

УДК 553.411.08:552.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ НА ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ (система Fe – As – S – Na – Cl – H₂O)

Н. В. Вилор¹, Л. А. Казьмин², Л. А. Павлова¹

¹*Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск
E-mail: vilor@igc.irk.ru*

²*Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН,
г. Петропавловск-Камчатский
E-mail: kazmin@igc.irk.ru*

При создании численной физико-химической модели формирования золото-кварц-сульфидного оруденения кварц-пирит-арсенопиритового минерального типа проведен расчет термодинамических констант твердых минеральных фаз и компонентов раствора в системе Fe – As – S – Na – Cl – H₂O. Вычислены термодинамические функции миналов мышьяковистого пирита с привлечением данных анализа минералообразования. В водных и сульфидных гидротермальных растворах при температуре 100–300°C для давления ≤ 300 бар и по линии насыщения рассчитана последовательность образующихся парагенезисов с арсенопиритом при пошаговой эволюции раствора, насыщенного по отношению к арсенопириту и при прохождении этого раствора через пиритовую матрицу. Установлены области устойчивости мышьяковистого пирита.

Ключевые слова: арсенопирит, As-пирит, гидротермальный раствор, физико-химическое моделирование, минералообразование.

ВВЕДЕНИЕ

Достижения в изучении геохимии рудогенеза при исследованиях на гидротермальных месторождениях золото-кварцевой, золото-сульфидно-кварцевой и сульфидно-прожилковой рудных формаций основаны на эффективном использовании вычислительной техники с применением полных, надежных и непротиворечивых баз данных по многим параметрам (Chudnenko et al., 1995; Shock et al., 1997; Kargin et al., 2002). Ряд важнейших золоторудных месторождений, выделяющихся крупнейшими запасами, к которым относятся гиганты Олимпиада, Наталка, Неждановское (Константинов и др., 2000; Сафонов, 2003), рудные объекты Верхне-Колымского и Верхне-Селемджинского рудных районов (Горячев и др., 2008), золоторудные гиганты Узбекистана и Киргизии (Конев и др., 2008), относятся к весьма распространенному кварцево-жилковому или кварц-сульфидно-прожилковому пирит-арсенопиритовому минеральному типу. На них пирит (**py**) и арсенопирит (**asp**) являются главными, основными и концентраторами, и носителями золота различной дисперсности в присутствии меньшего количества других сульфидов. Поэтому изучение «тонких» деталей фор-

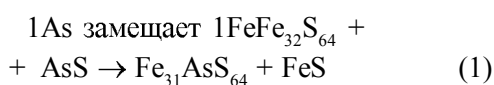
мирования данного безусловно важнейшего парагенезиса и особенно с выяснением условий появления такой распространенной металлоносной фазы, как мышьяковистый пирит (**As-py**), имеет непосредственное приложение в оперативном создании численных моделей минералообразования в конкретных условиях температур, давлений и концентраций на исследуемых месторождениях.

Ассоциация пирита и арсенопирита

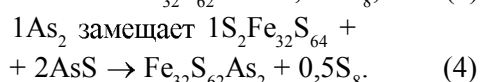
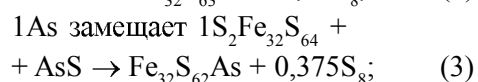
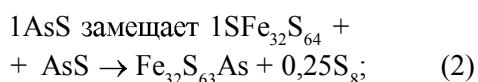
Начиная с работ Л. Кларка (1966), У. Кречмара и С. Скотта (Kretschmar, Scott, 1976), в системе Fe – As – S рассматриваются 3 основных поля устойчивости Fe-минералов: пирита FeS₂, арсенопирита FeAsS и леллингита FeAs₂ (**lo**). На фазовой диаграмме между составами FeAs₂ – FeS₂ отсутствует смесимость, а на уровне мольной доли мышьяка 0,5 (As/As + S) располагается узкий интервал составов собственно арсенопирита FeAsS (Тюкова, Ворошин, 2007). Твердый раствор FeS₂ – As соответствует лишь низким концентрациям с X As не более 0,05 (Reich, Becker, 2006), т. е. около 6 мас.%. Тем не менее мышьяковистые пириты широко распространены на золоторудных месторождениях, где эта фаза концентрирует золото наряду с арсенопиритом и обычным пиритом.

Даже в золоторудном гиганте Сухой Лог с низкими концентрациями As примесь этого элемента в некоторых рудных генерациях пирита варьирует от 0,26 до 0,87 мас.%, а в отдельных случаях достигает 2,5 мас.% (Гаврилов, Кряжев, 2008). Содержание мышьяка в пирите может приближаться к 10 мас.% (Blanchard et al., 2007), а на отдельных золоторудных месторождениях карлинского типа оно повышается до 11,27–19 мас.% (Simon et al., 1999; Cline, 2001).

При дальнейшем повышении содержания мышьяка начинают формироваться домены метастабильного кубического FeAsS , а затем образуется парагенезис **py** + **asp**_{монокл.}. На основании расчетов в терминах плотностной функциональной теории (DFT) М. Блэнчард с соавторами (Blanchard et al., 2007) показали, что в области As-содержащего твердого раствора в пирите возникают дианионные группы AsS . Замещение серы мышьяком в структуре пирита энергетически более выгодно, чем замещение железа, а конфигурация AsS более предпочтительна по сравнению с типом As_2 . По результатам рентгеноструктурных измерений в пирите с содержанием As не более 5 мас.% для восстановительных условий кристаллизации минерала предложен вариант структурного размещения мышьяка:



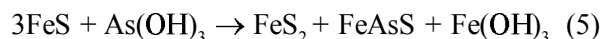
и варианты замещения серы мышьяком:



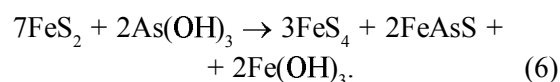
Рассчитанная энергия растворения в реакциях 1–4 (эВ), равная 2,192; 1,116; 3,869 и 2,739 соответственно, выделяет, по мнению авторов, как наиболее благоприятные минимальные значения двух первых реакций, с особой предпочтительностью 2-й. В экспериментах и расчетах с использованием ПК «Гиббс» Г. Р. Колонин, Г. А. Пальянова и Г. П. Широносова (1988, 1991; Г. А. Пальянова, 2008) исследовали устойчивость **asp** в широком кислотно-щелочном интервале растворов при температуре 200–300°C, $p = 500$ бар. Они установили, что поля инконгруэнтной растворимости арсенопирита соответствуют нескольким рудным парагенезисам, сменяющимся в зависимости от кислотно-щелочной ситуации. Выявленный интервал однофазовой, индивидуальной устойчивости арсенопирита, располагающийся в неширокой субщелочной области, характеризуется низким окислительным потенциалом при парциальном давлении

кислорода от $1 \cdot 10^{-35}$ до $1 \cdot 10^{-76,6}$. Широко распространенная ассоциация арсенопирита с пиритом располагается при $\text{pH} \leq 4$.

Отчасти, как альтернативный ход образования арсенопирита, может рассматриваться сорбционный механизм осаждения ионов арсенита As(III) на сульфидной матрице троилита и пирита (Bostic, Fendorf, 2003). Появление арсенопиритового состава, как адсорбированного комплекса, сопровождается образованием гидроксида и метастабильного тетрасульфида железа



или



Сорбция, свойственная аноксидным, восстановительным условиям, увеличивается с повышением щелочности, снижаясь с возрастанием концентрации растворенного сероводорода. В высокосульфидных средах быстро выделяется осадок аурипигмента As_2S_3 (**orp**). Тем не менее в умеренно сероводородных растворах с концентрацией H_2S около 5 ммоль или несколько выше сорбция становится минимальной вследствие стабилизации растворенного мышьяка в форме тиоарсенитов.

Важнейшей частью исследований по созданию численной физико-химической модели формирования золото-кварц-сульфидного оруденения рассматриваемого кварц-пирит-арсенопиритового рудно-минерального типа является расчет термодинамических констант в сульфидарсенитной системе **Fe – As – S – Na – Cl – H₂O**. Включая рассмотрение равновесий парагенезиса **py** + **asp** с частицами раствора, анализ системы требует больших расчетных ресурсов согласованных термодинамических констант в рамках решения обратной задачи физико-химического моделирования с помощью ПК «Селектор». При согласовании значений термодинамических констант зависимых компонентов системы, содержащих Fe, As и S, с базой данных ПК возникла необходимость оценки роли мышьяковистого пирита в парагенезисе **py** + **asp**. Цель данной работы заключается в расчетном определении минеральных ассоциаций, образующихся при взаимодействии гидротермального раствора с арсенопиритом, а также эволюции парагенезисов, по шкале температур с определением условий появления в них **As-py**. В задачу исследования включалось вычисление термодинамических функций миналов данной фазы переменного состава с привлечением анализа минералообразования на золото-кварцевом месторождении пирит-арсенопиритового минерального типа.

