

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОПИЛИТОВ РАЙОНА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ МНОГОВЕРШИННОГО (НИЖНЕЕ ПРИАМУРЬЕ)***Л.П. Плюснина, Г.Г. Лихойдов, Ж.А. Щека, И.И. Фатьянов**Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

Основываясь на составе природных минеральных ассоциаций, главным образом пропилитов, Многовершинного месторождения изучены реакции гидролиза с участием эпидота и/или геденбергита, альбита, других минералов. Выбранные минеральные ассоциации определяют в ходе взаимодействия с флюидом поведение золота при образовании месторождений. Растворимость золота при 300 и 400 °С ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар) в модельном флюиде была изучена экспериментально в присутствии выбранных твердофазовых буферов. Гидротермальная среда моделировалась растворами 1mNaCl переменной кислотности. Ряд физико-химических параметров были рассчитаны методом минимизации свободной энергии Гиббса систем с помощью пакетов программ "Селектор-С" и "Гиббс". В итоге установлена буферная емкость изученных минеральных ассоциаций и рассчитаны значения рН и фугитивности кислорода в изученном Р-Т диапазоне. Установлено, что растворимость золота растет с температурой ($\lg m_{\text{Au}}$): от -7,54 до -7,26 и вплоть до -6,69 при температуре выше 360 °С благодаря спонтанному формированию геденбергита в условиях роста рН среды. Показано, что пропилиты представляют эффективный геохимический барьер, осаждение золота на котором происходит в случае, когда валовое его содержание в гидротермальном флюиде достигает (мг/литр): 0,004 и 0,011 при 300 и 400 °С ($P=1$ кбар), соответственно. Аналогично, в присутствии геденбергита эти величины возрастают до 0,02 и 0,06.

Ключевые слова: золото, растворимость, эпидотовые пропилиты, эксперимент, расчет, Многовершинное месторождение, Нижнее Приамурье.

ВВЕДЕНИЕ

Большинству золоторудных и полиметаллических месторождений, расположенных в пределах вулканотектонических структур, свойственны проявления различных метасоматических процессов. Яркой иллюстрацией служит золото-серебряное Многовершинное месторождение, расположенное в Нижнем Приамурье на северном окончании Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса (рис. 1). Рудное поле приурочено к Улской андезитоидной вулканоструктуре – составной части Бекчиулского вулканоплутона. Главные особенности его строения, состав минеральных ассоциаций и зон околорудных изменений были рассмотрены ранее [1, 4, 15–17 и др.]. По этим данным покровные и субвулканические андезиты, вмещающие месторождение, подверглись площадной пропилитизации и кислотному выщелачиванию. Интенсивно пропилитизированы и дорудные дайки гранодиорит-порфиоров, тогда как более поздние гранитоиды Бекчиулского плутона такого рода изменений не испытали. Эпидотовые пропилиты

формируют довольно однородный фон, на котором выделяются локальные участки более интенсивной пропилитизации вплоть до появления метасоматических тел и жил эпидозитов. Эпидотовые пропилиты сменяются по границам с кварцево-рудными жилами зонами адуляр-серицит-хлоритового состава, которые являются результатом преобразования эпидотовых пропилитов под воздействием кислых гидротерм. Наряду с метасоматитами стадии кислотного выщелачивания на Многовершинном месторождении в подчиненном количестве (5–10 %) развиты скарноподобные тела, осложняющие строение рудолокализирующих структур. Обычно они образуют маломощные линзовидные тела небольшой протяженности и сложены пироксенами салитового (диопсид-геденбергитового) состава, железистым гранатом, эпидотом, актинолитом с примесью гематита, карбоната и кварца [17]. Скарноподобные тела отсутствуют в участках жильно-метасоматических зон, залегающих среди терригенных пород фундамента вулканической постройки. Наибольшего развития они до-

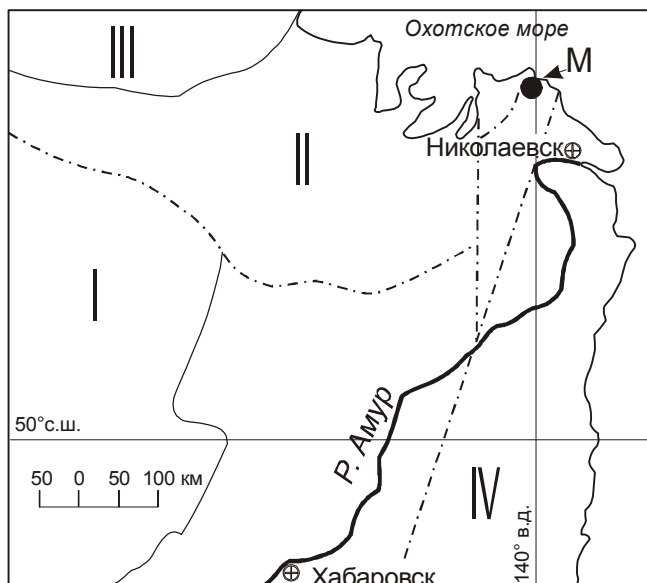


Рис. 1. Упрощенная геолого-географическая схема расположения Многовершинного месторождения (составлена по данным [8]).

