

УДК 553.411.065 + 546.591

ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА В ПРОЦЕССЕ ЛИСТВЕНИТИЗАЦИИ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

© 2007 г. Г. Г. Лихойдов, Л. П. Плюснина, Ж. А. Щека

Представлено академиком А. И. Ханчуком 06.06.2006 г.

Поступило 16.06.2006 г.

Метасоматическая формация лиственитов широко распространена в офиолитовых комплексах различного возраста и представляет интерес для геологов в связи с повышенной золотоносностью. Впервые листвениты были описаны на Урале как продукт гидротермального изменения дунитов и перидотитов [1]. Позднее золотоносные листвениты, образованные в ходе гидротермального изменения серпентинитов, изучены в офиолитовых комплексах Аппалачей, Квебека [2], Турции [3], Усть-Депского блока, среднее Приамурье [4]. Обычно к лиственитам относят кварц-карбонатные породы, нередко с примесью хлорита, фуксита, талька, хромита, сульфидов и магнетита. В составе карбонатов преобладают анкерит, магнетит и брейнерит. Лиственитизацию гипербазитов связывают, как правило, с более поздним внедрением орогенных гранитоидов, продуцирующих хлоридно-углекислые флюиды [5]. Отмечаемое нередко повышенное содержание в лиственитах мышьяка, сурьмы и ртути подтверждает участие в их формировании связанных с гранитоидами гидротермальных флюидов [2]. Тогда как присутствие примесей Cr, Ni, Co и Pt говорит об апогипербазитовом составе протолита [4, 6].

Цель настоящей работы – моделирование процесса лиственитизации серпентинитов путем физических экспериментов и термодинамических расчетов в связи с проблемой массопереноса золота сульфидно-углекисло-хлоридными гидротермальными растворами. Взаимодействие хлоридно-углекислых растворов с серпентинитом и лиственитом изучено на изотермах 300 и 400°C при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар, так как интервал образования лиственитов составляет обычно 290–340°C [7].

Эксперименты выполнены ампульным методом в автоклавах, изготовленных из сплавов на титановой основе. Источником золота при растворении служили стенки золотых ампул ($8 \times 0.2 \times 80$ и

$10 \times 0.2 \times 90$ мм). Точность по параметрам составляла $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 30 бар. В качестве исходного использовали водный раствор $1\text{mKCl} + 0.1\text{mHCl}$. Перетертая буферная навеска вместе с раствором помещались в одну и ту же ампулу для оптимизации взаимодействия между ними. Навеска включала природный серпентинит (150 мг) в смеси с пирит-гематит-магнетитовым (РНМ) буфером (150 мг) и представляла, таким образом, совместную рудно-силикатную буферную ассоциацию. Метод совмещения был успешно использован ранее при изучении растворимости золота в хлоридных растворах, взаимодействующих с эпидотовыми пропилитами, и подробно освещен в [8]. Для оценки влияния состава собственно лиственитов на поведение золота в аналогичных сульфидно-углекисло-хлоридных растворах выполнены опыты с природным лиственитом в смеси с РНМ в тех же пропорциях. Состав исходных пород, отобранных из Усть-Депского офиолитового комплекса, приведен в табл.1. Мольная доля CO_2 в опытах с серпентинитом задавалась добавлением щавелевой кислоты, которая разлагалась с выделением углекислоты при вводе экспериментов в режим. В экспериментах с исходным лиственитом мольная доля углекислоты продуцировалась карбонатами и составляла ~ 0.007 . Подготовка закаленных растворов к анализу завершалась экстракцией золота в диоктилсульфид. Содержание золота определялось методом электротермической атомизации и регистрировалось на атомно-абсорбционном спектрометре Solar. Суммарная ошибка составляла ± 10 отн. % Твердые продукты опытов анализировали рентгеном на аппарате ДРОН-3. Длительность опытов составляла 750 и 480 ч при 300 и 400°C соответственно.

