

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В ВОДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ЭПИДОТОВЫМИ ПРОПИЛИТАМИ И ЭПИДОТ-ГЕДЕНБЕРГИТОВЫМИ СКАРНАМИ

© 2009 г. Л. П. Плюснина, Г. Г. Лихойдов, Ж. А. Шека

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
690022 Владивосток*

просп. 100-летия Владивостока, 159; E-mail makarovo38@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2008 г.

Путем физического эксперимента (300, 400°C) и расчетов (250–400°C) при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар изучена модель процессов взаимодействия хлоридных растворов с минеральными ассоциациями эпидотовых пропицитов и геденбергитовых скарнов с сульфидами и без них. Оценены буферные свойства рудно-силикатных комплексных ассоциаций, предел устойчивой работы которых в изученном диапазоне T - P зависит и от кислотности исходных растворов. В отсутствие сульфидов этот предел составляет ≤ 0.01 мНсl, увеличиваясь с их появлением до 0.1 мНсl. Установлена низкая растворимость золота в хлоридных растворах, в связи с нейтрализацией их при взаимодействии с эпидотовыми пропицитами без сульфидов. Появление сульфидов в минеральных ассоциациях нивелирует этот эффект, что увеличивает растворимость золота. Валовую растворимость золота определяет рудная составляющая буферных смесей, главным образом, благодаря присутствию сульфидных минералов. Осаждение золота начинается при пороговой концентрации: для эпидотовых пропицитов без сульфидов 0.004 мг/л (при 300°C), геденбергитовых скарнов – 0.06 мг/л (при 400°C) и с появлением в них пирита она достигает 0.29 мг/л.

Большинство золоторудных и полиметаллических месторождений в пределах вулcano-тектонических структур имеют полигенную и полихронную природу, обусловленную различными метасоматическими процессами. На одном и том же рудном поле процессы пропицитизации, скарнирования и гидротермальной сульфидизации нередко налагаются друг на друга. В качестве примеров служат: Многовершинное золото-серебряное месторождение в нижнем Приамурье, Чадак в Узбекистане, Тарданское в восточной Туве, комплексное Никель Плейт в Канаде и др. Для объяснения деталей этих процессов, степени их влияния на отложение золота необходима количественная характеристика условий его переноса гидротермальными растворами, дренирующими эпидотовые пропициты и эпидот-геденбергитовые скарны. Известно, например, что при формировании месторождений кислотность среды буферизируется взаимодействием раствор-порода тем самым, контролируя поведение металлов [1]. Вулканиды основного и среднего состава, взаимодействуя с кислыми гидротермальными растворами, нейтрализуют их, что стимулирует осаждение рудных минералов [2, 3]. Цель нашей работы – изучение процессов взаимодействия хлоридных золотосодержащих растворов с типичными минеральными ассоциациями эпидотовых пропицитов и низкотемпературных скарнов путем экспериментального и теоретического моделирования в рамках системы $\text{Na-Ca-Fe-Al-Si-Cl-S-H}_2\text{O-O}_2$.

Устойчивость эпидотовых ассоциаций в растворах NaCl и KCl при 250–500°C и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар изучена ранее [4, 5]. Было установлено, что эпидот-содержащие ассоциации, взаимодействуя с исходными хлоридными растворами переменной кислотности ($1.86 < \text{pH} < 8.6$), поддерживают слабощелочную среду ($5.4 < \text{pH} < 6.6$). Минеральные ассоциации эпидотовых пропицитов и эпидот-геденбергитовых скарнов с эпидотом, альбитом, кальцитом, геденбергитом, кварцем, гематитом и магнетитом буферизируют, таким образом, кислотно-основные свойства рудоносных гидротермальных растворов. Изучение особенностей поведения золота в растворах, взаимодействующих с этими ассоциациями, позволяет осветить его характер в этих условиях.

Было показано, что при температуре выше 350°C и pH среды более 6.5 в изученной системе образуется геденбергит: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) (\text{Ep}_{33}) + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Hem}) + 7\text{SiO}_2 (\text{Qtz}) + 2\text{Na}^+ + 0.5\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 (\text{Hd}) + 2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 (\text{Ab}) + 2\text{H}^+ + 0.5\text{O}_2$. Эта минеральная ассоциация представляет собой распространенный парагенезис эпидот-геденбергитовых скарнов, нередко с золотым оруденением [6].