М – месторождение Многовершинное; I – Буреинский массив; II – Монголо-Охотская складчатая система; III – Сибирский кратон; IV – Сихотэ-Алинская складчатая система; штрих-пунктиром обозначены главные дизъюнктивные нарушения.

стигают на верхних и средних уровнях жильно-метасоматических зон, расположенных в вулканитах. Наличие скарновых ассоциаций является отличительной чертой Многовершинного месторождения, что позволяет отнести его по классификации В.Д. Мельникова [7] к "полипородной" скарново-пропилитовой формации золоторудных месторождений.

Надежная количественная характеристика массопереноса золота гидротермальными растворами, дренирующими подобные породы, до настоящего времени отсутствует. Известно, что в процессе формирования месторождений взаимодействие водопорода фиксирует рН растворов, контролируя, таким образом, растворимость металлов и их отложение [20]. Вулканиты основного и среднего состава, взаимодействуя с кислыми гидротермальными растворами, нейтрализуют последние и стимулируют осаждение рудных минералов [5]. В связи с этим мы предлагаем рассмотреть модель взаимодействия гидротермальных золотоносных хлоридных растворов с типичными ассоциациями минералов эпидотовых пропилитов и пироксеновых скарнов в системе Ca-Na-Fe-Al-Si-H₂O-CO₂-Cl-O₂.

Взаимодействие эпидот-полевошпатовой ассоциации с надкритическими хлоридными растворами было рассмотрено при температуре выше 450°C

для геологических систем методом термодинамических расчетов [18]. Поля устойчивости эпидотовых ассоциаций в растворах NaCl и KCl переменной кислотности были изучены экспериментально при 250–500 °C и P_{общ} = 1 кбар [11, 12]. В результате установлено, что взаимодействие этих ассоциаций с хлоридными растворами переменной кислотности (1,8 < рН < 8,6) формирует слабощелочные среды, основность которых меняется в зависимости от температуры в диапазоне 6,6 < рН < 7,4. Как оказалось, в этих условиях буферизуется и окислительный потенциал, который, в свою очередь, связан с массопереносом рудных компонентов.

Устойчивость эпидотовых пропилитов в растворах хлоридов калия и натрия ограничена реакциями гидролиза эпидота, приведенными в табл. 1. Топология этой системы представлена на диаграммах (рис. 2), где поля устойчивости минеральных ассоциаций ограничены по температуре, величине активности натрия и фугитивности кислорода [10]. На основании геологических и экспериментальных данных было показано, что по мере роста температуры и щелочности среды эпидот-кварцевая ассоциация замещается альбит-геденбергитовой [11]. Переход между этими породами происходит в природе при повышенном градиенте физико-химических параметров. Существенную роль в осаждении золота, как и любого металла, в присутствии тех или иных пород играет его растворимость. В рамках этих представлений полезно оценить растворимость золота в хлоридной среде, буферизуемой типичными минеральными ассоциациями эпидотовых пропилитов и геденбергит-альбитовых скарнов. Изучение растворимости золота в подобных условиях позволяет оценить его поведение при переходе от эпидотовых про-

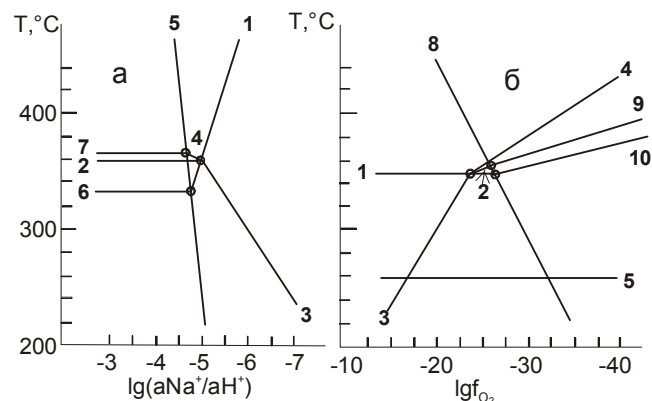


Рис. 2. Топология системы Na-K-Ca-Mg-Fe-Al-Si-CO₂-H₂O в координатах T – lg(aNa⁺/aH⁺) (а) и T – lgf_{O₂} (б). Цифры у линий равновесия соответствуют номерам реакций в табл. 1

Таблица 1. Минеральные равновесия в системе Na-K-Ca-Fe-Mg-Al-Si-H₂O-CO₂-O₂, при вполне подвижном поведении Na и K.

