДВГТУ. Сер. 4 (горно-геол.). — 1997. — Вып. 118. — С. 13—20.
8. Климанцев А.М., Воронин О.Б., Кононова О.Н., Холмогоров А.Г. Исследование сорбционного извлечения золота из руд Олимпиадинского месторождения // Вестн. КрасГУ. — 2003. — № 2. — С. 136—143.
9. Кольцов А.Б. Метасоматические процессы на золоторудных месторождениях в метатерригенных комплексах : Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. — СПб., 1996. — 46 с.
10. Ларичева О.О., Ахманова М.В., Багмут Н.Н., Калинин А.М., Кузнецова Т.П., Бычков А.М.  $\text{NH}_4^+$ -содержащие санидины: синтез, исследование методами рентгенографии, ИКС, ЭПР и ЯМР // Геохимия. — 1995. — № 4. — С. 601—607.
11. Лихачева А.Ю. Термическая эволюция аммония в природных каркасных алюмосиликатах : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Новосибирск, 2003. — 31 с.
12. Матяш И.В., Багмут Н.Н., Бойко Д.В. О возможности участия аммония в геохимическом переносе золота // Геол. журн. — 1987. — 47. — С. 133—136.
13. Матяш И.В., Багмут Н.Н., Веремеенко Л.И., Коптюх Ю.М. Использование катион-радикала  $\text{NH}_3^+$  ( $\text{NH}_4^+$ ) при поисках золотого оруденения // Сб. материалы IV Всесоюз. сов. "Теория и практика геохимических поисков в современных условиях". — Ужгород, 1988. — Вып. 4. — С. 60.
14. Матяш И.В., Брик А.Б., Монахов В.И., Дерский Л.С. Об образовании самородного золота в кварце по данным ЭПР // Геохимия. — 1982. — № 7. — С. 1048—1051.
15. Матяш И.В., Литовченко А.С., Багмут Н.Н., Прошко В.Я. Радиоспектроскопия полевых шпатов. — Киев : Наук. думка, 1981. — 112 с.
16. Матяш И.В., Некрасов И.В., Багмут Н.Н. Азотсодержащие парамагнитные центры в калиевых полевых шпатах из золоторудных месторождений // Минерал. журн. — 1988. — 10, № 1. — С. 91—93.
17. Мельников В.С., Шунько В.В. Щелочные полевые шпаты в метасоматитах месторождения Чармитан (Западный Узбекистан) // Минерал. журн. — 1988. — 10, № 4. — С. 57—64.
18. Мильев С.А., Чекваидзе В.Б. Ореолы легкоподвижных элементов золоторудных месторождений (на примере ионно-потенциометрического метода) // Междунар. науч.-практ. конф. по геологии, поискам и разведке полезных ископаемых, минерации (посвящ. 80-летию заслуженного геолога РСФСР, проф., акад. Междунар. акад. минер. ресурсов Н.Н. Трофимова: 1931—2009). — М. : РУДН, 2011. — С. 73—74.
19. Моисеев В.П., Фатьянов И.И. Факторы концентрации золота в эндогенных процессах // Геохимия золота. — Владивосток : ДВНЦ АН СССР, 1978. — С. 14—19.
20. Петровская Н.В. Самородное золото. — М. : Наука, 1973. — 347 с.
21. Сокерина Н.В. Роль иона аммония в формировании золоторудных кварцевых жил рудопроявления Силинга, Приполярный Урал // Материалы IV междунар. сем. "Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия" (Сыктывкар, 22—25 мая 2007 г.). — Сыктывкар : ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. — С. 226—228.
22. Фатьянов И.И., Молчанов В.П. Сравнительная характеристика гидротерм, формировавших месторождения золото-кварцевой малосульфидной формации в различных складчатых областях // Геохимия золота. — Владивосток : ДВНЦ АН СССР, 1978. — С. 42—49.
23. Хомич В.Г., Иванов В.В., Фатьянов И.И. Типизация золотосеребряного оруденения. — Владивосток : ДВО АН СССР, 1989. — 292 с.
24. А. с. Способ поиска и оконтуривания золоторудных месторождений / И.В. Матяш, Н.Н. Багмут, Л.И. Веремеенко, Ю.М. Коптюх, Г.Я. Терец, А.А. Шумский, В.М. Шклянка. — № 1267890 ; Заявл. 28.01.85 ; Опубл. 01.07.86.
25. Erd V.C., White D.E., Fahey J.J., Lee D.E. Buddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water // Amer. Miner. — 1964. — 49, No 7/8. — P. 831—850.