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА

Эксперименты выполнены ампульно-автоклавным методом на изотермах 300 и 400°C под общим давлением 1 кбар. Растворы переменной кислотности (1 мNaCl, 1 мNaCl + 10^{-3} мНсl,

Таблица 1. Валовая концентрация Au и величина pH в закаленных растворах, буферлируемых в ходе опытов ассоциациями $Ep\text{-}Qtz\text{-}Ab\text{-}Cc\text{-}Hem \pm Mgt$ (1) и $Ep\text{-}Qtz\text{-}Ab\text{-}Cc\text{-}Hem\text{-}Py \pm Mgt$ (2) при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар

Раствор	1			2		
	Параметры					
	pH*	lg mAu	N**	pH	lg mAu	N
300°C						
1 m NaCl + 10 ⁻³ m HCl	5.6	-7.80	4	5.1	-6.78	4
1 m NaCl	6.4	-7.67	3	5.9	-6.56	3
1 m NaCl + 10 ⁻³ m NaOH	6.6	-7.22	3	6.0	-6.00	3
400°C						
1 m NaCl + 10 ⁻³ m HCl	6.3	-7.40	4	5.8	-6.08	3
1 m NaCl	6.4	-7.18	4	6.3	-6.20	3
1 m NaCl + 10 ⁻³ m NaOH	7.0***	-6.69	2	-	-	-

* Измерено с точностью ± 0.2 ед.,

** Число опытов,

*** Появление в продуктах геденбергита.

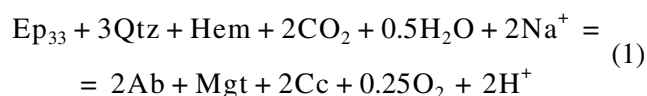
1 mNaCl + 10⁻³ mNaOH) вводились в золотые ампулы (9 × 0.2 × 80 мм) вместе с буферной навеской (200–250 мг). Непосредственный контакт между растворами, буферной навеской и металлическим золотом оптимизировал взаимодействие. Источником золота при растворении служили стенки ампул что, судя по результатам кинетических опытов, обеспечивало необходимую площадь взаимодействия золота с раствором. Совмещенная буферная навеска представляла минеральный парагенезис эпидотовых пропилитов (или эпидот-геденбергитовых скарнов) в смеси с той или иной ассоциацией рудных компонентов. В ходе опытов f_{O_2} поддерживалась магнетит-гематитовым (НМ) буфером, а вместе с f_{S_2} – пирит-гематит-магнетитовым (РНМ) или пирит-пирротин-магнетитовым (РРМ). В случае эпидотовых пропилитов силикатная часть навески включала (мг): эпидот-50, альбит-20, кварц-30, кальцит-10; и эпидот-геденбергитовых скарнов: эпидот-30, геденбергит-30, альбит-15, кварц-30. Рудная часть буфера состояла из (мг): гематита-50 и магнетита-50 (НМ); или пирита-50, магнетита-50 и гематита-50 (РНМ); либо пирротина-40, пирита-40 и магнетита-40 (РРМ). Фазовый состав твердой навески в продуктах опытов контролировали рентгеном на аппарате ДРОН-3 в монохроматизированном медном излучении. Количество закаленного после опытов раствора составляло 3–3.5 мл.

Длительность экспериментов, принятая по результатам кинетических опытов, составила (сут.): 21–30 при 300 и 15 – 400°C. Валовая концентрация золота в закаленных растворах определялась вслед за предварительной его экстракцией в диоктилсульфид. Использовались методы атомной абсорбции с помощью электротермической атомизации (спек-

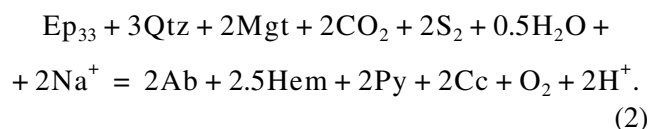
трофотометр АА-6200) и атомной эмиссии индуктивно связанной плазмы на приборе “Плазмоквант-110” в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Взаимодействие эпидотовых пропилитов с растворами NaCl. Выполненные физические эксперименты подтвердили буферные свойства изученных ассоциаций. Эти свойства определяют реакции гидролиза и окисления, ограничивающие поле устойчивости эпидота по температуре и таким параметрам среды как pH, f_{O_2} , активность Na^+ :



и, в присутствии пирита:



Независимо от исходного значения, кислотность закаленных растворов, равновесных с (1) в опытах при 300°C, находилась в диапазоне $5.6 < pH < 6.6$ (табл. 1). При взаимодействии тех же растворов с сульфидсодержащей ассоциацией величина pH несколько уменьшалась, а растворимость золота возрастала примерно на порядок.

Увеличение растворимости золота при самопроизвольном замещении эпидота в ассоциации (1) геденбергитом сопровождалось на изотерме 400°C ростом щелочности растворов, что подтвердило результаты полученные ранее [4]. Эти параметры являются, таким образом, предельными для устой-

Таблица 2. Валовая концентрация золота (lgmAu) в закаленных растворах ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар)

Исходный раствор	Буферная ассоциация		
	I	II	III
300°C			
1 m NaCl + 0.001 m HCl	-7.12	-5.81*	-7.05
1 m NaCl	-6.89	-6.11*	-6.62
1 m NaCl + 0.001 m NaOH	-6.83	-6.31*	-
400°C			
1 m NaCl + 0.001 m HCl	-6.53	-5.76	-
1 m NaCl	-6.61	-5.91	-6.64
1 m NaCl + 0.001 m NaOH	-6.39	-5.83	-

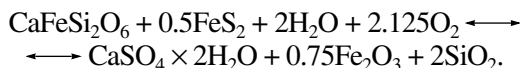
I – $Ep-Hd-Ab-Qtz-Hem-Mgt$; II – $Ep-Hd-Ab-Qtz-Hem-Py-Mgt$; III – $Ep-Hd-Ab-Qtz-Py-Po-Mgt$;

* Появление гипса в продуктах опытов.