Природный объект

Формирование **py** + **asp** ассоциации рассмотрено на золоторудном кварц-сульфидном месторождении Верный, расположенном в северной час-

ти Бодайбинского рудно-россыпного района (Вилор и др., 2007). Металлоносные зоны кварц-сульфидно-прожилкового состава и кварцевых жил залегают в верхнерифейской углеродистой олигомиктовой песчано-сланцевой (аунакитская свита) формации на своде дислоцированной антиклинали II порядка. На рудном узле в формировании золотого оруденения выделяются 5 стадий (Вилор и др., 2007). Начальная стадия соответствует первичному перераспределению низких концентраций Au. На заключительной содержание золота в руде также снижается. **II стадия** – колчеданная (сульфидная) включает гидротермальный привнос и переотложение раннего пирита и образование золотоносных зон сульфидизации с проявлением вкрапленных, линзовидных и конкрециевидных тонко- и мелкозернистых форм пиритовой минерализации, по времени появления коррелирующих с развитием поздней фазы прогрессивной метаморфической зональности Мамско-Бодайбинского зонального метаморфического комплекса. На **III сульфоарсенидной стадии** преобразуются зоны сульфидизации с возникновением кварц-сульфидных прожилков и рудных столбов с высокими концентрациями золота. Уровню **III-А подстадии** соответствует собственно золото-кварц-арсенопиритовое (с пиритом) прожилково-вкрапленное оруденение на месторождении Верный и на аналогичных ему рудных объектах Александр Невский и Чертово Корыто. В рудах преобладает кварц-

пиритовый или кварц-пирит-арсенопиритовый состав с незначительным присутствием пирротина, низкожелезистого сфалерита, халькопирита и относительно редкого тетраэдрита, близкого к фрейбергиту (Вилор и др., 2003). С ним и арсенопиритом ассоциирует самородное золото. Метакристаллы **asp** и шестоватый кварц в виде оторочек располагаются среди пиритовых агрегатов **II стадии** (рис. 1, *a*).

Изучение состава пиритов и арсенопиритов проведено на электронно-зондовых рентгеноспектральных микроаналитических комплексах JCXA-733 и JXA8200 (JEOL Ltd, Japan), соответственно укомплектованных энергетическими спектрометрами: Sahara (Princeton Gamma-Tech Ltd) и MiniCup (Leon Ltd, Japan), а также волновыми спектрометрами TAP, PET и LiF и пятью кристаллами-анализаторами LDE1, LDE2, TAP, TAPN, LDEBN, PETJ, PETH, LiF и LiFH. В качестве образцов сравнения использовали стандартные образцы, аттестованные в Институте геологии, геофизики и минералогии СО РАН (г. Новосибирск): природные пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит и сплав Fe – Co – Ni. Количественные определения содержаний элементов выполняли с помощью волновых спектрометров при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного пучка 20 нА и диаметре зонда 1 мкм, управляя съемкой и пересчитывая регистрируемые относительные интенсивности в концентрации с помощью расчетно-

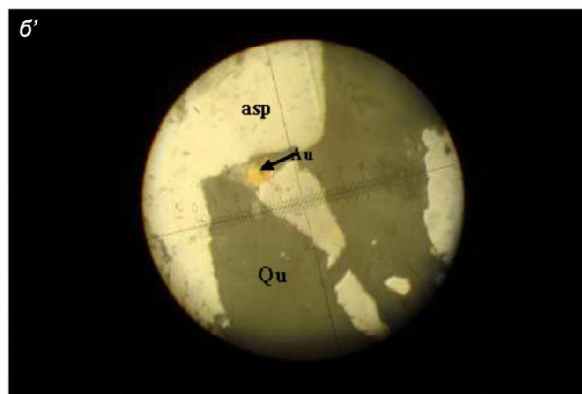
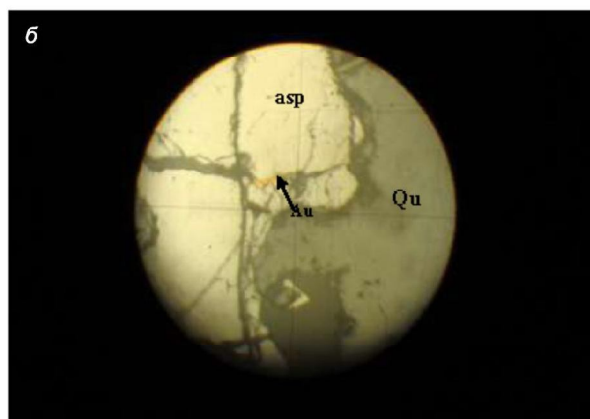


Рис. 1. Пирит-арсенопиритовая руда месторождения Верный (Восточная Сибирь): *a* – метакристаллы **asp** III-А подстадии среди обособлений мелко- и тонкозернистого пирита предшествующей II рудной стадии. **Qu** – кварц шестоватого сложения, **schist** – углеродистый пиритизированный слюдисто-кварц-карбонатный микросланец (метаалевролит); *b*, *b'* – включения золота (**Au**) в арсенопирите (**asp**) и кварце (**Qu**) ($\times 60$)

Fig. 1. Pyrite-arsenopyrite ore from Verny Deposit (East Siberia): *a* – the III-A substage **asp** metacrystals among small- and fine-grained pyrite of the II preceding ore stage. **Qu** is columnar quartz, **schist** is carbonaceous pyrite-altered micaceous-quartz-carbonate microshale (metasiltstone); *b*, *b'* – gold inclusions (**Au**) in arsenopyrite (**asp**) and quartz (**Qu**) (magnification is 60)

управляющего комплекса MARshell32 (Канакин, Карманов, 2006), адаптированного в программное обеспечение микроанализатора JСХА-733. Распределение мышьяка в пиритах изучали, используя комплекс JХА8200. Полученные результаты

соответствуют II категории анализа со средне-квадратическим отклонением результатов, не превышающим допустимое, а сумма компонентов, содержание которых в пробе выше 0,1%, лежит в интервале $99,5 \pm 1,5\%$.

В периферических трещиноватых участках кристаллов **asp** и в прилегающем кварце присутствуют микрозерна золота (см. рис. 1, б) размерностью до 0,22–0,27 мм. Средний состав **asp** (мас.%) ($n = 100$): Fe $34,495 \pm 0,366$, As $46,096 \pm 0,273$, S $19,456 \pm 0,254$ близок к почти стехиометрическому формульному стандарту $Fe_{1,003}As_{1,002}S_{0,988}Co_{0,007}Ni_{0,007}$.

В мышьяковистом пирите концентрации Au и As связаны пропорционально со значимым коэффициентом корреляции 0,765 (Вилор и др., 2007).