№	Реакция*
1	$Ep_{33} + 3Qtz + 0,5H_2O + 2CO_2 + 2Na^+ = 2Ab + 0,5Hem + 2Cal + 2H^+$
2	$4,8Ep + 3Act + 10,6 H_2O + 15,6 CO_2 = 4Chl + 15,6Cal + 27,34Qtz + 0,234Hem + 0,942O_2$
3	$3Act + 9,6Ab + 2,164Hem + 8,2H_2O + 6CO_2 + 9,6H^+ = 4Chl + 6Cal + 41,74Qtz + 1,006O_2 + 9,6Na^+$
4	$4,333Ep + 3Act + 0,94Ab + 10,36H_2O + 14,66CO_2 + 0,94H^+ = 4Chl + 14,66Cal + 28,74Qtz + 1,02O_2 + 0,94Na^+$
5	$3Ab + K^+ + 2H^+ = Ms + 6Qtz + 3Na^+$
6	$Ep + 1,5H_2O + 6CO_2 + 2K^+ = 2Ms + 1,5Hem + 6Cal + 3Qtz + 2H^+$
7	$3Ep + 4Chl + 19,544Qtz + 1,002O_2 + 5,2K^+ = 3Act + 5,2Ms + 3,664Hem + 6,7H_2O + 5,2H^+$
8	$2Mag + 0,5O_2 = 3Hem$
9	$4,8Ep + 3Act + 10,06H_2O + 15,6CO_2 = 4Chl + 15,6Cal + 27,34Qtz + 0,156Mag + 0,98O_2$
10	$Ep + 3Qtz + 0,5H_2O + 2CO_2 + 2Na^+ = 2Ab + 2Cal + 0,333Mag + 0,084O_2 + 2H^+$

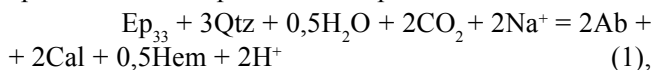
Примечание. * – здесь и ниже аббревиатура минералов соответствует рекомендациям [21].

пилитов к геденбергит-альбитовым скарнам, уточнить особенности мобилизации, отложения и переноса в соответствующих геологических обстановках.

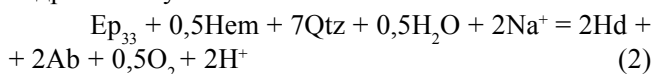
Целью настоящей работы явилось моделирование процессов взаимодействия типичных минеральных ассоциаций эпидотовых пропилитов и геденбергит-эпидотовых скарнов с золотосодержащими хлоридными растворами путем физических экспериментов и термодинамических расчетов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Поле устойчивости эпидота ограничено в натриевой системе реакцией гидролиза:



где 33 означает железистость эпидота (величину мольного отношения $[Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Al)] \cdot 100\%$). Ассоциация $Ep + Ab + Cal + Qtz$ замещалась в ходе опытов (раствор 1mNaCl + 10⁻³mNaOH) при температуре выше 360°C ассоциацией, содержащей геденбергит, $Hd + Ep + Ab + Qtz$, которая характерна уже для скарнов [11]. Этот процесс осуществляется путем гидролиза с участием окисления–восстановления:



При моделировании поведения золота в хлоридных растворах (250–500°C, $P_{общ} = 1$ кбар) в качестве буфера pH и f_{O_2} выбраны реакции (1) и (2). Они ограничивают устойчивость эпидота по температуре, величине pH и активности Na⁺. Предварительно мы рассчитали взаимодействие металлического Au с ассоциациями $Ep_{33} + Ab + Cal + Qtz + Hem + Mag$ (1) и $Ep_{33} + Hd + Ab + Qtz + Hem + Mag$ (2) в растворах 1mNaCl переменной кислотности. Использовался программный комплекс "Селектор-С" [3] со встроенной базой данных SUPCRT98. Количественное соотношение твердых фаз и раствора отвечало модалному в физическом эксперименте. В соответствии с

возможностями использованной базы данных, в расчетах были учтены следующие формы золота в растворе: Au⁺, Au³⁺, AuCl⁰, AuCl₂⁻, AuCl₃²⁻ и AuCl₄⁻. В отсутствие гидроксидных комплексов Au, только концентрации AuCl⁰, AuCl₂⁻, AuCl₃²⁻ оказались выше принятого "порога чувствительности = 10⁻¹⁸mAu", и лишь при более высокой температуре появлялся ион Au⁺ в значимых концентрациях.

Взаимодействие золотоносных хлоридных растворов с ассоциациями (1) и (2) с помощью физического эксперимента мы изучили на изотермах 300 и 400 °C при общем давлении 1 кбар. В этом случае тонкоизмельченная смесь твердых фаз (200 мг) каждой из названных ассоциаций вводилась с одним из растворов (1mNaCl, 1mNaCl+10⁻³mHCl, 1mNaCl+10⁻³mNaOH) в золотые ампулы (9×0,2×80 мм). Непосредственный контакт между реагентами оптимизировал, таким образом, условия проведения опытов. Количество раствора, в соответствии с коэффициентом заполнения ампул, менялось от 3 до 3,5 мл. Источником золота при растворении служили стенки ампул. Экспозиция опытов была установлена кинетическими сериями и составляла при 300 °C – 21 и 400 °C – 15 суток. Отбор, обработка и анализ закаленных растворов выполнялись способом, подробно описанным в [6]. Концентрация золота определялась атомно-абсорбционным методом на приборе фирмы Hitachi с точностью ±20 % отн. Фазовый состав буферной ассоциации контролировался после опытов с помощью рентгена на ДРОН-3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальное изучение реакции (1) в растворах NaCl переменной кислотности позволило построить количественную диаграмму T – pH (рис. 3а), иллюстрирующую поля устойчивости эпидот-кварцевой (I), альбит-кальцит-гематитовой (II) и альбит-геденберитовой ассоциаций (III) в натриевой системе.