Для оценки влияния углекислоты на растворимость золота выполнены опыты, в ходе которых серпентинит взаимодействовал с раствором $1\text{mKCl} + 0.1\text{mHCl}$ при переменном содержании углекислоты ($X_{\text{CO}_2} = 0, 0.005$ и 0.05) в присутствии буфера РНМ. Оказалось, что в отсутствие углекислоты серпентинит не устойчив в хлоридном растворе и замещается хлоритолитом. Хлорит от-

Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток

вечает пеннину и диагностируется по отражениям (d/n) – 14.03; 7.08; 4.72 и 3,55 Å. С введением в систему CO_2 серпентинит замещается лиственитом путем формирования ассоциации карбоната $(\text{Fe, Mg})\text{CO}_3$ с кварцем и пеннином. С ростом X_{CO_2} во флюиде (0.005 → 0.05) гематит в продуктах экспериментов исчезает и появляется пирротин ($d/n = 2.96; 2.64; 2.08; 1.72 \text{ \AA}$). Это обстоятельство связано с выделением свободного водорода в ходе разложения щавелевой кислоты. При малых долях CO_2 дефицит кислорода буферруется навеской РНМ. Но уже при $X_{\text{CO}_2} = 0.05$ система сдвигается в более восстановленную область устойчивости магнетита с пирротинном, что сопровождается некоторым повышением растворимости золота (табл. 2).

Однако объяснить детали поведения золота в условиях физических экспериментов оказалось возможным лишь с помощью термодинамических расчетов. В ходе последних выполнена количественная оценка ряда физико-химических параметров растворов равновесных с твердыми продуктами (f_{O_2} , f_{CO_2} , $f_{\text{H}_2\text{S}}$, pH, и т.д.) и рассчитано соотношение индивидуальных растворимых форм Au в составе валовой растворимости золота. Расчеты выполнены методом минимизации свободной энергии Гиббса гетерогенных систем с помощью программного комплекса “Селектор-С” [9] со встроенной базой данных SUPCRT98 в версии ее последнего обновления (2005 г.). Первая серия расчетов моделировала лиственитизацию серпентинитов в зависимости от состава флюида. В числе исходных использованы растворы H_2O , 1mKCl , $1\text{mKCl} + 0.1\text{mHCl}$, $1\text{mKCl} + 0.1\text{mKOH}$ с переменным количеством углекислоты ($X_{\text{CO}_2} = 0, 0.005$ и 0.05). Минеральный состав системы формировался максимально приближенным к составу, использованному в физическом эксперименте (т.е. модельный серпентинит + смесь РНМ).

Порядок величин валовой растворимости Au оказался по результатам экспериментов и расчетов достаточно близким (табл. 2 и 3), что позволило в рамках изученной модели детализовать поведение золота расчетным методом. В ходе расчетов серпентинит, взаимодействуя с “чистой” водой, определяет слабощелочной характер среды и низкую растворимость золота ($\lg m \text{ Au} = -7.65$ и -6.67 при 300 и 400°C соответственно). Добавление углекислоты к водному флюиду ведет к дальнейшему уменьшению валовой растворимости Au (табл. 3). В среде 1mKCl валовая растворимость Au, даже в присутствии CO_2 , несколько возрастает благодаря появлению хлоридной ее составляющей.

Исходя из возможностей базы данных программного пакета, в расчетах участвовали $\text{Au}(\text{HS})_2^-$,

Таблица 1. Составы лиственита (1) и серпентинита (2), мас. %

Компонент	1	2
SiO_2	30.88	38.66
TiO_2	0.02	0.01
Al_2O_3	0.99	0.87
Fe_2O_3	0.18	6.28
FeO	6.90	2.20
MnO	0.11	0.06
MgO	26.23	37.83
CaO	1.17	0.08
Na_2O	0.09	0.02
K_2O	0.25	0.02
P_2O_5	0.003	0.01
H_2O^+	0.65	12.28
CO_2	32.30	0.20
S	0.11	–
Сумма	99.88	98.52

Таблица 2. Валовая концентрация золота в закаленных растворах, взаимодействовавших с серпентинитами и лиственитами

Серия	Исходная ассоциация	$\lg m \text{ Au}$	
		300°C	400°C
1	Серпентинит + РНМ	-7.73 ± 0.30	-7.42 ± 0.40
2	Лиственит + РНМ	-7.68 ± 0.35	-7.30 ± 0.30
3	Серпентинит + РНМ	-8.13 ± 0.30	-7.55 ± 0.20
4	Серпентинит + РНМ	-7.59 ± 0.35	-7.10 ± 0.20

Серии: 1 – $X_{\text{CO}_2} = 0$, в продуктах хлоритолит + РНМ; 2 – X_{CO_2} задается карбонатами породы; 3 – $X_{\text{CO}_2} = 0.005$, в продуктах лиственит + РНМ; 4 – $X_{\text{CO}_2} = 0.05$; в продуктах лиственит в смеси с пирротинном и магнетитом.