чивого существования эпидотовых пропилитов на границе с низкотемпературными скарнами.

Взаимодействие эпидот-геденбергитовых скарнов с растворами NaCl. Результаты опытов, выполненных в присутствии комплексных ассоциаций: $Ep_{33} + Hd + Ab + Cc + Qtz + Hem + Mgt$ (I), $Ep_{33} + Hd + Ab + Cc + Qtz + Hem + Py + Mgt$ (II) и $Ep + Hd + Ab + Qtz + Py + Po + Mgt$ (III) сведены в табл. 2. Здесь, как и в предыдущих сериях опытов, появление в растворах гидросульфидов увеличивает валовую растворимость золота.

Оказалось, что геденбергит при 300°C не устойчив и спонтанно замещается гипсом:



Гипс идентифицирован в продуктах опытов по величинам $d/n - 7.56; 4.23; 3.05$ и 2.68 \AA . В то же время, включение гипса в исходную ассоциацию, обнаружил в ходе кинетических опытов, что он так же не

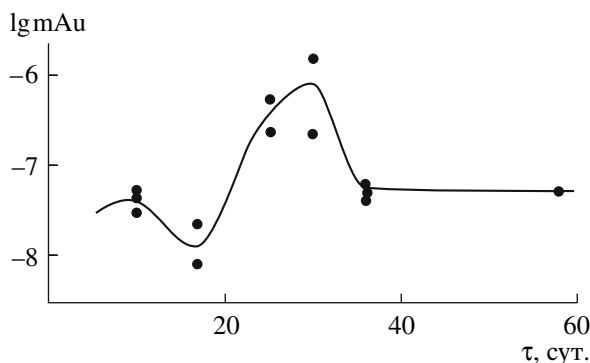


Рис. 1. Кинетическая кривая изменения концентраций золота (lgmAu) в растворе 1 m NaCl + 0.001 m NaOH при 300°C/1 кбар.

устойчив и при экспозиции опытов более 30 сут. замещается ангидритом CaSO_4 . Последний идентифицирован по $d/n - 3.87; 3.50; 2.85; 2.32; 2.21$ и 2.08 \AA . Кинетическая кривая растворения золота в присутствии буфера РНМ при 300°C характеризуется экстремальным максимумом, совпадающим по времени с метастабильной кристаллизацией гипса (рис. 1).

Гипс играет роль промежуточной фазы при замещении геденбергита ангидритом. Это обстоятельство, возможно, и объясняет некоторое увеличение концентрации валового золота в растворах по сравнению с ассоциацией III (табл. 2), несмотря на то, что в последнем случае среда имеет более восстановительный характер.

Для оценки влияния редокс-потенциала и фугитивности серы на нижнюю границу устойчивости геденбергита выполнена серия опытов в системе $\text{Ca-Fe-Al-Si-H}_2\text{O-Cl-S-O}_2$ в присутствии буферной ассоциации $Ep + Hd + Ab + Cc + Qtz + Po + Py + Mgt$. Оказалось, что в этих условиях ни гипс, ни ангидрит не появляются, поскольку сульфатные комплексы не устойчивы в более восстановленной среде по данным [7].

РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Полученная информация о параметрах флюида, сосуществующего в опытах с твердой навеской, дополнена расчетами методом минимизации потенциала Гиббса гетерогенной системы с помощью программного комплекса "Селектор-С" [8]. В качестве исходных были взяты аналогичные растворы – 1mNaCl, 1mNaCl + 0.1mHCl, и 1mNaCl + 0.1mNaOH. Количество раствора и твердых фаз принято пропорциональным физическому эксперименту и составляло 3 мл и 30 мг. Использована встроенная база термодинамических данных SUPCRT98 – модернизированный вариант [9]. В этой базе, к сожалению, сведения о гидроксидных комплексах золота отсутствуют.

Ассоциации $Ep_{33} + Qtz + Hem + Ab + Mgt + Cc$ (1) и $Ep_{33} + Qtz + Mgt + Ab + Hem + Py + Cc$ (2).