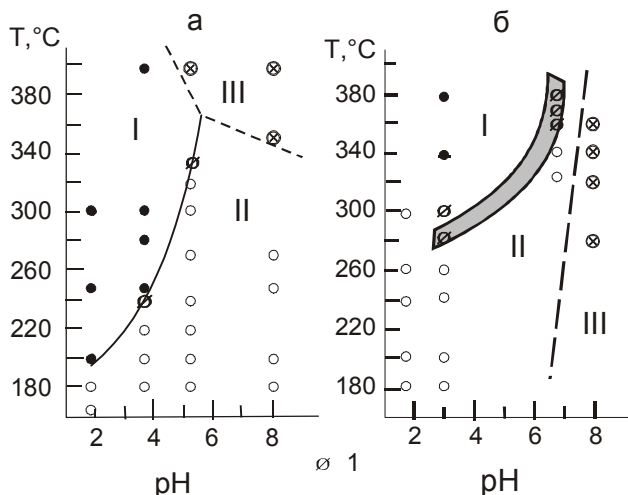


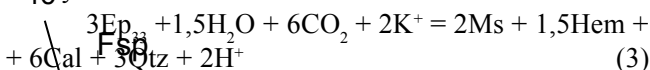
Рис. 3. Граница устойчивости эпидота в натриевой (а) и калиевой (б) системах.

Поля устойчивости: (а) I – Ep+Qtz, II – Ab-Cal-Hem, III – Ab+Cpx; (б) I – Ep, II – Ms+Cal+Qtz+Hem, III – Kfs. Затемнена область неопределенности; кружками обозначены опыты, выполненные в названных полях устойчивости, 1 – опыты в условиях равновесия.

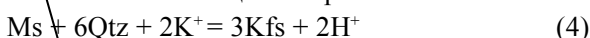
Рис. 4. Устойчивость эпидот-мусковитовой ассоциации (3) в зависимости от температуры и активности калия в растворе.

4а – эпидот-ортоклазовое равновесие, по данным Montoya, Hemley [22]; 4б – то же, по данным Покровского [14].

Поскольку на месторождении эпидот наряду с альбитом нередко ассоциирует с мусковитом и ортоклазом, интерес представляет степень влияния на устойчивость таких ассоциаций химических потенциалов не только Na, но и K (табл.1). Устойчивость эпидота в растворах KCl ограничена реакцией с участием мусковита:



Изучение реакций (1) и (3) позволило построить количественные диаграммы в координатах T – pH [12], в том числе и в калиевой системе (рис. 3б). В ходе экспериментов было установлено, что мусковит в растворе 1mKCl+10⁻³mKOH замещается ортоклазом по схеме:



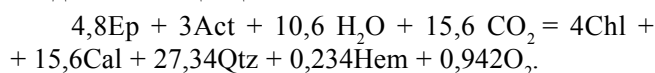
Появление калиевого полевого шпата в опытах отмечено при 280°C [12]. Положение линии равновесия (4) в координатах T – lg([K⁺]/[H⁺]) рассчитано по зависимости:

$$2RT \ln \left(\frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} \right) = \Delta G^T + \Delta V_{298}^S \times (P-1) - 6RT \ln f_{\text{CO}_2} - 1,5 RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}}$$

(в предположении, что активность Ep₃₃ = 1), где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, ln[K⁺]/[H⁺] – натуральный логарифм отношения активностей ионов K и H, ΔG^T – изменение свободной Гиббса реакции при данной T, ΔV₂₉₈^S – изменение стандартного мольного объема твердых участников реакции, P – давление в барах, f_i – фугитивность га-

зов. Расчетная линия равновесия (3) вплоть до пересечения с равновесием реакции (4) показана по данным разных авторов на рис. 4. Мусковит-ортоклазовое равновесие (4) изучено экспериментально [22] и рассчитано В.А. Покровским [14]. Полученные этими авторами результаты различаются температурой появления калиевого полевого шпата. Однако первое появление Kfs в наших опытах совпадает с результатами расчета В.А. Покровского. Таким образом, Ep₃₃ в ассоциации с мусковитом или серицитом фиксирует температуру ниже 280°C, а его парагенезис с ортоклазом свидетельствует о более высоких температуре и активности калия. Экспериментально установлено, что эпидот в 1mKCl+10⁻³mHCl и более кислых растворах неустойчив. Это ограничивает буферную емкость ассоциации (3) средой с более высокой основностью – в нашем случае 1mKCl+10⁻³HCl, 1mKCl или 1mKCl+10⁻³mKOH.