AuCl_3^{2-} , AuCl_2^- , AuCl^0 , Au^+ , AuCl_4^{2-} и Au^{3+} . Два последних комплекса золота оказались ниже виртуального “порога чувствительности” ($1 \cdot 10^{-7}$ моль), прочие приведены в порядке их значимости в составе валовой растворимости. Этот порядок оказался во всем диапазоне расчетных параметров неизменным. Хлоридная составляющая присутствует в комплексном флюиде всегда, однако доля ее в валовой растворимости Au обычно на 2–3 порядка меньше гидросульфидной и определяется AuCl_3^{2-} . Максимально значимая сумма хлоридных комплексов в наиболее кислой среде ($1\text{mKCl} + 0.1\text{mHCl}$; 300°C; $X_{\text{CO}_2} = 0.05$) уступает

Таблица 3. Параметры сульфидно-углекисло-хлоридных растворов и валовая концентрация золота после взаимодействия с серпентинитом ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар, буфер РНМ)

Исходный раствор	pH	lgmAu	lg f_{CO_2}	lg $f_{\text{H}_2\text{S}}$	lg f_{O_2}	lg f_{SO_2}
300°C $X_{\text{CO}_2} = 0.005$						
H ₂ O	5.04	-8.33	1.56	-1.19	-30.98	-6.51
1mKCl	5.30	-7.70	1.75	-1.21		
1mKCl + 0.1mHCl	4.77	-8.20	1.75	-1.21		
1mKCl + 0.1mKOH	5.96	-7.05	1.75	-1.21		
1mKCl + 0.1mKOH*	6.16	-6.80	1.75	-1.16	-31.29	-6.92
$X_{\text{CO}_2} = 0.05$						
H ₂ O	4.53	-8.88	2.42	-1.21	-30.98	-6.51
1mKCl	4.76	-8.27	2.73	-1.22		
1mKCl + 0.1mHCl	4.27	-8.57	2.76	-1.22		
1mKCl + 0.1mKOH	5.96	-7.05	1.75	-1.21		
400°C $X_{\text{CO}_2} = 0.005$						
H ₂ O	5.01	-6.61	1.18	-0.27	-24.29	-2.97
1mKCl	4.87	-6.03	1.57	-0.29		
1mKCl + 0.1mHCl	4.70	-6.15	1.59	-0.29		
1mKCl + 0.1mKOH	5.01	-5.87	1.62	-0.29		
1mKCl + 0.1mKOH*	6.38	-4.37	1.59	-0.02	-25.91	-5.13
$X_{\text{CO}_2} = 0.05$						
H ₂ O	4.81	-6.85	2.04	-0.29	-24.29	-2.97
1mKCl	4.89	-6.08	2.42	-0.30		
1mKCl + 0.1mHCl	4.67	-6.23	2.44	-0.30		
1mKCl + 0.1mKOH	5.29	-5.70	2.39	-0.27	-24.48	-3.23
1mKCl + 0.1mKOH*	5.93	-4.95	2.42	-0.13	-25.33	-4.36

* Поле устойчивости Mg + Py, Нем растворяется (понижение f_{O_2} , см. текст).

гидросульфидному комплексу всего около 0.5 порядка величины lgmAu. В щелочном растворе (1mKCl + 0.1mKOH) гематит не стабилен. Это связано с ростом восстановительного потенциала, pH среды и сопровождается увеличением валовой концентрации Au во флюиде, главным образом за счет роста активности гидросульфидов (табл. 3). Таким образом, несмотря на идентичный способ формирования моделей в среде без KOH, с его появлением в системе емкость твердофазового буфера (РНМ) оказывается недостаточной. В этом случае, скорее всего, буферная роль переходит к продуктам комплексообразования, соотношение которых снижает f_{O_2} системы, вызывая “дефицит” кислорода. В расчетах этот дефицит ликвидировали искусственным добавлением O₂ в состав системы, что позволяло уточнить характер влияния f_{O_2} в конкретных условиях.

Следующая серия расчетов в тех же P - T - μ_i -параметрах моделировала взаимодействие флюида

с лиственитами. Состав расчетного лиственита формировался близким к использованному в физическом эксперименте и включал кварц, карбонаты анкерит-магнезитового ряда, хлорит, серицит, пирит, гематит и магнетит. Различия в модельных составах серпентинита и лиственита иллюстрируют привнос в листвениты, помимо углекислоты и калия, некоторых количеств Ca и Al (табл. 1). Результаты расчетов показаны в табл. 4. Несмотря на отмеченное отличие виртуального состава серпентинита от лиственита, тенденции поведения валовой растворимости золота обеих моделей аналогичны, удовлетворительно объясняют характер изменения ее значений в физическом эксперименте и позволяют сделать следующие выводы.