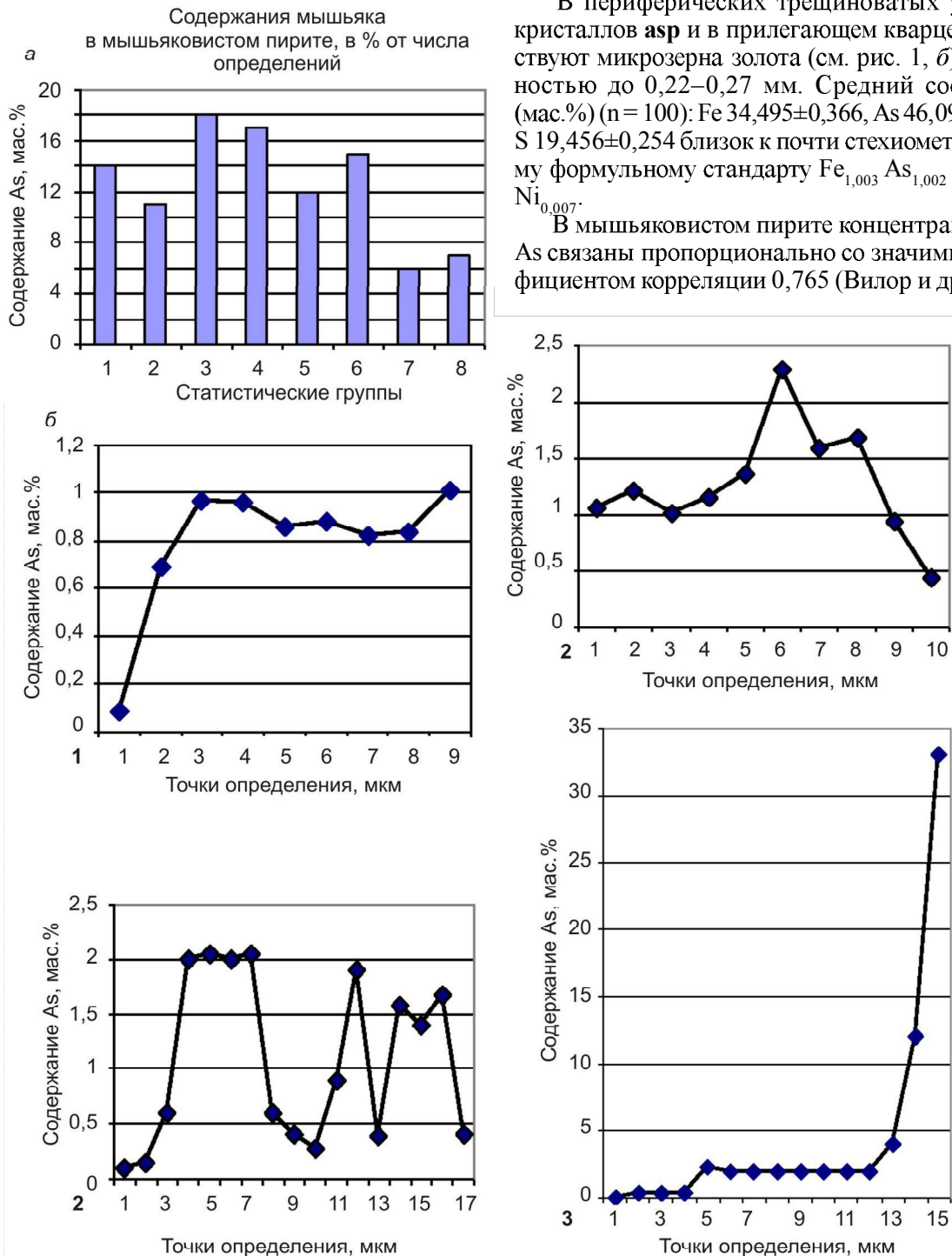
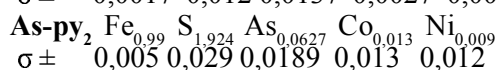
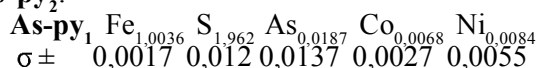


Рис. 2. Составы мышьяковистых пиритов: а – статистические группы содержаний мышьяка в пирите, мас. %: группа 1 – 0,2–0,3; 2 – 0,3–0,4; 3 – 0,4–0,6; 4 – 0,6–0,8; 5 – 0,8–1,0; 6 – 1,0–1,2; 7 – 1,2–1,5; 8 – 1,5–2,5; б – распределение мышьяка в пирите. Два типа распределения: однородное – квазиизотропное (1) и неоднородное – анизотропное (2). Переход между пиритом и арсенопиритом (3)

Fig. 2. Arsenic pyrite compositions: а – the statistical groups of As content of pyrite, mass. %: group 1 – 0.2–0.3; 2 – 0.3–0.4; 3 – 0.4–0.6; 4 – 0.6–0.8; 5 – 0.8–1.0; 6 – 1.0–1.2; 7 – 1.2–1.5; 8 – 1.5–2.5; б – the distribution of As in pyrite. Two types of distribution: homogeneous – quasiisotropic (1) and heterogeneous – anisotropic (2). The pyrite-arsenopyrite transfer (3)

Повышение мышьяковистости **py** до 1800–5000 г/т увеличивает его золотонность до 6,02–15 г/т. Содержания As в пирите прерудной реликтовой диагенетически-эпигенетической и раннеметаморфической стадий, обычно не превышающие 0,151–0,168 мас.%, в **As-py** III-A подстадии достигают 2,5 мас.%. Распределение мышьяка в **As-py** полимодальное (рис. 2, а). Это – интервалы 0,4–0,8 и 1–1,2 мас.%. Присутствуют 2 типа распределения: более или менее однородное – квазиизотропное (1) и неоднородное – анизотропное (2) (см. рис. 2, б, б'). Однако при 1-м типе в кристаллах присутствуют зоны и блоки с содержанием As, ненамного превышающим минимум ранних стадий. При анизотропном распределении возникают локальные максимумы (до 2,3–2,5 мас.% As) с размерами от 4 до 6,5 мкм. Внутри кристаллов присутствуют такие же зоны протяженностью более 41 мкм с шириной до 2,4–5,6 мкм.

Содержания мышьяка, железа и серы в **As-py** обратно пропорциональны коэффициентам корреляции **S – As** – 0,5 (n = 153) и **Fe – As** – 0,4 (n = 150) соответственно. Рудные элементы-примеси располагаются в ряд в порядке частоты распространения и величины концентраций: **Co** → **Ni** → **Cu** → **Zn** → **Pb**. Их содержание не превышает 0,7 мас. % при среднем уровне 0,2–0,1 мас.%.
 В формульном составе пиритов в зависимости от содержания As выделяется группа с замещенной серой (при среднем As 0,443 мас.%, $\sigma = \pm 0,201$) **As-py₁** и группа, в которой мышьяк замещает серу и железо (при среднем As 1,545 мас.% $\sigma = \pm 0,531$) **As-py₂**.



Группа **As-p₂** связана с участками кристаллов **py**, содержащими повышенные концентрации As, и ассоциирует с **asp** III-A подстадии.

МЕТОДИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В целях исследования образования парагенезиса **py** + **asp** и условий появления золотосодержащего **As-py** при взаимодействии ранней рудной пиритовой матрицы с сульфидарсенидным раствором арсенипиритовой подстадии привлечено физико-химическое моделирование (ФХМ) на основе ПК «Селектор» (Казьмин и др., 1975; Карпов, 1981). В решении задач моделирования рудного процесса выделяются два этапа: I – подготовительный и II – собственно расчетной имитации минералообразования. Содержание подготовительного этапа включало решения ряда обратных задач ФХМ в последовательности частных систем для согласования термодинамических констант участвующих зависимых компонентов: ми-

неральных фаз, частиц и комплексов в гидротермальном растворе с основной базой термодинамических данных «Селектора-С» для его версии, данной в работе (Авченко и др., 2009). Согласование по методике, изложенной в статье (Вилор, Казьмин, 2007), объединяло частные системы как элементы одной общей в порядке увеличения числа независимых компонентов. Так, в системе **Fe – Na – Cl – H – O** «магнетит – раствор» (Tremaine, 1977) уточнялись термодинамические функции железистых зависимых компонентов раствора: аква-ионов, хлоридных, гидрооксо- и гидрооксохлоридных комплексов. В системе **Fe – S – Na – Cl – H – O** «пирит – раствор», по данным (Масалович, 1975), аналогичные функции согласовывались для серии Fe комплексов, включающей гидросульфиды, гидрооксогидросульфиды, тиосульфаты. Состав и термодинамические константы для системы **Fe – As – S – Na – Cl – H₂O** согласовывались у Fe комплексов в растворе, включая тиоарсениты, арсениды, арсенаты Fe и Na, а также у твердых минеральных фаз – **asp** и **lo**. Критерием удовлетворительного согласования в соответствии с ранее предложенным алгоритмом решения обратных задач ФХМ (Вилор, Казьмин, 2007) являлось достижение расчетами точности моделируемых экспериментов (Колонин и др., 1988; Pokrovski et al., 2002; Пальянова, 2008) на критерии условия глобального минимума свободной энергии соответствующих систем. Достигнут уровень согласования при следующих термодинамических функциях участвующих сульфидных фаз (табл. 1). В соответствии с предложенным алгоритмом (Вилор, Казьмин, 2007) в базу термодинамических данных включены функции g_i комплексов железа и сульфидарсенидных комплексов, согласованных с основной базой данных «Селектора» при расчетах фазовых соответствий в вышеперечисленных частных системах.