Взаимодействие названных ассоциаций с растворами NaCl рассчитано на изотермах 250, 300, 350 и 400°C ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар). Соотношение ряда физико-химических параметров растворов представлено на примере 1mNaCl в табл. 3. Изменение рН исходных растворов в результате взаимодействия с ассоциациями (1) и (2) показано на рис. 2. Очевидно, что в системе без серы формируется слабо щелочная среда (линия А). Добавление пирита к буферной ассоциации (1) подкисляет растворы (Б) и тренд их сближается с известным для буфера РНМ (В). Расчеты свидетельствуют, таким образом, что в случае с эпидотовыми пропилитами влияние на рН сульфидной составляющей явно доминирует по сравнению с силикатной. Дальнейшее подкисление исходных рас-

Таблица 3. Некоторые параметры раствора 1 m NaCl в присутствии ассоциаций *Ep-Qtz-Ab-Cc-Hem-Mgt* (1) и *Ep-Qtz-Ab-Cc-Hem-Py-Mgt* (2) ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар)

Параметр	1				2			
	250	300	350	400	250	300	350	400
$t, ^\circ\text{C}$	250	300	350	400	250	300	350	400
pH	6.58	6.62	6.99	7.37	4.81	4.82	4.80	4.77
$\lg f_{\text{O}_2}$	-27.31	-23.31	-20.32	-17.69	-31.44	-28.62	-26.93	-24.65
$\lg f_{\text{S}_2}$	–	–	–	–	-7.97	-7.44	-8.91	-17.25
$\lg m \Sigma\text{Au}$	-11.85	-10.72	-9.97	-9.27	-4.94	-4.28	-3.69	-3.28

творов (+0.1mHCl) уменьшает pH среды, сосуществующей с твердой навеской, и сопровождается растворением вначале эпидота, а при 350°C и альбита с гематитом, фиксируя, тем самым, предел буферной емкости ассоциации (1) в целом.

Фугитивность кислорода поддерживается ассоциацией (1) на 4–5 лог. ед. выше значения характерного при данных T - P для буфера НМ (табл. 3), что объясняет неустойчивость магнетита в сосуществующих растворах. В присутствии ассоциации (2) редокс-потенциал среды сдвигается в более восстановительную область, что подтверждается расчетами, и магнетит стабилизируется. Появление серы в системе приводит, в свою очередь, к увеличению растворимости золота на несколько порядков, что связано, главным образом, с появлением его гидросульфидных комплексов.

Концентрация индивидуальных комплексов золота в составе его валовой растворимости рассчитана при стабильной работе рудно-силикатного буфера (2) и приведена в табл. 4. В нее включены частицы, концентрация которых по расчетным данным оказалась выше виртуального “порога чувствительности” ($m\text{Au} > 10^{-18}$). В системе без серы перечень и соотношение хлоридных комплексов остается тем же за исключением Au^+ , концентрация которого в этом случае ниже своего “порога”.

Ассоциации $Ep_{33} + Hd + Ab + Cc + Qtz + Hem \pm Mgt$ (I) и $Ep_{33} + Hd + Ab + Cc + Qtz + Hem + Py + Mgt$ (II).

Расчет параметров среды, равновесной с более высокотемпературными, в сравнении с предыдущими, минеральными ассоциациями выполнен на изотермах 300, 350, 400, 450 и 500°C при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар. Буферная емкость ассоциации (I) ограничена исходной кислотностью растворов до 0.01 mHCl включительно. Эта ассоциация поддерживает щелочную среду, величина pH которой в диапазоне 300–500°C представлена в табл. 5. Появление пирита в ассоциации (II) расширяет поле ее устойчивости в область более кислых исходных растворов (эквивалентных 0.1 mHCl) и буферизируемая среда в этом случае оказывается слабокислой (табл. 6). Тренды растворов, взаимодействующих с ассоциациями (I), (II) и буфе-

ром НРМ, показаны в координатах T -pH на рис. 3. Здесь видно, что ассоциация гематит-пирит-магнетит отчетливо подавляет эффект силикатной составляющей буфера, определяя тем самым кислотность, редокс-потенциал среды и валовую растворимость золота.

В связи с тем, что в физическом эксперименте геденбергит спонтанно замещался ангидритом (Anh), мы рассчитали на изотермах 300, 400°C при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар результат взаимодействия растворов NaCl с ассоциацией $Ep_{33} + Ab + Anh + Qtz + Hem + Py + Mgt$ (табл. 7). Подтвердились буферные свойства этой ассоциации, которая поддерживает близонейтральную среду (pH = 5.85 при 300°C) и определяет низкую растворимость золота ($\lg m\text{Au} = -7.15$). Эта картина в целом близка к результатам физического эксперимента (табл. 2). Последовательность замещения геденбергит → ангидрит моделировала следующая серия расчетов. В этом случае к ассоциации с Anh мы добавили Hd. Оказалось, что рас-

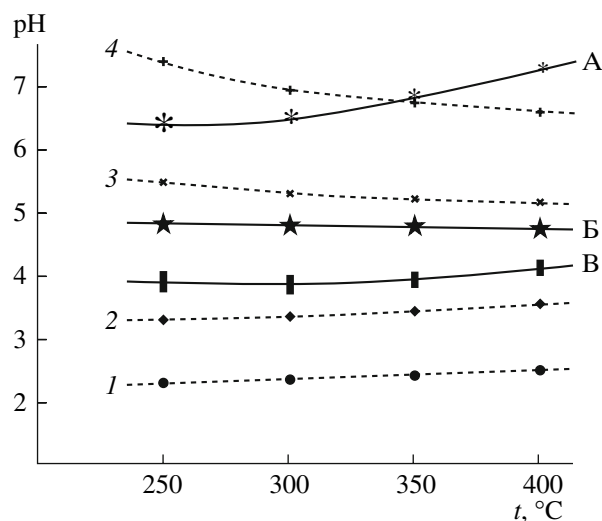
**Рис. 2.** Расчетные тренды кислотности растворов в координатах pH- $t, ^\circ\text{C}$ ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар). Исходные растворы: 1 – 1 m NaCl + 0.01 m HCl; 2 – 1 m NaCl + 0.001 m HCl; 3 – 1 m NaCl; 4 – 1 m NaCl + 0.001 m NaOH; и растворы, буферизируемые ассоциациями: А – *Ep-Qtz-Ab-Cc-Hem-Mgt*, Б – *Ep-Qtz-Ab-Cc-Hem-Py-Mgt* и В – *Hem-Py-Mgt*.