В сульфидно-углекисло-хлоридных средах валовую растворимость золота определяет устойчивость доминирующего гидросульфидного комплекса. Тем не менее хлоридная составляющая, судя по расчетам, присутствует всегда, но в резко

Таблица 4. Физико-химические параметры хлоридных растворов и валовая концентрация золота после взаимодействия с лиственитом ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар, буфер РНМ)

Раствор	pH	lg mAu	lg f_{CO_2}	lg $f_{\text{H}_2\text{S}}$	lg f_{O_2}	lg f_{SO_2}
300°C						
H ₂ O	5.81	-7.54	1.63	-1.19	} -30.98	-6.51
1mKCl	5.11	-7.89	1.99	-1.21		
1mKCl + 0.1mHCl	4.29	-8.54	2.02	-1.21		
1mKCl + 0.1mKOH	5.61	-7.40	1.95	-1.21		
400°C						
H ₂ O*	5.98	-5.58	1.32	-0.21	-24.69	-3.50
1mKCl*	5.52	-5.34	1.70	-0.13	-25.25	-4.25
1mKCl + 0.1mHCl	4.20	-6.33	1.68	-0.29	-24.29	-2.97
1mKCl + 0.1mKOH*	5.99	-4.83	1.64	-0.06	-25.68	-4.83

* Поле устойчивости Mg + Py, Нем растворяется.

подчиненном количестве. Роль ее усиливается с ростом f_{O_2} и достигает максимума в кислой среде. Появление углекислоты в системе уменьшает валовую растворимость Au, что отмечалось еще в работе [10]. При этом в среде KCl благодаря “высаливанию” этот эффект усиливается. Первостепенное влияние на величину валовой растворимости Au оказывает в изученных условиях редокс-потенциал системы, изменение которого в восстановительную область всегда сопровождается ростом концентрации Au во флюиде.

Возможны два варианта формирования первичных золотоносных лиственитов в верхних горизонтах земной коры. При поступлении глубинного, восстановленного флюида с ювенильной углекислотой главными факторами локализации оруденения будут служить падение температуры и геохимические барьеры, на которых растет окислительный потенциал и уменьшается pH среды. В зоне смешения эндогенных растворов, лишенных углекислоты, с богатыми ею поверхностными водами, основной причиной осаждения золота являются появление в системе углекислоты и повышение окислительного потенциала. В целом это соответствует данным о снижении транспортных способностей подобных комплексных флюидов в отношении золота и других металлов [11]. Появление растворов повышенной щелочности, наоборот, увеличивает подвижность золота в основном за счет гидросульфидов, что может служить причиной частичного выноса его из лиственитов на соответствующих этапах рудообразования. Это позволяет описать детали механизма влияния кислотности-щелочности постагматических флюидов на степень золотоносности лиственитов и процессы их оруденения. Таким образом, в системах с многоактным поступлением ру-

доносных растворов листвениты являются средой, благоприятной для осаждения золота благодаря присутствию карбонатов в их составе.

Авторы благодарны В.П. Молчанову за предоставленные образцы пород Усть-Депского офиолитового блока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН, грант 06-2-СО-08-029 “Геолого-генетические модели крупномасштабных месторождений благородных, цветных и редких металлов Севера Дальнего Востока России”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бородаевский И.Н.* В кн.: Генетические проблемы руд. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 118–127.
2. *Auclair M., Gauthier M., Trottier J. et al.* // Econ. Geol. 1993. V. 88. № 1. P. 123–138.
3. *Ucurum A.* // Ofioliti. 2000. V. 25. № 1. P. 15–29.
4. *Молчанов В.П., Зимин С.С., Октябрьский Р.А. и др.* В кн.: Рудные месторождения континентальных окраин. М., 2000. В. 1. С. 141–169.
5. *Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Огородников В.Н., Волченко Ю.А.* // Литосфера. 2002. № 4. С. 63–77.
6. *Молчанов В.П., Плюснина Л.П., Ханчук А.И. и др.* // ДАН. 2006. Т. 406. № 5. С. 678–682.
7. *Спиридонов Э.М.* // Геология руд, месторождений. 1991. № 2. С. 38–48.
8. *Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Ханчук А.И.* // ДАН. 2003. Т. 389. № 3. С. 394–397.
9. *Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др.* // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. № 4. С. 3–21.
10. *Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П., Моргунов К.Г.* // Геохимия. 1997. № 1. С. 46–57.
11. *Пальянова Г.А., Колонин Г.Р.* // ДАН. 2004. Т. 394. № 3. С. 389–392.