На II этапе расчетной имитации минералообразования получены решения прямых задач ФХМ для исследования состава минеральных парагенезисов в термодинамическом равновесии с раствором при фиксированных P, T и C. Рассчитанная эволюция парагенезисов рассматривает вариант переноса насыщенного раствора через последовательность резервуаров с изобарическим снижением температуры (при 300 бар и насыщенных паров воды) от 300 до 100°C с расчетными точками через 25°C. Смена ассоциаций твердых фаз при эволюции данного насыщенного раствора и инфильтрации его через пиритовую матрицу в соответствии с ситуацией на золоторудном месторождении (см. рис. 1) рассмотрена в расчете состава парагенезисов с координатами pH – температура. Использована аналогичная последовательность резервуаров с изобарическим пошаговым снижением температуры (300 бар). Термодинамические функции **As-py** рассчитаны на ос-

Таблица 1. Согласованные термодинамические функции твердых фаз системы Fe – As – S
Table 1. Coordinated thermodynamic functions of the Fe – As – S system solid phases

Минерал	Функция ΔG^0_{298} , кал/моль	S^0_{298} , кал/мол	Коэффициенты в уравнении теплоемкости			Литературный источник
			a	b	c	
Арсенопирит FeAsS^1	-34843	26,372	18,047	1,142	-1,803	Уточнено по данным ¹
Леллингит FeAs_2	-13985	28,643	18,329	0,741	-1,441	То же
Пирит FeS_2	-38296	12,65	17,88	1,32	-3,05	Химическая..., 1971
Пирит $\text{As}_1\text{Fe}_{0,969}\text{S}_2\text{As}_{0,031}$	-37710	12,356	17,88	1,32	-3,05	Рассчитано по Blanchard et al., 2007
Пирит $\text{As}_2\text{FeS}_{1,969}\text{As}_{0,031}$	-38206	12,485	17,88	1,32	-3,05	
Пирит $\text{As}_3\text{FeS}_{1,934}\text{As}_{0,031}$	-37970	12,563	17,88	1,32	-3,05	
Пирит $\text{As}_4\text{FeS}_{1,934}\text{As}_{0,062}$	-38116	12,512	17,88	1,32	-3,05	
Пирротин $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$	-22361	14,515	7,5	14,794	0	Yokokawa, 1988
Аурипигмент As_2S_3	-40296	39,101	25,251	8,709	0	То же
Реальгар As_2S_2^2	-30520	30,305	17,88	1,32	-3,05	«
Мышьяк As	0	8,4	5,23	2,22	0	Химическая..., 1971
Сера $\text{S}^0_{\text{ромб}}$	0	7,6	3,58	6,24	0	То же
Магнетит Fe_3O_4	-242710	34,928	743,3	-720,11	58,73	Дорогокупец и др., 1988; Yokokawa, 1988
Гематит Fe_2O_3	-177366	20,889	278,68	-217,45	24,32	То же
Арсенолит As_4O_6	-275461	51,195	42,09	-5,456	Не расч.	Yokokawa, 1988

¹ Колонин и др., 1988; Pokrovski et al., 2002; Папинкин и др., 1989; Perfetti et al., 2008.

² Уточнено по данным экспериментов Г. Д. Мироновой и др., 1983, 1990.

новании свойств серии составов данной фазы, приведенных в работе (Blanchard et al., 2007), для которой учтены 4 стехиометрических минала: $\text{As-py}_1\text{Fe}_{0,96875}\text{S}_2\text{As}_{0,03125}$ (1As замещает 1Fe), $\text{As-py}_2\text{FeS}_{1,96785}\text{As}_{0,03125}$ (1AsS замещает 1S₂), $\text{As-py}_3\text{FeS}_{1,93375}\text{As}_{0,03125}$ (1As замещает 1S₂ + 1S_{вакансия}), $\text{As-py}_4\text{FeS}_{1,93375}\text{As}_{0,0625}$ (2 As⁻¹ замещает 1 S₂²⁻). Кислотность-щелочность раствора соответствовала участвующим концентрациям HCl от 1×10^{-4} до 0,1 m и NaOH от 1×10^{-4} до 1 m. В расчете системы Fe – As – S – Na – Cl – H₂O принимают участие 559 зависимых компонентов, включая 404 иона и другие частицы раствора, 50 твердых фаз и 105 компонентов газовой фазы. Характеристическим для системы является присутствие в растворе арсенатов Na и Fe, арсенидов Fe, тиоарсенидов, тиосульфатов Na и Fe, полисульфидов, натровых сульфидов и сульфатов, а также производных сложных кислот, содержащих серу.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фазовый состав системы «арсенопирит + раствор»

При взаимодействии сероводородного раствора (0,01 H₂S m, 300 бар) и asp парагенезисы с участием сульфидов мышьяка и железа, а также магнетита (mt) сменяются в зависимости от температуры и состава (pH) гидротермального раствора (рис. 3, а). С увеличением щелочности на фоне возрастания температуры формируется последовательность ассоциаций: арсенопирит + реальгар (re) (\pm мышьяк элементарный, As_N) → арсенопирит → арсенопирит + магнетит > арсенопирит +

магнетит + леллингит с преимущественно инконгруэнтной растворимостью asp. Поле конгруэнтной растворимости минерала ограничивается 150–200-градусной изотермой в слабокислотном – близнейтральном интервале. Ниже ее преобладающий asp замещается ассоциацией asp + py. Сульфидарсенидная минеральная группа, в которой сосуществуют asp с orp, re и As_N, устойчива только в кислотных растворах. При снижении давления до уровня упругости насыщенных паров воды положение границ оксидно-арсенидной ассоциации почти не меняется. Но относительно высокотемпературная часть mt + asp поля опускается в более кислотные условия, как и нижняя кислотная граница устойчивости asp. В отсутствие As_N поле re + asp расширяется. За счет сужения поля asp + py в низкотемпературной умеренно кислотной зоне увеличивается область сосуществования asp + py + orp. При составе системы asp + вода под давлением 300 бар, без дополнительного H₂S в растворе расширяется поле asp + lo + mt, опускаясь до pH = 6. Py выбывает из парагенезисов. Выделяется неширокая зона конгруэнтной растворимости asp от слабокислотных при температуре 300°C (pH = 3–4,2) до близнейтральных-щелочных (pH = 6–8) условиях при 100°C. В кислотной области располагаются ассоциации asp с re и As_N. При снижении давления до уровня упругости насыщенных паров воды в данной системе несколько расширяются по щелочности и температуре поля asp + mt и orp + re за счет выхода As_N, который находится в ассоциации с asp только выше 250°C и pH около 2 и менее.