Таблица 4. Золото в среде, буферизуемой ассоциацией *Ep-Qtz-Ab-Cc-Hem-Mgt-Py* ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар)

Комплексы	250	300	350	400°C
	lg m _i			
Au ⁺	-16.36	-14.89	-13.59	-12.42
AuCl ⁰	-12.38	-11.37	-10.36	-9.58
AuCl ₂ ⁻	-11.14	-10.14	-9.15	-8.35
Au(HS) ₂ ⁻	-9.56	-8.14	-7.03	-6.16
AuHS ⁰	-4.94	-4.28	-3.69	-3.28

четыре так же фиксируют уменьшение количества Nd в продуктах реакции. Взаимодействие этой ассоциации, в целом неравновесной, формирует слабощелочную среду ($6.38 < \text{pH} < 6.54$), где растворимость золота несколько возрастает.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение растворимости золота, измеренной в ходе опытов, с результатами расчетов обнаруживает между собой заметное расхождение. В системах без сульфидов расчетные валовые концентрации золота оказываются на 2–3 порядка ниже значений полученных в эксперименте. Это связано, скорее всего, с тем, что в принятой базе данных сведения о гидроксидных комплексах золота отсутствуют, тогда как роль их в слабощелочных и щелочных растворах очевидна [10, 11]. Для оценки возможного вклада этих комплексов в валовую растворимость золота в наших условиях мы рассчитали те же модели при 300, 400°C и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар, но уже с помощью программного комплекса “Гиббс” [12].

База данных в этом случае была представлена банком UNITHERM, включающим гидроксидные комплексы золота. Оказалось, что в этом случае результаты расчетов и физических экспериментов различались менее чем на 0.5 порядка. Так, например, в системе без серы расчетное значение валовой растворимости составило при 300°C – $\text{lg mAu}^{\text{aq}} = -7.45$.

При расчетах систем в присутствии пиритсодержащих ассоциаций с помощью пакета “Селектор”, валовая растворимость золота завышается в сравнении с результатами физических экспериментов примерно на 2 порядка. Это обстоятельство связано, скорее всего, с неадекватными константами нейтрального гидросульфидного комплекса AuHS⁰, который в ходе наших расчетов определяет порядок величин валовой растворимости золота (табл. 4 и 6). В пользу этого говорят расчеты с Anh в минеральной ассоциации (табл. 7). Комплексом, определяющим валовую растворимость золота в этом случае, оказывается Au(HS)₂⁻. В итоге расчетная, и измеренная величины валовой растворимости золота сближаются ($\text{lg mAu} = -7.15$ и -7.26 , соответственно). Имеются сведения, что в растворах при величине $\text{pH} < 5.5$ доминирует комплекс HAu(HS)_2^0 [13, 7].

Отсюда следует, что валовая концентрация золота в растворах более корректно определяется в ходе физического эксперимента. Следует так же добавить, что банки данных названных программных пакетов не учитывают возможное взаимодействие между хлором и гидросульфидными комплексами в сложных растворах. И это обстоятельство может оказать заметное влияние на величину валовой растворимости золота в подобных условиях [14]. В то же время теоретическое моделирование позволяет оценить “in situ” поведение таких параметров как кислотность-щелочность и редокс-потенциал

Таблица 5. Валовая концентрация золота и величина pH в растворах, взаимодействующих с ассоциацией *Ep-Hd-Ab-Cc-Qtz-Hem ± Mgt* ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар)

Раствор	300	350	400	450	500°C
pH					
1 m NaCl + 0.001 m NaOH	7.71	7.35	7.11	7.03	7.18
1 m NaCl	7.71	7.34	7.11	7.03	7.18
1 m NaCl + 10 ⁻³ m HCl	7.70	7.34	7.11	7.03	7.17
1 m NaCl + 0.01 m HCl	7.69	7.33	7.09	7.02	7.02
1 m NaCl + 0.1 m HCl	5.20	4.98	4.92	5.14	5.96
lg m Au _{aq}					
1 m NaCl + 0.001 m NaOH	-11.81	-10.40	-9.15	-8.13	-7.48
1 m NaCl	-11.81	-10.40	-9.15	-8.13	-7.48
1 m NaCl + 10 ⁻³ m HCl	-11.81	-10.40	-9.15	-8.13	-7.48
1 m NaCl + 0.01 m HCl	-11.66	-10.29	-9.08	-8.09	-7.33
1 m NaCl + 0.1 m HCl	-9.49	-8.25	-7.19	-6.49	-7.12