Поступила 18.12.2014

## REFERENCES

1. Bagmut, N.N., Bepal'ko, N.A., Brik, A.B. and Matjash, I.V. (1975), *Geohimija*, Moskva, No 10, pp. 1568-1571.
2. Barsukov, V.L., Kozerenko, S.V. and Ahmanova, M.V. (1985), "Osnovnyie problemy teoreticheskoi i prikladnoi geologii", Tez. dokl. nauch. conf., Zvenigorod, Moskva, pp. 135-136.
3. Bezrukova, L.A. and Kim, A.U. (2013), *Gornyj vestnik Kamchatki*, Vyp. 2 (24), pp. 65-70.
4. Boboev, I.R. (2013), *Issledovanie i razrabotka tehnologii izvlechenija zolota iz okislennykh zoloto-medno-mysh'jakovistykh rud Tarrorskogo mestorozhdenija*, Avtoreferat dissertazii kandidata tehn. nauk, Moskva, 23 p.
5. Ivannikov, S.I., Jepov, D.G., Krysenko, G.F., Medikov, M.A., Bratskaja, S.Ju. and Judakov, A.A. (2013), *Vestnik ONZ RAN*, Vol. 5, NZ 1001, doi: 10.2205/2013 NZ000115.
6. Ivanov, V.V., Afanas'eva, T.B., Bagmut, N.N., Ermilova, S.A., Lejer, P.V., Molchanova, G.B. and Narnov, G.A. (1997), *Tez. dokl. IX Ses. Sev.-Vost. otd-nija Vseros. Mineral. o-va*, Magadan, pp. 88-90.
7. Ivanov, V.V., Chashchin, A.A., Lejer, P.U. Krou, D.E., Zin'kov, A.V., Ignat'ev, A.V., Bagmut, N.N. and Afanas'eva, T.B. (1977), *Tr. DVG TU*, Ser. 4 (gorno-geol.), Vyp. 118, pp. 13-20.
8. Klimancev, A.M., Voronin, O.B., Kononova, O.N. and Holmogorov, A.G. (2003), *Vestnik KrasGU*, No 2, pp. 136-143.
9. Kol'cov, A.B. (1996), *Metasomatiche processesy na zolotorudnykh mestorozhdenijah v metaterigennykh kompleksah*, Avtoreferat dissertazii doktora geologo-mineralogicheskikh nauk, Sankt-Peterburg, 46 p.
10. Laricheva, O.O., Ahmanova, M.V., Bagmut, N.N., Kalinichenko, A.M., Kuznezova, T.P. and Bychkov, A.M. (1995), *Geohimija*, Moskva, No 4, pp. 601-607.
11. Lihacheva, A.Ju. (2003), *Termicheskaja jevoljucija ammonija v prirodnykh karkasnykh aljumosilikatah*, Avtoreferat dissertazii kandidata geologo-mineralogicheskikh nauk, Novosibirsk, 31 p.
12. Matjash, I.V., Bagmut, N.N. and Bojko, D.V. (1987), *Geologicheskij zhurnal*, Kyiv, Ukraine, Vol. 47, pp. 133-136.
13. Matjash, I.V., Bagmut, N.N., Veremeenko, L.I. and Koptjuh, Ju.M. (1988), *Sbornik materialov IV Vsesojuzn. soveshhanija "Teoriya i praktika geohimicheskikh poiskov v sovremennykh uslovijah"*, Uzhgorod, Vyp. 4, p. 60.
14. Matjash, I.V., Brik, A.B., Monahov, V.I. and Derskij, L.S. (1982), *Geohimija*, Moskva, No 7, pp. 1048-1051.
15. Matjash, I.V., Litovchenko, A.S., Bagmut, N.N. and Proshko, V.Ja. (1981), *Radiospektroskopija polevykh shpatov*, Naukova dumka, Kyiv, 112 p.
16. Matjash, I.V., Nekrasov, I.V. and Bagmut, N.N. (1988), *Mineralogical journal (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 10 No 1, pp. 91-93.
17. Mel'nikov, V.S. and Shun'ko, V.V. (1988), *Mineralogical journal (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 10 No 4, pp. 57-64.
18. Miljaev, S.A. and Chekvaidze, V.B. (2011), (posvjasch. 80-letiju zaslužennogo geologa RSFSR, prof., akad. Mezhdunar. akad. miner. resursov N.N. Trofimova), Rossijskij Universitet družby narodov, Moskva, pp. 73-74.
19. Moiseenko, V.P. and Fat'janov, I.I. (1978), *Geohimija zolota*, DVNC AN SSSR, Vladivostok, pp. 14-19.
20. Petrovskaja, N.V. (1973), *Samorodnoe zoloto*, Nauka, Moskva, 347 p.
21. Sokerina, N.V. (2007), *Materialy IV mezhdunarodnogo seminaru, Mineralogija i zhizn': proishozhdenie biosfery i kojevo-ljucija mineral'nogo i biologicheskogo mirov, biomineralogija*, IG Komi NC UrO RAN, Syktyvkar, pp. 226-228.
22. Fat'janov, I.I. and Molchanov, V.P. (1978), *Geohimija zolota*, DVNC AN SSSR, Vladivostok, pp. 42-49.
23. Homich, V.G., Ivanov, V.V. and Fat'janov, I.I. (1989), *Tipizacija zolotoserebrjanogo orudnenija*, DVO AN SSSR, Vladivostok, 292 p.
24. Matjash, I.V., Bagmut, N.N., Veremeenko, L.I., Koptjuh, Ju.M., Terec, G.Ja., Shumskij, A.A. and Shkljanka, V.M. (1986), Avtor.ovid. "Sposob poiska i okontourivaniya zolotorudnykh mestorozhdenij", No 1267890, zajavleno 28.01.85, opublikovano 01.07.86., Ukraine.
25. Erd, B.C., White, D.E., Fahey, J.J. and Lee, D.E. (1964), *Amer. Miner.*, Vol. 49 No 7-8, pp. 831-850.