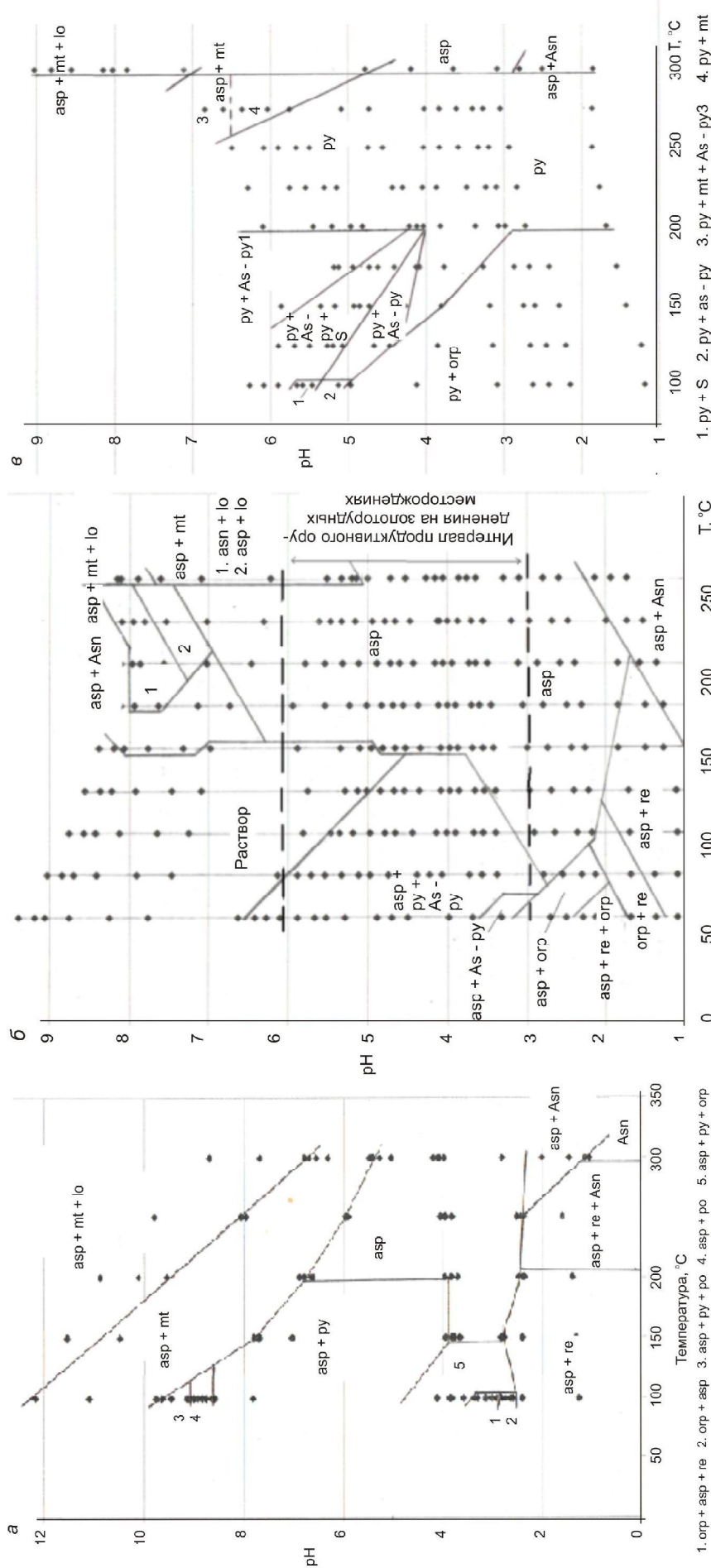


Рис. 3. Рассчитанные парагенезисы с участием **asp**, **py** и **As-py** в системе **Fe-As-S-Na-Cl-H₂O**: *a* – взаимодействие **asp** с сернистым раствором (0,01 H₂S m, 300 бар); *б* – эволюция составов твердых фаз в контакте с раствором, насыщенным относительно **asp** при 300°C; *в* – составы твердых фаз в контакте с раствором, насыщенным относительно **asp** при 300°C, при прохождении его через пиритовую матрицу

Fig. 3. The calculated arsenopyrite, pyrite and arsenic pyrite parageneses in the **Fe-As-S-Na-Cl-H₂O** system: *a* – arsenopyrite interacting with sulfide solution (0.01 H₂S m, 300 bar); *б* – the evolution of the composition of solid phases contacting arsenopyrite-saturated solution at 300°C; *в* – the composition of solid phases contacting arsenopyrite-saturated solution at 300°C on its migration through the pyrite matrix.

Последовательности парагенезисов при кислотно-щелочной эволюции раствора, насыщенного арсенопиритом

В мезотермальном интервале формирования продуктивного золотого оруденения исследуются изменения в составе твердых фаз, выделяющихся из раствора, проникающего в растворо(флюидо)доминирующую зону флюидной системы (ФС) (см.

рис. 3, б). Взаимодействие с окружающей минеральной средой не рассматривается. Численно воспроизведено перемещение массы раствора, насыщенного по отношению к арсенопириту при температуре 300°C (300 бар; 0,01 H₂S m) в последовательности резервуаров. Соотношение ассоциаций твердых фаз при стартовом состоянии (t = 300°C) аналогично рассмотренному на рис. 3, а. Они сменяются соответственно увеличению щелочности раствора в ряду от **asp** + **As_N** в кислотной части к **asp**, **asp** + **mt** и **asp** + **lo** + **mt** в щелочной части диаграммы. При продвижении раствора по гидротермальной колонне (последовательности резервуаров) со снижающейся температурой выраженная смена ассоциаций твердых фаз, выделяющихся из раствора, свойственна кислотному интервалу с pH = 1–3. Здесь пара **asp** + **As_N**, устойчивая до 225°C, сменяется **asp** в присутствии сульфидов As: **re** и **orp** в разных сочетаниях.

Слабокислый – близнейтральный интервал диаграммы (см. рис. 3, б) соответствует полю конгруэнтной растворимости **asp**, которое около 200°C и ниже сменяется парагенезисом **asp** + **py** с участием мышьяковистого пирита **As-py₃**. На 100-градусном пределе к нему иногда добавляется разновидность, насыщенная мышьяком, – **As-py₄**. В близнейтральной и щелочной частях фазовой диаграммы располагается поле раствора, где минеральные новообразования отсутствуют. При достижении 200-градусной изотермы с ростом щелочности устойчива ассоциация **asp** и **lo** с **As_N**, который не появляется за 300-градусной изотермой.

Инфильтрация насыщенного раствора через пиритовую матрицу

Инфильтрация раствора, насыщенного по отношению к **asp** при 300°C, через пиритовую мат-

Таблица 2. Рассчитанная инверсия pH при взаимодействии раствора, насыщенного в отношении **asp**, с пиритом

Table 2. The calculated pH inversion for arsenopyrite-saturated solution reacting with pyrite

	Концентрация кислотного или щелочного компонента раствора, m							
	0,001 HCl		0,001 NaOH		0,01 NaOH		1 NaOH	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
В равновесии с арсенопиритом (300°C), p = 300 бар	3,65	–	4,781	–	7,111	–	9,025	–
В равновесии с пиритом (275°C), p = 300 бар	3,614	+0,0036	4,025	+0,756	4,728	+2,383	6,842	+2,183

Примечание. ΔpH = pH в растворе с **asp** – pH в растворе с **py**.

Note. ΔpH = pH in solution + **asp** – pH in solution + **py**.

рицу 2-й рудной стадии на месторождении с понижением температуры, также моделируется переходом его через последовательность резервуаров. В зависимости от pH формируются четыре основных поля парагенезисов (см. рис. 3, в): 1 – монominеральный **py**, устойчивый до 175–200°C независимо от кислотности-щелочности; 2 – ассоциация **py** + **orp**, расположенная при температуре от 175°C в кислом – слабокислом интервале; 3 – сосуществование **py** и **As-py₁** иногда с участием серы. Здесь **orp** появляется около 100°C в близнейтральном интервале; 4 – парагенезис **py** + **mt** + **As-py₃** находится от 275°C и выше при увеличении щелочности исходного раствора. Вследствие взаимодействия с **py** на фоне понижения температуры в щелочном растворе, насыщенном относительно **asp**, значительно уменьшается pH, хотя концентрация NaOH возрастет (табл. 2). Эффект обусловлен повышением содержания сульфатов.

Таким образом, на контакте сосуществующих сульфидов **py** и **asp** резко изменяются кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия со снижением щелочности гидротермального раствора, особенно с образованием буферной ассоциации **py** + **mt**. В низкотемпературных участках последовательности взаимодействия раствора с пиритом возможно появление некоторого избытка метастабильной серы. Ее последующее окисление является причиной пострудных преобразований, соответствующих стадии аргиллизаций.

ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние внешних параметров: P, T и состава раствора на парагенезисы с участием АПИ

Выделяются три поля характеристической растворимости **asp**, в тесной зависимости от кислотности-щелочности контактирующего раствора (см. рис. 3, а). В кислотной (pH до 4) преоблада-

ет инконгруэнтное растворение **asp** с образованием сульфидов мышьяка и собственно мышьяка. Но в слабокислотном интервале с pH 3–4 до 150°C располагается узкое поле конгруэнтной растворимости исходного минерала. Близнейтральной-щелочной области свойственны мономинеральный **asp** до 200°C и ассоциации его с сульфидами Fe при уменьшении температуры ниже 175–200°C. В щелочной области **asp** растворяется инконгруэнтно с появлением **mt** и **lo**. Поля конгруэнтной растворимости **asp**, его мономинеральной устойчивости охватывают интервалы pH от 2–3 (300°C) до 8–9 (100°C) независимо от давления и состава реагирующего раствора. Однако инконгруэнтная растворимость в сопровождении **py** проявляется только в сернистых растворах, при некотором избытке H₂S (0,001–0,01 м). Изменения concentra-

ций участвующих элементов Fe и As от pH по температуре при слабой зависимости от состава раствора и давления имеют одинаковые тенденции (табл. 3). Концентрация железа снижается на 4 порядка с переходом от кислотного интервала к щелочному от 4–6 · 10⁻² (pH около 2) до 2,4 · 10⁻⁶ м (pH = 8,7). Концентрация As минимальна в близнейтральном интервале pH 4–7 при конгруэнтной растворимости **asp** на уровне 2,4 · 10⁻³ м. Она увеличивается с ростом кислотности в области устойчивости сульфидов мышьяка до 3 · 10⁻² м (pH = 2,2) и в щелочной области в присутствии **mt** и **lo** до 1,3 · 10⁻¹ м соответственно (pH = 8,8). Таким образом, в слабокислотном интервале содержания Fe и As близкие и высокие, образуют области совместной миграции. В щелочных условиях подвижность железа резко ограничивает-

Таблица 3. Рассчитанные концентрации железа и мышьяка (lg m) в растворе при смене парагенезисов
Table 3. The calculated Fe and As solution concentrations (lg m) at changing parageneses

