

УДК 550.41

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ПРОЦЕССАХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

© 2004 г. Г. А. Пальянова, Г. Р. Колонин

Представлено академиком Н.В. Соболевым 10.09.2003 г.

Поступило 10.09.2003 г.

Еще полвека назад В.В. Щербина [1] убедительно показал важность выявления особенностей и причин геохимической дифференциации Au и Ag при образовании золото-серебряных месторождений. Накопленный и систематизированный к настоящему времени фактический материал по вещественному составу и условиям образования обеспечил возможность геолого-генетической типизации этих месторождений [2, 3]. Как в обобщающих работах, так и в публикациях, посвященных конкретным объектам, указывалось на необходимость дальнейшего изучения физико-химических особенностей рудообразующих систем, включая их потенциальную золотоносность, минералого-геохимические признаки, в том числе минеральный состав продуктивных ассоциаций, Au/Ag-отношение вообще и пробность золота в частности. Логико-математическая обработка комплексных данных по Au-Ag-месторождениям [4] также приводит к выделению близких критериев их типизации. Все это указывает на существование в природе достаточно ограниченного количества типовых рудно-магматических систем, которые должны отличаться друг от друга *TP*-условиями, составами флюидной фазы, а также характером эволюции этих параметров в процессе рудообразования.

В настоящей работе предпринята попытка сопоставления главных физико-химических обстановок, обусловленных существованием различий в фундаментальных свойствах Au и Ag, с обобщенными итогами геолого-геохимического анализа условий образования основных типов золото-серебряных месторождений. Наиболее значимыми в этой области являются публикации геохимиков-практиков [5] и теоретическая работа [6]. Главные особенности используемого подхода были схематично выдвинуты авторами еще в [7] и более по-

дробно обоснованы в [8]. Предлагаемые данные существенно развивают и дополняют термодинамический подход и результаты, изложенные в [6]. В частности, наша термодинамическая база для комплексов в растворах и сплавов Au-Ag неидеального ряда уточнена и дополнена более поздними литературными [9–11] и собственными данными [8, 12]. В совокупности это и обеспечило возможность более надежного термодинамического моделирования поведения золота и серебра в гидротермальных условиях в пределах 6-компонентной системы состава Au-Ag-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>S. В качестве независимых переменных приняты *T*, *P*, pH, red-ox потенциал ( $f_{H_2}$ ), а также концентрации хлоридов ( $c_{NaCl}$ ) и сульфидной серы ( $f_{H_2S}$ ).

В рамках рассматриваемой проблемы все эти параметры влияют как на состав раствора, определяя концентрации и соотношения существующих в нем хлоридных и гидросульфидных комплексов, так и на пробность самородного золота. При постановке задачи были сделаны следующие допущения: а) списочный состав Au-Ag форм в растворе был ограничен ведущими моно-, бигидросульфидными и бихлоридными комплексами; б) эволюция  $f_{H_2}$  и  $f_{H_2S}$  от температуры соответствовала условиям восстановительного пирит-пирротин-(магнетитового) Pyr-Po(-Mgt) или окислительного гематит-пирит-(магнетитового) Hem-Pyr(-Mgt) буферов; в) давление было принято постоянным и равным 1000 бар. Эти допущения позволили свести термодинамическое моделирование к расчету шести констант реакций образования комплексов золота и серебра, а также пяти основных обменных реакций и реакции образования сульфида серебра из Au-Ag сплава (см. табл. 1 в [8]). На их основе выявлены возможные варианты сочетаний доминирующих растворенных форм Au и Ag в зависимости от физико-химических параметров системы в интервале температур 100–500°C и концентраций NaCl от 0.6 до 30 мас. % NaCl. Кроме того, рассчитаны составы самородного золота в равновесии с сульфидом серебра и при его отсут-

Институт минералогии и петрографии  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Новосибирск  
Новосибирский государственный университет

**Таблица 1.** Основные типы рудоносных растворов, а также характеристики сульфидных руд и физико-химические параметры образования продуктивных стадий золото-серебряных и золоторудных месторождений разных генетических типов