Received 18.12.2014

М.М. Багмут, А.М. Калініченко, Л.С. Дерський

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34  
E-mail: bagmut@igmof.gov.ua

#### ПРО МОЖЛИВУ РОЛЬ АМОНІЮ В ГІДРОТЕРМАЛЬНОМУ ПРОЦЕСІ ПІД ЧАС УТВОРЕННЯ ЗОЛОТОРУДНИХ РОДОВИЩ

У попередніх публікаціях [12, 13, 16] ми повідомляли про наявність у калієвих польових шпатах з деяких золото-рудних родовищ ізоморфного заміщення іонів калію іонами  $\text{NH}_3^+$ . Було висунуто припущення про роль іонів амонію в геохімічному переносі золота під час гідротермального утворення золоторудних родовищ. У цій роботі викладено результати дослідження за допомогою методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) великої кількості зразків польових шпатів (близько 600) з різних золотих і золото-срібних родовищ Росії, Узбекистану, України. Отримані результати свідчать про присутність сигналів ЕПР від  $\text{NH}_3^+$  в усіх досліджених нами зразках польових шпатів з порід, де є золото. Під час дослідження польових шпатів двох різних метасоматичних колонок встановлено, що розподіл середніх значень інтенсивності сигналів ЕПР від  $\text{NH}_3^+$  по зонах має однаковий характер. У разі збільшення вмісту золота в породі під час переходу від вмісних порід до рудних зон зростає інтенсивність сигналів ЕПР від  $\text{NH}_3^+$ . Це дало нам привід для побудови залежності інтенсивності сигналів ЕПР в польових шпатах від вмісту золота в породі. Виявилось, що ця залежність має вигляд експоненти. Це можна пояснити тим,