Таблица 6. Валовая концентрация золота и величина рН в растворах, взаимодействующих с ассоциацией *Ep-Hd-Ab-Cc-Qtz-Hem-Py-Mgt* ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар)

Раствор	300	350	400	450	500°C
рН					
1 m NaCl + 0.1 m NaOH	4.69	4.74	4.71	4.46	4.03
1 m NaCl	4.69	4.73	4.71	4.46	4.03
1 m NaCl + 10 ⁻³ m HCl	4.69	4.73	4.71	4.46	4.02
1 m NaCl + 0.01 m HCl	4.49	4.54	4.51	4.26	4.02
1 m NaCl + 0.1 m HCl	3.25	3.31	3.48	3.70	3.98
lg m Au _{aq}					
1 m NaCl + 0.1 m NaOH	-4.20	-3.66	-3.23	-2.89	-2.53
1 m NaCl	-4.20	-3.66	-3.23	-3.89	-2.53
1 m NaCl + 10 ⁻³ m HCl	-4.20	-3.66	-3.23	-2.89	-2.53
1 m NaCl + 0.01 m HCl	-4.17	-3.63	-3.21	-2.88	-2.45
1 m NaCl + 0.1 m HCl	-4.04	-3.51	-3.10	-2.85	-2.49

среды, формирующейся путем взаимодействия хлоридных растворов с конкретными минеральными ассоциациями. То же касается летучести кислорода и серы, а также роли индивидуальных комплексов золота – компонентов его валовой растворимости. Таким образом, сочетание теоретических и физических экспериментов, дополняющих друг друга, оказалось полезным.

В настоящее время известны результаты экспериментального изучения растворимости ряда металлов в среде, буферизуемой комплексными рудно-силикатными ассоциациями. Так, например, при 300–700°C изучена растворимость Cu, Zn и Pb в хлоридных растворах, буферизуемых ассоциациями калишпат-мусковит-кварц (*Fsp-Ms-Qtz*) и магнетит-гематит [1]. Растворимость золота в солянокислой среде была изучена в присутствии совмещенных рудного (РРМ или РНМ) и силикатного (*Fsp-Ms-Qtz*) буферов [15]. Авторы последней работы полагали, что ассоциация *Fsp-Ms-Qtz* определяет рН среды, тогда как – РРМ или РНМ – ее редокс-потенциал. Между тем еще раньше было известно, что ассоциации с сульфидами (РРМ, РНМ) поддерживают, в том числе и кислотность среды в диапазоне $3.3 < \text{pH} < 3.7$ в соответствующих *P-T* условиях [16]. Рассмотренные выше результаты позволяют считать, что кислотность определяет суммарное влияние и рудной, и силикатной составляющих. При этом степень влияния рудной компоненты на валовую растворимость золота, особенно в системе с серой, оказывается определяющей. Необходимо так же отметить различие в положении трендов Т-рН буферных ассоциаций с сульфидами и без них (рис. 2). В первом случае рН среды растет параллельно температуре (А), тогда как во втором эта зависимость практически исчезает (Б).

Присутствие в системе эпидотовых пропицитов и эпидот-геденбергитовых скарнов без сульфидов, базифицирует изначально кислые хлоридные растворы и инициирует, по достижению пороговой концентрации золота, его осаждение. Появление в этих минеральных ассоциациях пирита заметно снижает эффект нейтрализации растворов (рис. 2), поскольку кислотность среды определяет, главным образом, парагенезис *Hem-Py-Mgt*. Равновесными в этом случае оказываются слабокислые растворы, осаждение золота из которых начинается уже при более высокой пороговой концентрации золота (табл. 1 и 2). Этот порог составляет (в мг/л):

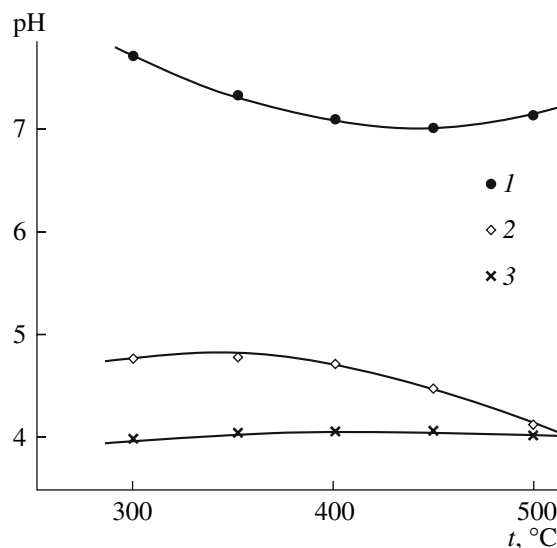
**Рис. 3.** Расчетная диаграмма рН-*t*, °С хлоридных растворов, буферизуемых различными минеральными ассоциациями ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар). 1 – *Ep-Hd-Ab-Qtz-Hem-Mgt*; 2 – *Ep-Hd-Ab-Qtz-Hem-Mgt-Py*; 3 – *Hem-Py-Mgt*.