Тип р-ра	Характеристики растворов			Характеристики сульфидных руд			Генетические типы/глубинность/примеры месторождений
	T, °C стадии	C <sub>NaCl</sub> , %	pH/минералы метасоматитов	пробность золота	Au/Ag*	минеральные формы Au, Ag	
I → II	480–200 1, 2	5–20	2–6/Q, Carb, Ser, Kaol, dik, Alu, Bar, Anh	980–400	0.1–0.002	Высокопробное золото, электрум, <b>аргентит</b> , сульфосоли Ag	<b>1. Золото-серебряные адулар-кварцевые эпitherмальные месторождения (&lt;2 км)</b> Кайрагач (Узбекистан), Саммитвилл (США), Лепанто (Филиппины)
I → IV	450–150 1–3	1–45	5–8/Q, Carb, Ser, Ad	700–0	1–0.0001	Электрум, кюстелит, серебро, <b>аргентит</b> , селениды, сульфосоли, интерметаллиды Ag, теллуриды Au и Ag	<b>2. Золото-серебряные адулар-кварцевые эпitherмальные месторождения (&lt;2 км)</b> Дукат, Кварцевое, Аметистовое (Россия), Комсток, Тонопа, Пэтч, Голд Кап (США), Пачука, Гуанохуато (Мексика)
I → III	700–300 1, 2	2–40	5–7/Ser, Carb, Chl	940–900 750–630	1–0.001	Высокопробное золото, электрум, <b>аргентит</b>	<b>3. Золото-медно-порфировые месторождения (2–5 км)</b> Кальмакыр (Узбекистан), Санта Рита (Мексика), Бингхем (США), Кинг-кинг (Филиппины)
I → II	540–240 1, 2	3–10 [20]	5–6/Chl, Q, Carb	990–600	10–1 [0.1]	Высокопробное золото, электрум, теллуриды Au и Ag [сульфосоли Ag, <b>аргентит</b> ]	<b>4. Золото-скарновые месторождения (1–5 км)</b> Синоха, Натальевка (Россия), Оргоса (Испания), Никель Плейт (Канада), [Фортифьюд, Кроун Джемел (США)]
IV, II	300–200 1 350–190 2	<5–10 <20	8–6/Carb, Ser, Chl, Ad 4–6/Chl, Ser, Q, dik	980–560 650–0	10–1 [1–0.1]	Высокопробное золото, электрум, калаверит, гессит, петцит, [ <b>аргентит</b> , сульфосоли Ag, кюстелит, серебро]	<b>5. Золото-теллуридные месторождения (&lt;2 км)</b> Зодское (Армения), Крипл-Крик (США), Эмперор (Фиджи), [Поргера (Новая Гвинея), Тонгянг (Корея)]
IV, II	380–220 1 400–170 2	2–5 12–30	8–6/Carb, Ser, Chl, Ab	1000–850 960–650	30–1 [3–0.1]	Высокопробное золото, электрум, [сульфосоли Ag, <b>аргентит</b> , редко ауристибит, теллуриды Au]	<b>6. Золото-мышьяковые месторождения черносланцевых формаций (2–5 км)</b> Олимпиада (Россия), Бакырчик (Казахстан), Кумтор (Киргизстан), Бендиго (Австралия), [Нежданское (Россия)]
IV, II	400–200 1 250–180 2	1–5 5–30	8–6/Q, Carb, Ser, Ab 4–6/Q, Ser, Prf, Chl	990–900 900–530	30 – 1	Высокопробное золото, электрум, ауристибит, редко сульфосоли Ag	<b>7. Золото-сурьмяные месторождения (&lt;2 км)</b> Сарылах, Удереи (Россия), Хиллгров (Австралия), Карма (Боливия), Вест Гор (Канада)
IV → V	380–200 1	<3	8–5/Ser, Carb, Chl	970–780	20–1	Редко теллуриды Au	<b>8. Золоторудные месторождения докембрийских зеленокаменных поясов (2–12 км)</b> Поркью-Пайн, Бралорн (Канада), Мазер Лод (США), Ашанти (Гана)
V → II	270–150 1	<5	7–4/Q, Kaol, декарбонатизация	1000–750	300–3	Высокопробное золото, редко сульфосоли Ag	<b>9. Золоторудные месторождения терригенно-карбонатных формаций (2–3 км)</b> Карлин, Гетчел, Пост Бетце, Мейкле (США), Воронцовское (Россия)

Примечание. Условные обозначения минералов: Q – кварц, Kaol – каолин, Carb – карбонат, Ser – серицит, Ab – альбит, Ad – адулар, Chl – хлорит, Prf – пирофиллит, Alu – алуит, dik – дикит, Bar – барит, Anh – ангидрит.