Состав раствора, параметры	pH											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,01m H ₂ S, 100°C Fe	-1,58		-2,92	-3,17			-5,79				-5,10	-4,11
As	-4,61		-3,59	-3,18			-4,45				-4,16	-4,13
300 бар 300°C Fe		-1,32	-2,32	-2,60	-4,38		-5,66	-5,61				
As		-1,75	-2,32	-2,60	-3,26		-1,88	-0,86				
0,01m H ₂ S, 100°C Fe		-1,15	-2,19		-4,79				-6,18		-5,78	-5,30
As		-5,96	-6,36		-6,09				-2,9		-2,36	-2,45
днпв 300°C Fe		-1,16	-2,20	-2,586	-4,40		-5,75	-5,74				
As		-1,50	-2,26	-2,593	-3,22		-1,88	-0,87				
Вода, 100°C Fe	-1,65	-2,65				-5,97			-5,54	-5,36	-5,18	-4,91
As	-6,53	-7,00				-5,97			-5,42	-4,91	-4,38	-3,45
300 бар 300°C Fe		-1,32	-2,33	-3,529	-4,91	-5,56	-5,66	-5,61				
As		-1,84	-2,59	-3,165	-2,99	-2,64	-1,84	-0,87				
Вода, 100°C Fe		-1,18		-3,316	-5,59		-6,08		-5,96	-5,12	-5,76	-5,3
As		-4,48		-4,89	-5,86		-6,08		-4,4	-3,73	-2,82	-2,18
днпв 300°C Fe		-1,17		-3,1	-4,80	-5,36	-5,75	-5,74				
As		-2,55		-3,1	-2,99	-2,16	-1,83	-0,86				

Таблица 4. Рассчитанные концентрации моляльных (m) ведущих форм переноса основных компонентов в растворе, насыщенном относительно **asp**

Table 4. The calculated concentrations (m) of the leading transfer types of main components in arsenopyrite-saturated solution

300°C			200°C			100°C		
As	Fe	S	As	Fe	S	As	Fe	S
H ₃ AsS ₃ ⁰ 7,4 · 10 ⁻⁴	Fe ²⁺ 2,1 · 10 ⁻⁵	HS ⁻ 7,8 · 10 ⁻³	H ₃ AsS ₃ 7 · 10 ⁻⁴	Fe ²⁺ 2,4 · 10 ⁻⁶	H ₂ S 5,5 · 10 ⁻⁵	H ₃ AsS ₃ 3,2 · 10 ⁻⁵	Fe ²⁺ 1,5 · 10 ⁻⁴	H ₂ S 1,9 · 10 ⁻³
H ₂ AsS ₃ ⁻ 7,8 · 10 ⁻⁷	FeOH ⁺ 2,5 · 10 ⁻⁶		H ₂ AsS ₃ ⁻ 3,2 · 10 ⁻⁵	FeHS ⁺ 7,1 · 10 ⁻⁴	HS ⁻ 7,7 · 10 ⁻³	H ₂ AsS ₃ ⁻ 2,6 · 10 ⁻⁴	FeHS ⁺ 7,5 · 10 ⁻⁴	HS ⁻ 6,6 · 10 ⁻³
H ₃ AsO ₃ ⁰ 1,3 · 10 ⁻⁶	FeHS ⁺ 7,1 · 10 ⁻⁴		HAsS ₃ ²⁻ 5,7 · 10 ⁻⁷	Fe(HS) ₂ ⁰ 1,4 · 10 ⁻⁵		HAsS ₃ ²⁻ 7,4 · 10 ⁻⁵	Fe(HS) ₂ ⁰ 5,4 · 10 ⁻⁴	
	Fe(HS) ₂ ⁰ 7,8 · 10 ⁻⁶		HAsS ₂ ⁰ 2 · 10 ⁻⁷	Fe(HS) ₃ ⁻ 1,7 · 10 ⁻⁶		AsS ₃ ³⁻ 6,7 · 10 ⁻⁶		
	Fe(HS) ₃ ⁻ 1,4 · 10 ⁻⁶							

Примечание. Концентрации рассчитаны для переноса в стартовом 0,007 м растворе NaOH, насыщенном **asp** при температуре 300°C.

Note. Concentrations were calculated for transport by the start 0.007 NaOH m solution, saturated by **asp** near 300°C.

ся, а у As возрастает. Здесь миграция элементов раздельная.

Формирование парагенезисов с участием арсенопирита и мышьяковистого пирита

Моделирование инфильтрации раствора, насыщенного по отношению к арсенопириту при 300°C (300 бар) (см. рис. 3, б), через последовательность термоячеек с отделением раствора от образовавшихся равновесных твердых фаз в координатах рН–температура отражает формирование кислотной, щелочной и продуктивной групп **asp** содержащих ассоциаций – парагенезисов. Однако кислотная группа (рН ≤ 3) с участием фазы **As_N** и сульфидов As и щелочная (рН ≥ 6–6,5) в присутствии **mt**, **lo** и **As_N** реально маловероятны скорее всего из-за крайне редко встречаемых параметров сильной кислотности и щелочности в восстановительных гипотермальных глубинных растворах. Наиболее распространен на рудных месторождениях слабокислотный – близнейтральный продуктивный интервал устойчивости мономинерального **asp** до 200°C и сменяющий его с понижением температуры парагенезис с **py** и **As-py₁₋₃**. Особенность данного и примыкающего щелочного интервала составляет пространство ненасыщенных растворов ниже 200°C (рН ≥ 6). Вполне допустимо, что, появляясь в зоне оруденения с предшествующими рудными ассоциациями, такие растворы производят выщелачивание рудного вещества, создавая в залежах их «пустые» части. На всем протяжении поля устойчивости мономинерального **asp** (на примере вектора состава с рН = 4,53, NaOH = 0,007 м) вплоть до 150°C мольные соотношения Fe, As и S стабилизированы на уровне 7 : 7 : 100. Они изменяются до 3 : 6 : 100 и 0,84 : 4 : 97 для 125 и 100°C соответственно при выделении продуктивной ассоциации **asp + py + As-py₁₋₃**. Ведущим формам переноса основных компонентов системы присуща сульфидная мотивация составов преобладающих комплексов (табл. 4).

Транспорт мышьяка в виде тиоарсенидов **H₃AsS₃** с диссоциатами преобладает. Лишь при температуре 300°C и выше вровень с ним выходят концентрации мышьяковистой кислоты **H₃AsO₃⁰**. Железо связывается акваионом **Fe²⁺** и гидросульфид-ионами. Значение первого с ростом температуры понижается. При 300°C с ними конкурирует простой гидрооксокомплекс **FeOH⁺**. Преобладающими мигрантами серы выступают **HS⁻** и **H₂S**. Перенос As и Fe раздельный. Рассчитанные концентрации их совместных форм – арсенатов, арсенидов, тиоарсенидов крайне незначительны.

При вступлении раствора, насыщенного по отношению к **asp** при 300°C, в пиритовую матрицу в мономинеральном поле пирита не происходит образование дополнительных фаз при снижении температуры до 175°C, за исключением относительно высокотемпературного щелочного участ-

Таблица 5. Рассчитанные концентрации мышьяковистого раствора в контакте с пиритом
Table 5. The calculated arsenic solution component concentrations contacting pyrite