Таблица 7. Фугитивность кислорода, рН и концентрация золота в растворах, буферлируемых ассоциацией *Ab-Ep-Anh-Qtz-Hem-Py ± Mgt* ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар)

Раствор	300°C			400°C		
	$\lg f_{\text{O}_2}$	pH	$\lg \text{mAu}$	$\lg f_{\text{O}_2}$	pH	$\lg \text{mAu}$
1 m NaCl + 0.001 m NaOH	-30.98	5.85	-7.15	-24.99	5.49	-5.39
1 m NaCl	-30.98	5.84	-7.16	-24.98	5.47	-5.41
1 m NaCl + 0.001 m HCl	-30.98	5.85	-7.15	-24.97	5.46	-5.42
1 m NaCl + 0.1 m HCl*	-30.71	5.35	-7.64	-24.70	4.97	-5.88
1 m NaCl + 0.01 m HCl**	-31.46	6.38	-6.58	-25.58	6.05	-4.77
1 m NaCl + 0.001 m HCl**	-31.46	6.41	-6.55	-25.48	6.07	-4.75
1 m NaCl + 0.001 m NaOH**	-31.46	6.42	-6.54	-25.48	6.08	-4.74
1 m NaCl + 0.01 m NaOH**	-31.46	6.44	-6.52	-25.48	6.10	-4.72
1 m NaCl + 0.1 m NaOH**	-31.46	6.54	-6.36	-25.48	6.16	-4.61

В ходе опыта исходный геденбергит разложился * или сохранился**.

в среде эпидотовых пропицитов без серы 0.004 (при 300°C/1 кбар), повышаясь в случае эпидот-геденбергитовых скарнов до 0.06 (при 400°C/1 кбар) и достигает 0.29 с появлением в них пирита.

Отсутствие сульфидов во вмещающих породах представляет, таким образом, геохимический барьер, на котором из дренируемых растворов может высаживаться золото. Более поздняя сульфидизация, налагаясь на золотосодержащие эпидотовые пропициты и скарны, способствует ремобилизации золота и его переносу в подходящих условиях. Если золото транспортируется гидротермальными растворами преимущественно в виде бисульфидов, то уменьшение активности последних может спровоцировать хорошо известное осаждение сульфидных минералов с включенным золотом. Обычно это может вызвать изменение *P-T* условий и/или при смещении гидротермальных рудоносных растворов с грунтовыми, метеорными или морскими водами. В пользу подобного механизма говорит температура кристаллизации включений с золотом в поздних сульфидах, не превышающая обычно 170°C [17, 18].

На заре экспериментального изучения растворимости золота полагали, что его хлоридные комплексы обычно доминируют над сульфидными [19]. Однако в дальнейшем подтверждение получила альтернатива [20, 7, 14]. Выше показано, что валовая растворимость золота в среде, поддерживаемой изученными минеральными ассоциациями, слабо зависит от концентрации хлора, и роль хлоридных комплексов в ее составе резко подчинена. Появление серы в хлоридных растворах при растворении пирита определяет высокую концентрацию железа в растворе (до 145 ppm при 500°C) [17]. По мнению этого автора, в подобной обстановке гидротермальный транспорт железа осуществляется, главным обра-

зом, комплексом FeCl^+ (что подтверждают и наши расчеты) и золота – $\text{Au}(\text{HS})_2^-$.

Спонтанное замещение геденбергита метастабильным гипсом при 300°C сопровождается некоторым увеличением концентрации золота в сосуществующих растворах (табл. 2). С ростом экспозиции опытов промежуточный гипс переходит в ангидрит и, по достижению равновесия, в соответствии с правилом ступеней Оствальда, концентрация золота вновь уменьшается почти на порядок. На кинетической кривой растворения золота это обстоятельство фиксирует экстремальный максимум (рис. 1). Сходная картина увеличения концентрации золота и, особенно, платины в растворах мы наблюдали ранее [21, 22]. В этом случае при окислении MnO до Mn_3O_4 путем спонтанной кристаллизации метастабильных гидроксидов марганца растворы пересыщались платиной вплоть до ее высаживания в виде металла в процессе закалки. Подобный синергетический кооперативный эффект обусловлен изменением физико-химических параметров среды и, прежде всего, активности воды в процессе перекристаллизации промежуточных неравновесных гидратированных фаз [23]. Известно, что реакции гидратации имеют обычно положительный объемный эффект и являются экзотермическими, что, в свою очередь, благоприятствует растворению рудных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена относительно низкая растворимость золота в хлоридных растворах при их взаимодействии с эпидотовыми пропицитами, не содержащими сульфидов, что объясняется эффектом нейтрализации хлоридных растворов. Показано, что буферные свойства изученных ассоциаций ограничены диапазоном 250–400°C (1 кбар) и кислотно-

стью исходных растворов, не превышающей эквивалента 0.01 mHCl.