Из числа реакций, приведенных на рис. 2 и в табл. 1, изучена также гидратация–карбонатизация эпидота в ассоциации с актинолитом:



Эта реакция интересна тем, что характеризует продукты пропилитизации в ходе как региональных, так и околорудных изменений. Данное равновесие не зависит от активности щелочей и устанавливается при 330±30 °C (P_{общ} = 1кбар) в условиях фугитивности кислорода, задаваемой буфером CuO-

Cu_2O , и низкого парциального давления углекислоты, генерируемого растворимостью кальцита. При более низкой f_{O_2} в присутствии гематит-магнетитового буфера (НМ) температура равновесия увеличилась (365 ± 10 °С), в то время как железистость эпидота уменьшалась (до 20 мол. %). С ростом фугитивности кислорода и CO_2 поле устойчивости хлорит-карбонат-кварцевой ассоциации расширяется параллельно увеличению температуры и активности углекислоты. Это объясняет широкое развитие хлорит-серицит-карбонатных парагенезисов среди продуктов гидротермальных изменений пород на Многовершинном месторождении.

Следуя результатам физического эксперимента и расчетов, можно считать, что эпидот-альбитовые парагенезисы формируются в интервале 220–330 °С, эпидот-актинолитовые – 330–370, эпидот-серицитовые – 220–280, эпидот-ортоклазовые – 280 и выше и эпидот-геденбергитовые – 360 °С и выше. Эти цифры достаточно близки температуре формирования, устанавливаемой методом ДТА для ассоциаций: актинолит-эпидот-альбитовой – 340–370 °С, эпидот-хлорит-карбонатной – 260, эпидот-ортоклазовой – 330–400 °С [1]. Необходимо иметь в виду, что температурный диапазон полей устойчивости модельных ассоциаций, установленный расчетом или экспериментально, на каждом конкретном месторождении может оказаться значительно уже, поскольку конкретные условия формирования обладают большей степенью вариантности как интенсивных, так и экстенсивных параметров.

Анализ рН закаленных растворов в изученных системах и его значений "in situ", вычисленных путем минимизации свободной энергии Гиббса, позволяют считать ассоциацию $\text{Ep}-\text{Ms}-\text{Cal}$ буферной, которая поддерживает диапазон $6,5 < \text{pH} < 6,9$ при 200–280 °С. Эпидот-ортоклазовая ассоциация является буферной при температурах выше 280 °С в условиях более щелочных растворов. Таким образом, присутствие эпидотсодержащих ассоциаций в растворах NaCl и KCl формирует слабощелочные среды с практически идентичными кислотно-основными свой-

ствами, что позволило нам ограничиться изучением растворимости золота лишь в натриевой системе.

Физико-химическая характеристика среды, сформированной по достижению равновесия между растворами NaCl и парагенезисом (1) представлена в табл. 2. Благодаря растворению твердых фаз с Ca и Na , эта ассоциация базифицирует изначально кислые растворы. Растворимость Ca увеличивается с повышением кислотности исходных растворов, что способствует их нейтрализации. При этом рН среды в диапазоне 250–400 °С возрастает вслед за температурой от 6,58 до 7,37. Буферные свойства этой ассоциации сохраняются вплоть до исходного состава $1\text{mNaCl}+10^{-2}\text{mHCl}$. Дальнейший рост кислотности исходных растворов интенсифицирует растворение альбита, эпидота и кальцита, которые исчезают в наиболее кислом из числа изученных растворов ($1\text{mNaCl}+0,1\text{mHCl}$), фиксируя тем самым границу буферной емкости ассоциации (1). Что касается фугитивности кислорода, то эта ассоциация поддерживает несколько более высокую величину по сравнению с известным буфером НМ. Это объясняет неустойчивость магнетита, наблюдаемую в ходе расчетов и физических экспериментов.

Параметры взаимодействия более высокотемпературной геденбергитовой ассоциации (2) с хлоридными растворами, установленные расчетным путем, даны в табл. 3. Они подтвердили буферные свойства этого парагенезиса в отношении рН и f_{O_2} среды при 300–500 °С. Магнетит и в этом случае неустойчив, что объясняет высокую концентрацию железа в растворе на всех изотермах. Сравнение табл. 2 и 3 фиксирует некоторое различие параметров среды в равновесии с этими ассоциациями. Так, появление геденбергита свидетельствует о формировании более щелочной среды при повышенной фугитивности кислорода. Растворимость золота в этих условиях, судя по расчетам, заметно увеличивается при 400 °С и выше. Но следует иметь в виду приблизительный характер расчетов в связи с отсутствием сведений о гидроксидных комплексах Au , тогда как роль их в слабощелочной среде очевидна [2]. В связи с этим

Таблица 2. Параметры раствора 1mNaCl в равновесии с ассоциацией $\text{Ep}_{33}-\text{Ab}-\text{Cal}-\text{Qtz}-\text{Hem}-\text{Au}$ ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар).

Параметр	250	300	350	400 °С
pH	6,58	6,62	6,99	7,37
$\lg f_{\text{O}_2}$	-27,31	-23,31	-20,32	-17,69
$\lg m\text{Ca}^{\text{aq}}$	-4,86	-5,22	-5,47	-5,65
$\lg m\text{Si}^{\text{aq}}$	-2,04	-1,82	-1,63	-1,48
$\lg m\text{Fe}^{\text{aq}}$	-1,84	-1,84	-1,84	-1,84
$\lg m\text{Au}^{\text{aq}}$	-11,85	-10,72	-9,97	-9,27

Таблица 3. Параметры раствора 1mNaCl в равновесии с ассоциацией $\text{Ep}_{33}-\text{Hd}-\text{Ab}-\text{Qtz}-\text{Hem}-\text{Au}$ ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар).