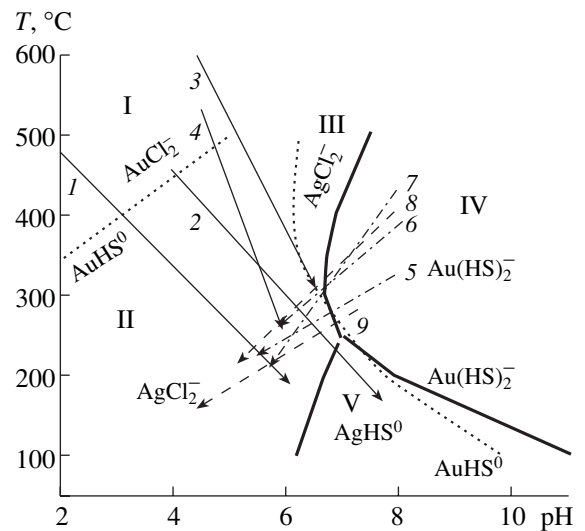
В квадратных скобках – данные для месторождений, на которых интенсивно проявилась вторая продуктивная стадия.

\*Золото-серебряное отношение в рудах.

ствии (в системах с повышенными содержаниями Au и низкими Ag). Результаты расчетов контролировали с помощью программного комплекса “НСн” [13], позволяющего учитывать все хлоридные, гидроксокомплексы золота и серебра, а также влияние ионной силы растворов на активность ионов.

С целью типизации физико-химических условий рудообразования на основе данных, имеющихся в [8], на рис. 1 показаны  $T$ - $pH$ -области преобладания главных типов растворов, характеризующихся определенным составом доминирующих в них комплексов Au и Ag. Цифрой I обозначена ограниченная область высокотемпературных кислых растворов, где оба металла присутствуют в форме бихлоридных комплексов даже при умеренных концентрациях хлоридов. Область II занимает основную часть кислых-нейтральных растворов, где в широком интервале температур Au и Ag находятся в различных формах в виде комплексов –  $AgCl_2^-$  и  $AuHS^0$ . Узкая область III представляет условия, где вместо моногидросульфидной формы Au при высоких температурах уже появляется комплекс  $Au(HS)_2^-$ , хотя для серебра даже в условиях действия сульфидного пирит-пирротинового буфера форма  $AgCl_2^-$  остается устойчивой. Наконец, области IV и V соответствуют условиям нахождения обоих металлов в виде бигидросульфидных или моногидросульфидных комплексов. Кроме того, на рис. 1 стрелками показаны направления предполагаемой эволюции  $T$ - $pH$ -условий растворов при формировании золоторудных месторождений девяти генетических типов, охарактеризованных в табл. 1, на основании данных из [2–4, 14, 15] и ряда других работ.