В эпидотовых пропилитах и скарнах с сульфидами эффект нейтрализации кислых растворов отсутствует или выражен крайне слабо. Величина pH в подобной обстановке, существенным образом, связана с присутствием в минеральной ассоциации рудных компонентов типа пирит-магнетит-гематит. Сульфидные минералы в среде, дренирующей растворы, способствуют, при соответствующем значении редокс-потенциала, мобилизации золота из вмещающих пород в виде гидросульфидов.

Осаждение золота из гидротермальных растворов происходит по достижению пороговой его концентрации в связи с изменением параметров среды (температура, геохимические барьеры и т.п.). Установлена величина пороговой концентрации золота в водно-хлоридной среде при буферировании ее минеральными ассоциациями эпидотовых пропилитов и эпидот-геденбергитовых скарнов с сульфидами и без них.

Изменение физико-химических параметров системы в процессе самопроизвольной эволюции ее метастабильных твердых фаз может служить объяснением одной из причин спонтанного переотложения полезных компонентов при развитии рудной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hemley J.J., Hunt J.P. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems // *Econ. Geol.* 1992. V. 87. P. 23–43.
- Коржинский Д.С. Особенности постмагматических процессов в вулканических формациях // *Рудоносность вулканогенных формаций* М. Изд. АН СССР. 1963. С. 52–64.
- Русинов В.Л. Метасоматические процессы в вулканогенных толщах. М. Наука. 1989. 210 с.
- Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование устойчивости эпидота в хлоридно-карбонатных растворах // *Геохимия*. 1990. № 1. С. 26–36.
- Плюснина Л.П., Некрасов И.Я. Экспериментальное исследование устойчивости ассоциаций эпидота в калиевых хлоридных растворах // *Докл. РАН*. 1991. Т. 317. № 6. С. 1470–1473.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Щека Ж.А., Фатянов И.И. Физико-химические условия формирования пропилитов месторождения Многовершинного // *Тихоокеанская геол.* 2004. Т. 23. № 3. С. 14–21.
- Hayashi K.J., Ohmoto H. Solubility of gold in NaCl and H₂S-bearing aqueous solutions at 250–350°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 269–278.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кулик Д.А., Павлов А.Л., Третьяков Г.А., Кашик С.А. Минимизация свободной энергии Гиббса при расчете гетерогенных равновесий // *Геология и геофизика*. 1995. Т. 36. № 4. С. 3–21.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. A software package for calculations of the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C // *Computer Geosciences*. 1992. V. 77. P. 899–947.
- Зотов А.В., Баранова Н.Н., Дарьина Т.Г. Устойчивость гидроксокомплекса AuOH^o в воде при 300–500°C и давлении 500–1500 атм. // *Геохимия*. 1985. № 1. С. 105–109.
- Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидроксокомплексов Ag(1), Cu(1) и Au(1) в диапазоне температур 25–500°C и давлений <2000 бар. // *Геохимия*. 2001. N 10. С. 1083–1099.
- Shvarov Yu.V. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes // *Geochem. Intern.* 1999. V. 37. N 6. P. 571–577.
- Shenberger D.H., Barnes H.L. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 269–278.
- Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я. Растворимость золота в комплексной водной сульфидно-хлоридной среде при 300–500°C и P_{общ} = 1 кбар // *Геохимия*. 2001. № 4. С. 394–403.
- Gibert F., Pascal M.L. and Pichavant M. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: experimental study of the stability of hydrosulfide complex of gold (AuHS^o) at 350 to 450°C and 500 bars // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. P. 2931–2948.
- Crerar D.A., Susak N.J., Boresik M., and Schwartz S. Solubility of the buffer assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite in NaCl solutions from 200 to 350°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1978. V. 42. P. 1427–1437.
- Rytuba J. Geochemistry of hydrothermal transport and deposition of gold and sulfide minerals in Carlin-type gold deposits // *US GS. Bull.* 1985. Sp. pap. B164. P. 27–34.
- Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. 1991. М.: Наука. 301 с.
- Wood S.A., Crerar D.A. and Borcsik M.P. Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200 to 350°C // *Econ. Geol.* 1987. V. 82. P. 1864–1887.
- Seward T.M. The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. // *In Gold 82: The geology, Geochemistry and Genesis of Gold Deposits* (ed. R.P. Foster). 1984. P. 165–181.
- Likhoidov G.G., Plyusnina L.P., Scheka J.A., and Aphanas'eva T.B. Experimental study of gold and platinum solubility in a complex fluid under hydrothermal conditions. // *Resource Geology*. 2000. V. 50. No2. P.83–92.
- Плюснина Л.П. Влияние фазовых переходов в системе Mn–O₂–H₂O на растворимость золота и платины при 200–400°C и 1 кбар // *Геохимия*. 2002. № 1. С. 80–86.
- Плюснина Л.П. Минералогенезис и правило ступеней Оствальда в самоорганизующихся геологических системах // *Вестник ДВО РАН*. 2007. N 2. С. 117–122.