Параметр	300	350	400	450	500 °С
pH	7,71	7,34	7,11	7,03	7,18
$\lg f_{\text{O}_2}$	-24,20	-20,24	-16,85	-14,70	-13,18
$\lg m\text{Ca}^{\text{aq}}$	-3,57	-3,46	-3,33	-3,16	-2,70
$\lg m\text{Si}^{\text{aq}}$	-1,76	-1,90	-1,89	-1,70	-1,59
$\lg m\text{Fe}^{\text{aq}}$	-1,53	-1,56	-1,57	-1,56	-1,47
$\lg m\text{Au}^{\text{aq}}$	-11,82	-10,40	-9,15	-8,12	-7,40

Таблица 4. Средние значения валовой растворимости Au и величины pH закаленных растворов в среде, буферизуемой ассоциациями Er_{33} -Ab-Cal-Qtz-Hem (1) или Er_{33} -Nd-Ab-Qtz-Hem±Mag (2) при $P_{общ} = 1$ кбар.

Исходный раствор	1			2		
	pH	IgmAu	N	pH	IgmAu	N
300°C						
1mNaCl+10 ⁻³ mHCl	5,60	-7,80	4	5,80	-7,12	2
1mNaCl	6,40	-7,76	3	6,80	-6,89	2
1mNaCl+10 ⁻³ mNaOH	6,60	-7,22	3	7,00	-6,83	2
400°C						
1mNaCl+10 ⁻³ mHCl	6,30	-7,40	4	-	-6,53	3
1mNaCl	6,40	-7,12	4	-	-6,61	2
1mNaCl+10 ⁻³ mNaOH	7,00	-6,69*	2	-	-6,39	5

Примечание. Атомно-абсорбционный метод на приборе фирмы "Hitachi", аналитический центр ДВГИ РАН;

N – число опытов; * – спонтанное появление Nd в опытах с ассоциацией (1).

валовая растворимость золота характеризуется экспериментом более достоверно.

Буферные свойства рассмотренных ассоциаций подтверждаются химическим анализом закаленных растворов, результаты которых после опытов на изотермах 300 и 400 °C приведены в табл. 4. Так, расхождения между концентрациями золота на изотерме в равновесии с буферной ассоциацией незначительны, не зависят от pH исходных растворов ($3,8 < pH < 7,4$) и находятся в пределах ошибки эксперимента. Увеличение концентрации золота, наблюдаемое при 400 °C в исходных растворах 1mNaCl+10⁻³mNaOH, вызвано нестабильностью ассоциации (1). Об этом говорят появление в продуктах опыта геденбергита и рост щелочности среды. Таким образом, взаимодействие ассоциации $Er+Nd+Ab+Qtz+Hem$ с растворами NaCl обуславливает несколько более высокую растворимость Au по сравнению с (1). Аналогичные соотношения были получены также и в ходе расчетного моделирования. Однако в физическом эксперименте валовая растворимость Au гораздо выше расчетных значений. Это свидетельствует о несомненном участии гидроксидных и, возможно, гидрооксохлоридных комплексов золота, которые из-за отсутствия соответствующих констант в ходе расчетов не учтены.

Природные гидротермальные растворы включают обычно и серу, которая в состоянии существенно увеличить растворимость золота [6, 9 и др.]. Околорудные пропилиты также нередко содержат вкрапленность сульфидов, что говорит об их взаимодействии с соответствующими флюидами. В этой связи определенный интерес представляет введение серы в

рассмотренную систему, в частности, путем добавления сульфидов в ассоциацию твердых фаз. Из числа рудных минералов в эпидотовых пропилитах обычно пирит, магнетит и гематит [15]. Вместе они составляют известную ассоциацию РНМ, буферизующую как окислительно-восстановительный потенциал, так и кислотность среды [20]. Совмещение силикатной и рудной буферных ассоциаций должно сказываться на физико-химических параметрах среды и, в конечном итоге, на растворимости золота. Для оценки этого обстоятельства было рассчитано взаимодействие рассмотренных растворов NaCl с усложненной ассоциацией $Er + Ab + Hem + Cal + Qtz + Mag + Py$ при 250–400 °C [13]. Результаты свидетельствуют в пользу заметно более высокой растворимости Au в этой обстановке. Следует все же отметить, что величина валовой растворимости золота определяется присутствием Au^+ , $AuCl^0$, $AuCl_2^-$, $AuCl_3^{2-}$, $Au(HS)_2^-$, $AuHS^0$, однако порядок концентрации при этом практически определяется единственным комплексом – $AuHS^0$. Все это позволяет считать результаты расчетов лишь ориентиром, и пока достоверные количественные данные поставляет лишь физический эксперимент.