Температура, °C	Концентрация кислотного и щелочного компонента раствора, м														
	m Fe					m As					m S				
	0,001 HCl	0,001 NaOH	0,5 NaOH	0,001 HCl	0,001 NaOH	0,5 NaOH	0,001 HCl	0,001 NaOH	0,5 NaOH	0,001 HCl	0,001 NaOH	0,5 NaOH	0,001 HCl	0,001 NaOH	0,5 NaOH
300	6,57·10 ⁻⁴	1,03·10 ⁻⁴	2,49·10 ⁻⁶	6,60·10 ⁻⁴	2,71·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻²	1,66·10 ⁻³	1,27·10 ⁻³	4,13·10 ⁻¹						
275	1,07·10 ⁻³	3,58·10 ⁻⁴	4,96·10 ⁻⁵	6,60·10 ⁻⁴	2,71·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻²	3,32·10 ⁻³	2,61·10 ⁻³	5,86·10 ⁻¹						
250	8,07·10 ⁻⁴	9,92·10 ⁻⁵	9,245·10 ⁻⁶	6,60·10 ⁻⁴	2,71·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻²	2,80·10 ⁻³	2,09·10 ⁻³	6,11·10 ⁻¹						
225	6,93·10 ⁻⁴	2,08·10 ⁻⁵	1,67·10 ⁻⁶	6,60·10 ⁻⁴	2,71·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻²	2,68·10 ⁻³	1,93·10 ⁻³	6,11·10 ⁻¹						
200	5,82·10 ⁻⁴	3,65·10 ⁻⁶	2,76·10 ⁻⁷	6,60·10 ⁻⁴	2,71·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻²	2,56·10 ⁻³	1,9·10 ⁻³	6,11·10 ⁻¹						
175	4,70·10 ⁻⁴	5,81·10 ⁻⁷	4,3·10 ⁻⁸	6,50·10 ⁻⁴	2,71·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻²	2,44·10 ⁻³	1,89·10 ⁻³	6,11·10 ⁻¹						
150	4,00·10 ⁻⁴	8,96·10 ⁻⁸	8,34·10 ⁻⁹	5,30·10 ⁻⁴	2,71·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻²	2,18·10 ⁻³	1,89·10 ⁻³	5,94·10 ⁻¹						
125	3,43·10 ⁻⁴	1,21·10 ⁻⁸	≤ 1·10 ⁻¹²	2,45·10 ⁻⁴	1,77·10 ⁻⁴	5,61·10 ⁻²	1,67·10 ⁻³	1,75·10 ⁻³	5,77·10 ⁻¹						
100	1,96·10 ⁻⁴	1,52·10 ⁻⁹	≤ 1·10 ⁻¹²	3,40·10 ⁻⁵	6,62·10 ⁻⁵	5,61·10 ⁻²	1,22·10 ⁻³	1,58·10 ⁻³	5,67·10 ⁻¹						

ка (275°C) с ассоциацией **py** + **mt** и ранним **As-py₃** (см. рис. 3, в). Ниже 200°C в близнеитральном интервале устойчивы ассоциации **py** и железозамещенного **As-py₁**. Состав раствора дифференцируется только по концентрации железа и слабее для мышьяка с дальнейшим уменьшением температуры и возрастанием pH на фоне концентрации серы, изменяющейся в пределах 1-го порядка (табл. 5).

На уровне появления **As-py₁** содержание железа в растворе становится крайне низким, менее $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ м. Преобладающей формой переноса мышьяка являются тиаарсениты, среди которых доминируют H_3AsS_3 и его диссоциаты. При увеличении щелочности возрастает роль арсенатов и арсенитов. Но на 100-градусной изотерме существенно главенствуют тиаарсениты. В кислотном и слабощелочном растворах железо находится в форме гидросульфида $FeHS^+$, которому на один порядок уступает концентрация аква-иона Fe^{2+} . На уровне 150°C и ниже увеличивается значение $Fe(HS)_2^0$ и $Fe(HS)_3^-$. К преобладающим в растворе HS^- и H_2S с увеличением щелочности $NaSO_4^-$ и SO_4^{2-} , концентрации которых ниже на 1–2 порядка.

К динамике выделения **asp**

Присутствие **asp** в рассчитанных парагенезисах (см. рис. 3, а, б) обусловлено включением этой фазы в стартовый состав каждого из вариантов расчета образующих частных систем. Поэтому молярные отношения Fe, As и S стабилизированы в насыщенных растворах равновесием с АПИ, но постепенно уменьшаются со снижением температуры менее 200°C при появлении незначительного количества дополнительной фазы **As-py_{1,3}**. При взаимодействии раствора с пиритовой матрицей **asp** отсутствует в рассчитанных фазовых составах. Причиной является устойчивая диспропорция валовых концентраций растворенных мышьяка и железа, в основе которой находятся низкие молярности Fe, уменьшающиеся на фоне снижения температуры от $1,1 \cdot 10^{-4}$ (275°C) до $2,2 \cdot 10^{-8}$ м (150–125°C) и определяемые низкой конгруэнтной растворимостью пирита. Но высокие рассчитанные концентрации As, задаваемые исходным насыщением раствора относительно **asp** при 300°C, не реализуются в твердую фазу вследствие дефицита Fe, за исключением небольшого количества **As-py₁**, так как при конгруэнтной растворимости **asp** концентрации Fe и As должны быть полностью сопоставимы.

В продуктивном интервале рассчитанных арсенопиритовых парагенезисов и в варианте инфльтрации раствора через пирит его мышьяковистая разновидность фиксируется при температуре ниже 200°C. Появление этой важнейшей, широко распространенной золотосодержащей минеральной фазы – **As-py** весьма типично на бога-

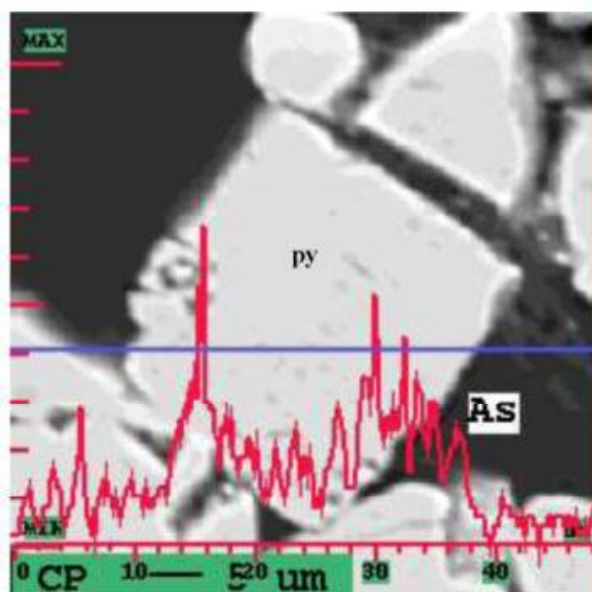


Рис. 4. Рентгеновское излучение центров в субструктуре As-содержащего пирита. Изображение поверхности зерна минерала в обратнорассеянных электронах. Кривая показывает распределение характеристического рентгеновского излучения мышьяка по указанному на изображении сечению (прямая линия)

Fig. 4. The X-ray radiation of centers in the As pyrite substructure. The mineral grain surface is imaged in reversely dispersed electrons. The curve shows the distribution of characteristic X-ray radiation of As over the cross-section (the straight line)

тых месторождениях карлинского типа, где он образуется в рудах совместно с марказитом при температуре 200–150°C (Cline, 2001). В целом же на рассматриваемом древнем (поздний рифей – средний палеозой) глубинном месторождении входение As в пириты ограничивается 2,5 мас.%. И поскольку между составами **asp** и **py** нет переходных промежуточных соотношений, то за пределами указанных содержаний As, вероятно, при его привносе в пирите начинает формироваться структура, которая при достижении стехиометрических соотношений образующих элементов сразу соответствует микровключению **asp**, далее разрастающемуся в отдельный метакристалл – вкрапленник, порфириобласт. Новообразование вкрапленников арсенопирита отчетливо проявлено среди обособлений пирита предшествующей рудной стадии (см. рис. 1).

С помощью электронно-зондового микроанализа замечено проявление аналога этой предшествующей почти неупорядоченной субструктуры в отдельных блоках сопутствующего мышьяковистого пирита. Изучение распределения характеристического рентгеновского излучения мышьяка позволило выделить мышьяковистые центры, расположенные в пиритовой матрице. На рис. 4 мышьяковистым центрам в As-содержащем пи-

рите соответствуют пики на кривой распределения излучения. Очевидно, образование такой субструктуры соответствует состоянию саморазвивающейся ФС в точке бифуркации с возникновением стабильной структуры, обеспечивающей рост вкрапленных кристаллов **asp**.

ВЫВОДЫ

1. Мышьяковистый пирит с содержанием As до 6, а то и 10 мас.% широко распространен на золоторудных месторождениях, где эта фаза концентрирует золото наряду с арсениопиритом и обычным пиритом. В области As-содержащего твердого раствора в пирите возникают дианионные группы AsS. На месторождении Верный в формульном составе рудных мышьяковистых пиритов в зависимости от содержания As выделяется группа с замещенной серой (при среднем As 0,443 мас.%, $\sigma = \pm 0,201$) **As-py₁** и группа, в которой мышьяк замещает серу и железо (при среднем As 1,545 мас.%, $\sigma = \pm 0,531$) **As-py₂**. Группа **As-py₂** связана с участками кристаллов **py**, содержащими повышенные концентрации As.

2. Согласованы термодинамические функции твердых фаз системы **Fe – As – S – Cl – Na – H₂O**, включая **As-py** и частицы в водном растворе.

3. В наиболее распространенном на рудных месторождениях слабокислотном – близнеитральном продуктивном интервале устойчив мономинеральный **asp** до 200°C, сменяющийся при понижении температуры парагенезисом **py + py₁₋₃**.