що під час відкладення золота розпадаються аміаквмісні комплекси золота, аміак поступає в розчин і ізоморфно заміщує іони калію в польових шпатах. Тобто вміст золота в породі визначається кількістю комплексів золота, які розпалися, і може збільшуватися необмежено, а кількість ізоморфних заміщень обмежена наявністю структурних положень іонів калію в польових шпатах. Таким чином, з ростом вмісту золота в породі зростає інтенсивність сигналів ЕПР від  $\text{NH}_3^+$ . За дуже великого вмісту золота сигнали ЕПР насичуються і виходять на "поличку". Виходячи з можливості заміщення іонів калію іонами аміаку (амонію) в калійвмісних мінералах, зроблено припущення про активну роль цих іонів на всіх етапах процесу гідротермального утворення золоторудних родовищ. На етапі мобілізації з калійвмісних мінералів незмінених порід відбувається вилуговування гідротермальними амонійвмісними розчинами одновалентного золота із заміною його на іони амонію. Ізоморфне заміщення іонів калію іонами одновалентного золота під час кристалізації і заміна їх обох іонами амонію можливі у зв'язку з близькістю значень іонних радіусів. За наявності у розчині іонів амонію золото, що вилуговується, входить до складу аміаквмісних розчинних комплексів з подальшою міграцією до місця відкладення. Після розпаду цих комплексів, іони аміаку (або амонію) надходять у розчин та калійвмісні мінерали (що ми і фіксуємо), утворюючи аміачні ореоли навколо золоторудних родовищ. Наявність цих ореолів можна використовувати для оконтурювання рудних тіл.

*Ключові слова:* гідротермальний процес, метасоматоз, золото, польові шпати, амоній, ізоморфізм, електронний парамагнітний резонанс.

*N.N. Bagmut, A.M. Kalinichenko, L.S. Derskyu*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy  
and Ore Formation of NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680  
E-mail: bagmut@igmof.gov.ua

#### POSSIBLE ROLE OF AMMONIUM IN HYDROTHERMAL PROCESSES EDUCATION GOLD ORES

In previous publications [12, 13, 16], the authors informed of the isomorphic substitution of potassium ions in the  $\text{NH}_3^+$  K-feldspar from some gold deposits studied by them. Possible involvement of ammonium ions in the geochemical gold transfer was supposed. In this paper, the method of electron paramagnetic resonance (EPR) was studied on 600 samples of alkali feldspars from a variety of gold and gold-silver deposits in Russia, Ukraine and Uzbekistan. These results confirm the presence of EPR signals from  $\text{NH}_3^+$  in all investigated samples of feldspars from the rocks containing gold. In the study of feldspars of two different metasomatic columns it was found that the distribution of the mean intensity EPR signals from  $\text{NH}_3^+$  in zones is of the same form. The intensity of EPR signals from  $\text{NH}_3^+$  increases with the increase in the gold content in the rock, in the transition from the host rocks to the ore zones. This was the basis for plotting the function of the intensity of the ESR signals in feldspars against gold content in the rock. It turned out that this dependence is exponential. This kind of dependence can be explained by the fact that the deposition of gold decomposes ammonia-containing complexes of gold, ammonia goes into solution, and is isomorphic to replace potassium ions in feldspars. That is, the gold content in the rock determined by the number of broken systems and can increase without limit, and the number of isomorphic substitution is limited by the presence of structural positions of potassium ions in feldspars. Thus, ESR signals from  $\text{NH}_3^+$  increase with increasing gold content in the rock. At very high gold content, EPR signals will be satisfied, and go to the "shelf". Based on the possibility of substitution of potassium ions by ammonia (ammonium) in potassium-containing minerals, the assumption of an active role of these ions at all stages of the hydrothermal formation of gold deposits is done in the work. Hydrothermal leaching of ammonium-containing solutions of univalent gold with its replacement by ammonium ions occurs at the stage of mobilization of unaltered rocks from potassium-containing minerals. Isomorphic substitution of potassium ions by the ions of univalent gold under crystallization and replacing of the both by ammonium ions is possible due to the proximity of values of their ionic radii. When ammonium ions are present in the solution, the leached gold is included in ammonia-containing soluble complexes with further migration to the site of deposition. After the disintegration of these complexes, ions of ammonia (or ammonium) enter into solution and potassium-containing minerals (that is fixed), creating "ammonia" halos around gold deposits. The presence of these halos can be used to delineate ore bodies.

*Keywords:* hydrothermal process, metasomatism, gold, feldspars, ammonium, isomorphism, electron paramagnetic resonance.