Поскольку Многовершинное месторождение относится к малосульфидному типу, результаты расчетов в системах с сульфидными более подробно здесь не обсуждаются. Можно лишь заметить, что сведения о растворимости Au, измеренной экспериментально в относительно близких по составу и Р-Т условиям системах с серой, не противоречат полученным нами в аналогичных условиях [13]. Так, в растворе 1mNaCl, в присутствии ассоциации $Er-Qtz-Ab-Cal-Hem-Mag-Py$ растворимость золота составляет (IgmAu): -6.56 и -6.20 при 300 и 400 °C ($P_{общ} = 1$ кбар), соответственно. Концентрация Au, измеренная в среде 0,5mKCl, буферизуемой ассоциациями РНМ и Kfs-Ms-Qtz (силикатный буфер Хемли), составляет в тех же единицах -5,60 и -5,45 при 400 ° и 450 °C ($P_{общ} = 0,5$ кбар), соответственно [19]. Результаты опытов и расчетов говорят о том, что сульфидсодержащие эпидотовые ассоциации нейтрализуют растворы заметно слабее и золото из них выщаживается менее эффективно. Присутствие сульфидов заметно подкисляет растворы, способствуя мобилизации металлов во флюид. Поскольку имеющиеся термодинамические константы гидросульфидных комплексов золота далеки от совершенства, решение такого рода вопросов требует экспериментальной оценки растворимости золота, особенно в сложных системах с серой и хлором. При оценке степени и характера влияния конкретных парагенезисов околоруд-

ных пропилитов с наложенной сульфидной минерализацией необходимо учитывать соотношение процессов сульфидизации и отложения золота во времени.

Следует отметить плодотворность сочетания теоретического моделирования с физическим экспериментом. Так, расчеты позволили определить "in situ" величину рН и окислительный потенциал среды, сформированной взаимодействием эпидотовых пропилитов с золотоносными хлоридными растворами. В закаленных растворах рН, как обычно, оказалось несколько ниже рассчитанного "in situ". Окислительный потенциал определялся в наших условиях расчетным путем. С другой стороны, величина валовой растворимости Au более корректно установлена в ходе физического эксперимента. Несмотря на ориентировочный характер расчетов, их результаты можно использовать для иллюстрации схемы соотношения индивидуальных комплексов золота в составе валовых величин растворимости в общих чертах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем экспериментального моделирования и термодинамических расчетов установлены температурные интервалы формирования следующих ассоциаций: 220–330 °С – эпидот-альбитовых, 220–280 – эпидот-мусковитовых, 330–370 – эпидот-актинолитовых пропилитов, 360–500 °С – эпидот-альбит-пироксеновых. Общая последовательность метасоматических процессов на месторождении Многовершинном представляется следующей: эпидотовые пропилиты, как результат площадной пропилитизации; кварцевые и кварц-серицит-полевошпатовые жилы, сингенетичные с отложением золота, скарны с частичным перераспределением золота.

Показано, что взаимодействие минеральных ассоциаций эпидотовых пропилитов с кислыми хлоридными растворами формирует слабощелочную среду, кислотность которой в зависимости от температуры меняется в пределах $6,6 < \text{pH} < 7,4$. Это ведет к уменьшению растворимости Au и Si, их взаимной коагуляции и осаждению в виде золото-кварцевых жил, характерных для многих близповерхностных вулканогенных месторождений. Буферные свойства ассоциации $\text{Ep} + \text{Ab} + \text{Cal} + \text{Qtz} + \text{Hem} \pm \text{Mag}$ ограничены ее устойчивостью в диапазоне 220–400 °С (1 кбар), и в этих РТ-условиях кислотность среды не превышает эквивалент 0,01mHCl.

Присутствие ассоциации (1) нейтрализует изначально кислые рудоносные растворы, что приводит к осаждению золота, если его концентрация выше пороговой – 0,004 мг/л при 300 °С / 1 кбар и 0,011 мг/л при 400 °С. Очевидно, что снижение температуры

растворов в присутствии эпидотовых пропилитов увеличивает степень осаждения золота.

Взаимодействие хлоридных растворов с эпидот-альбит-геденбергитовой минеральной ассоциацией формирует слабощелочную среду с повышенным окислительным потенциалом. Это способствует некоторому увеличению растворимости золота и повышению пороговой концентрации до 0,02 и 0,06 мг/л, при 300 и 400 °С (1 кбар), соответственно.

Таким образом, эпидотовые пропилиты представляют эффективный геохимический барьер для золота, что делает их перспективными на поиски золотого оруденения.