4. При вступлении раствора, насыщенного по отношению к **asp** при 300°C, в пиритовую матрицу в мономинеральном поле пирита не образуются дополнительные фазы при снижении температуры от 175–200°C. Ниже 200°C в близнеитральном интервале устойчива ассоциация **py** и железозамещенного **As-py₁**.

5. Между составами **asp** и **py** нет переходных промежуточных соотношений, и с привнесом As в пирите возможно формирование структур, которые при достижении стехиометрических соотношений образующих элементов дают микровключения **asp**, соответствующие прохождению системой точки бифуркации. Далее развиваются отдельные метакристаллы – вкрапленники **asp**.

ЛИТЕРАТУРА

Авченко О. В., Чудненко К. В., Александров И. А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. – М.: Наука, 2009. – 229 с.

Вилор Н. В., Казьмин Л. А. Применение физико-химического моделирования при исследовании сульфидно-арсенидных комплексов в гидротермальных растворах // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48, № 6. – С. 589–603.

Вилор Н. В., Кажарская М. Г., Бычинский В. А. и др. Геохимические корреляции и динамика соотношений «раствор – порода» в рудоносных флюидных системах // Геохимия. – 2003. – № 12. – С. 1305–1317.

Вилор Н. В., Кажарская М. Г., Чупарина Е. В. и др. Распределение концентраций золота в месторождениях Бодайбинского рудного района // Руды и металлы. – 2007. – № 1. – С. 34–43.

Гаврилов А. М., Кряжев С. Г. Минералого-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог // Разведка и охрана недр. – 2008. – № 8. – С. 3–16.

Горячев Н. А., Викентьева О. В., Бортников Н. С. и др. Наталкинское месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода, условия формирования руд (Северо-Восток России) // Геология рудных месторождений. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 414–444.

Дорогокупец П. И., Карнов И. К., Лашкевич В. В. и др. Изобарно-изотермические потенциалы минералов и компонентов водного раствора в программном комплексе «Селектор» // Физико-химические модели в геохимии. – Новосибирск: СО «Наука», 1988. – С. 124–147.

Казьмин Л. А., Халиуллина О. А., Карнов И. К. Расчет химических равновесий поликомпонентных гетерогенных систем методом минимизации свободной энергии // Информ. бюл. Алгоритмы и программы. ВНИИЦ. – 1975. – № 3.

Канакин С. В., Карманов Н. С. Архитектура и основные возможности программного комплекса MARshell-32: тез. докл. V Рос. конф. по рентгеноспектральному анализу. – Иркутск, 2006. – С. 48.

Карнов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – С. 172.

Кларк Л. Фазовые отношения в системе Fe – As – S // Проблемы эндогенных месторождений. – М.: Мир, 1966. – Вып. 3. – С. 160–250.

Колонин Г. Р., Пальянова Г. А. Арсениопиритсодержащие минеральные ассоциации как индикаторы физико-химических условий гидротермального рудообразования // Геохимия. – 1991. – № 10. – С. 1481–1491.

Колонин Г. Р., Пальянова Г. А., Широносова Г. П. Устойчивость и растворимость арсениопирита в гидротермальных растворах // Геохимия. – 1988. – № 6. – С. 843–856.

Конеев Р. И., Хамитов Р. А., Мун Ю. С. и др. Нанохимический ряд золотых и золото-серебряных месторождений Узбекистана // Нанохимия золота: тр. симп. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – С. 92–100.

Константинов М. М., Некрасов Е. М., Сидоров А. А., Стружков С. Ф. Золоторудные гиганты России и мира. – М.: Науч. мир, 2000. – 268 с.

Масалович А. М. Перенос вещества при отложении пирита в гидротермальных системах // Геология рудных месторождений. – 1975. – Т. 17, № 2. – С. 59–69.

Миронова Г. Д., Зотов А. В., Гулько Н. И. Экспериментальное определение растворимости аурипигмента в кислых растворах при 25–150°C // Геохимия. – 1983. – № 12. – С. 1762–1768.

Миронова Г. Д., Зотов А. В., Гулько Н. И. Экспериментальное исследование растворимости аурипигмента в сульфидных растворах при 25–150°C и устойчивость сульфидных комплексов мышьяка // Там же. – 1990. – № 5. – С. 691–703.

Пальянова Г. А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – С. 220.

- Пашилкин А. С., Муратова В. А., Антюхова А. М., Моисеев Н. В. Теплоемкость и термодинамические функции арсенопирита // Неорганические материалы. – 1989. – Т. 23, №2. – С. 221–224.
- Сафонов Ю. Г. Золоторудные и золотосодержащие месторождения мира – генезис и металлогенический потенциал // Геология рудных месторождений. – 2003. – Т. 45, №4. – С. 305–320.
- Тюкова Е. Э., Ворошин С. В. Состав и парагенезис арсенопирита в месторождениях и вмещающих породах Верхне-Колымского района (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций). – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2007. – С. 107.
- Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. – Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1971. – 385 с.
- Blanchard M., Alfredson M., Brodholt J. et al. Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: ADFT study // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2007. – Vol. 71, No. 3. – P. 624–630.
- Bostick B. C., Fendorf S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂) // Ibid. – 2003. – Vol. 67, No. 5. – P. 909–921.
- Chudnenko K. V., Karpov I. K., Bychinskii V. A., Kulik D. A. Current status of the SELEKTOR software package // Water-rock interaction / eds. Y. K. Kharaka, O. V. Chudaev: Proc. 8th Inter. Symp. on Water-Rock Interaction. A. A. Balkema. – Vladivostok, 1995. – P. 725–727.
- Cline J. S. Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at Getchell Carlin-type gold deposit, north-central Nevada // Econ. Geol. – 2001. – Vol. 96, No. 1. – P. 75–89.
- Karpov I. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A., Bychinskii V. A. The complex programming minimization of five thermodynamic potentials other, than Gibbs energy in geochemical modeling // Am. Journ. of Sci. – 2002. – Vol. 302, No. 4. – P. 281–311.
- Kretschmar U., Scott S. D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // Canad. Mineral. – 1976. – Vol. 14. – P. 364–386.
- Perfetti E., Pokrovski G. S., Ballerat-Busserolles K. et al. Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350°C and 300 bar and revised thermodynamic properties of As(OH)₃⁰(aq), AsO(OH)₃⁰(aq) and iron sulfarsenide minerals // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2008. – Vol. 72, No. 3. – P. 713–731.
- Pokrovski G. S., Kara S., Roux J. Stability and solubility of arsenopyrite in crustal fluids // Ibid. – 2002. – Vol. 66, No. 13. – P. 2361–2378.
- Reich M., Becker V. First principles calculation of thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite // Chemical Geology. – 2006. – Vol. 225. – P. 278–290.
- Shock E. L., Sassani L., Willes M., Sverjensky D. A. Inorganic species in geologic fluids: correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous hydroxide complexes // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1997. – Vol. 61, No. 5. – P. 907–950.
- Simon G., Kesler S. E., Chryssoulis S. Geochemistry and texture of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implication for deposition of gold in Carlin-type deposits // Econ. Geol. – 1999. – Vol. 94, No. 3. – P. 405–422.
- Tremaine P. R., von Massov R., Shierman G. R. A calculation of Gibbs free energy for ferrous ions and the solubility of magnetite in H₂O and D₂O to 300°C // Thermochim. Acta. – 1977. – Vol. 19, No. 3. – P. 287–300.
- Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. National Chem. Labor. for Industry. – 1988. – Vol. 83, No. 11. – P. 27–121.

Поступила в редакцию 07.06.2010 г.

PHYSICO-CHEMICAL MODELS OF ORE-FORMING PROCESSES ASSOCIATED WITH Fe–As–S–Na–Cl–H₂O SULFOARSENIDE SYSTEM AT GOLD LODES

N. V. Vilor, L. A. Kazmin, L. A. Pavlova

The processes of Au quartz-sulfide mineralization of quartz-pyrite-arsenopyrite type are simulated in terms of a numerical physicochemical model underlain by calculated thermodynamic constants of solid mineral phases and soluble components of the Fe–As–S–Na–Cl–H₂O sulfoarsenide system. The thermodynamic functions of arsenic pyrite minerals are calculated using the analytical data available on ore-forming processes. Successively forming arsenopyrite parageneses are calculated for water and sulfide hydrothermal solutions at temperatures 100–300°C, pressure 300 bar and by the saturation line in conditions of a step-by-step evolution of arsenopyrite-saturated solution and its migration through the pyrite matrix. The stable arsenic pyrite areas are established.

Key words: arsenopyrite, As pyrite, hydrothermal solution, physicochemical modeling, mineral-forming processes.