Авторы благодарны рецензенту, В.Л. Русинову, за обсуждение статьи и высказанные полезные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 02-05-64275) и ДВО РАН (грант 03-2-0-00-005).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиньков А.В. Измененные породы вулканогенных месторождений Нижнего Приамурья и их прогнозно-оценочная информативность: Автореф. дис... канд. геол.-минер. наук. Владивосток, 1986. 23 с.
2. Зотов А.В., Баранова Н.Н., Дарьина Т.Г. Устойчивость гидрокоомплекса $\text{AuOH}^{\circ}(\text{p-p})$ в воде при 300–500 °С и давлении 500–1500 атм. // Геохимия. 1985. № 1. С. 105–109.
3. 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.
4. Константинов М.М., Аристов В.А., Вакин М.Е. Условия формирования и основы прогноза крупных золоторудных месторождений. М.: Изд-во ЦНИГРИ, 1998. 155 с.
5. Коржинский Д.С. Особенности постмагматических процессов в вулканических формациях // Рудоносность вулканогенных формаций. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 52–64.
6. Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я. Растворимость золота в комплексной водной сульфидно-хлоридной среде при 300–500 °С и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар. // Геохимия. 2001. № 4. С. 394–403.
7. Мельников В.Д. Золоторудные гидротермальные формации. Владивосток: Дальнаука, 1984. 130 с.
8. Натальин Б.А., Алексеенко С.Н. Сдвиговые дислокации Амурского комплекса и их значение для меловой геодинамики востока Азии // Тихоокеан. геология. 1994. № 1. С. 46–53.
9. Некрасов И.Я. Геология, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991. 302 с.
10. Плюснина Л.П. Физико-химический режим околорудной пропилитизации в сравнении с флюидным режимом метаморфизма вулканогенных колчеданных комплексов // Эксперимент в минералогии. М.: Наука, 1988. С. 8–21.
11. Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование устойчивости эпидота в хлоридно-карбонатных растворах // Геохимия. 1990. № 1. С. 26–36.
12. Плюснина Л.П., Некрасов И.Я. Экспериментальное ис-

- следование устойчивости ассоциаций эпидота в калиевых хлоридных растворах. // Докл. РАН. 1991. Т. 317, № 6. С. 1470–1473.
13. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Ханчук А.И. Растворимость золота в хлоридных растворах, взаимодействующих с эпидотовыми пропилитами. // Докл. РАН. 2003. Т. 389, № 3. С. 394–397.
 14. Покровский В.А. Экспериментальное изучение равновесия $1,5Ab + 0,5KCl = 0,5Ms + 3Qtz + 1,5NaCl$ при 300–500°C и давлении 1 кбар. // Докл. РАН. 1982. Т. 389, № 3. С. 438–441.
 15. Русинов В.Л. Метасоматические процессы в вулканогенных толщах. М.: Наука, 1989. 210 с.
 16. Фатянов И.И., Хомич В.Г. Строение и особенности образования жильно-метасоматических зон золото-серебряного месторождения Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса // Геологические условия локализации эндогенного оруденения. Владивосток: Дальнаука, 1989. С. 86–100.
 17. Фатянов И.И., Хомич В.Г. Структурно-вещественные элементы жильно-метасоматических зон Многовершинного золото-серебряного месторождения (Нижнее Приамурье) // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука, 2001. Ч. 2. Вып. 2. С. 322–331.
 18. Bird D.K., Helgeson H.C. Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-feldspar mineral assemblages in geologic systems // Amer. Journ. Sci. 1981. V. 281. P. 576–614.
 19. Gibert F., Pascal M.-L., Pichavant M. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: Experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold ($AuHS^0$) at 350 to 450°C and 500 bars. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 2931–2947.
 20. Hemley J.J., Hunt J.P. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: II – Some geological applications. // Econ. Geol. 1992. V. 87. P. 23–43.
 21. Kretz R. Symbols for rock-forming minerals // Amer. Mineralogist. 1983. V. 68. P. 277–279.
 22. Montoya J.W., Hemley J.J. Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reaction // Econ. Geol. 1975. V. 70. P. 577–589.

Поступила в редакцию 3 ноября 2003 г.

Рекомендована к печати А.И. Ханчуком

L. P. Plyusnina, G. G. Likhoidov, J. A. Shcheka, I. I. Fatyanov

Physico-chemical conditions of propylite and pyroxene skarn formation of the Mnogovershinnoye deposit (Lower Priamurye)

Based on the composition of natural mineral associations (mainly propylites) of the Mnogovershinnoye gold deposit, hydrolysis reactions with epidote and/or hedenbergite, albite and other minerals have been studied. The selected mineral associations are determined through interaction with a fluid governing gold behavior in the course of deposit formation. Solubility of gold in the model fluid was measured at 300 and 400°C ($P_{tot} = 1$ kb) with the selected solid buffers involved. The hydrothermal medium was modeled by 1m NaCl solutions of different acidity. Some physico-chemical parameters were simulated by Gibbs free energy minimization method using the "Selector-C" and "Gibbs" software packages. As a result, the buffering capacity of the studied associations was ascertained, and the values of pH, O_2 fugacity were calculated in the studied P-T range. The measured gold solubility increases with temperature (lgmAu): from -7.54 to -7.26, and to -6.69 at temperatures over 360°C due to spontaneous formation of hedenbergite, initiating pH increase in the medium. It is concluded that propylites present an effective geochemical barrier on which gold deposition occurs when the total Au content in a hydrothermal fluid exceeds (mg/L) 0.004 and 0.011 at 300 and 400°C (1 kb), respectively. Similarly, with hedenbergite present, the values rise to 0.02 and 0.06, respectively.