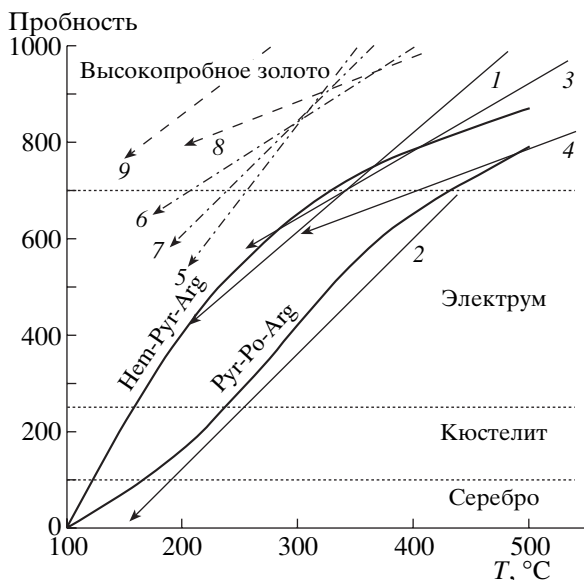
Условиям образования продуктивных ассоциаций золото-серебряных алунит-кварцевых эпitherмальных месторождений (1) на начальных стадиях соответствуют растворы I типа, характеризующиеся высокой хлоридностью, окислительными условиями, а также ультракислыми  $pH$ , переходящими в близонейтральные (поле II) по мере снижения температуры. Для адуляр-кварцевых эпitherмальных месторождений (2) для ранней продуктивной стадии также характерны высокохлоридные растворы I типа, но более восстановительные, менее кислые, эволюционирующие в щелочную область (поле IV). Руды 1 и 2 генетических типов месторождений характеризуются низкими Au/Ag отношениями, широкими вариациями пробностей самородного золота и сульфидными, сульфосольными и другими формами отложения серебра. Подобные направления изменения типов физико-химических обстановок можно найти в группе золото-медно-порфириковых (3) и золото-скарновых (4) месторождений. При формировании самородного золота ранних генераций на зо-



**Рис. 1.** Возможные типы физико-химических обстановок и направлений их эволюции, определяющие составы доминирующих комплексов Au и Ag в растворах, равновесных с пирит-пирротин-магнетитовым буфером. Толстые сплошные линии разделяют поля преобладания различных комплексов серебра при умеренных (6 мас. % NaCl) концентрациях хлоридов, пунктир – то же для золота. Стрелки показывают изменения  $T$ ,  $pH$  растворов для месторождений различных генетических групп в соответствии с нумерацией в табл. 1: тонкие сплошные – для кислых высокохлоридных (1–4), штрих-пунктир – для щелочных растворов (5–7, ранние стадии), штриховые линии – для малохлоридных сульфидных типов (8, 9).

лото-теллуридных, золото-мышьяковых и золото-сурьмяных месторождениях (5–7) следует ожидать перехода от щелочных растворов на начальных стадиях (IV тип) к близонейтральным растворам (II тип) на более поздних. Золоторудным месторождениям докембрийских зеленокаменных поясов (8) и терригенно-карбонатных формаций (“Карлин”) (9) больше всего соответствуют переходы от исходных щелочных (IV тип) или близонейтральных (V тип) к слабокислым малохлоридным низкотемпературным обстановкам (V и II тип). Руды 8 и 9 генетических типов месторождений характеризуются высокопробным золотом, высокими отношениями Au/Ag и отсутствием сульфидов серебра.

Для основных ожидаемых физико-химических обстановок переноса и отложения Au и Ag на рассмотренных генетических группах месторождений на рис. 2 показаны составы самородного золота равновесного с  $Ag_2S$  (в системах, богатых Ag) (стрелки 1–4) и в его отсутствие (стрелки 5–9). Поскольку присутствие сульфидов серебра в парагенезисах снижает вариантность системы, то становится возможным использование пробности самородного золота в качестве геотермометра. Возможные предельные составы Au–Ag-сплавов, равновесных с  $Ag_2S$ , для условий Нем-Пур(-Mgt)



**Рис. 2.** Тренды изменения пробности самородного золота в зависимости от температуры для месторождений различных генетических групп (стрелки 1–9). Здесь также приведены возможные предельные составы золото-серебряных сплавов, равновесных с  $\text{Ag}_2\text{S}$  для условий Нем-Рур(-Mgt) и Рур-Ро(-Mgt)буферов (линии). Стрелки показывают изменение пробности с температурой для месторождений различных генетических групп (их обозначения те же, что и на рис. 1).

буфера близки к трендам пробности самородного золота на алунит-кварцевых эпитермальных (1) и золото-медно-порфириковых месторождениях (3), характеризующихся окислительными условиями. Тренды пробности золота для адуляр-кварцевых эпитермальных (2) и золото-скарновых (4) месторождений тяготеют к восстановительному Рур-Ро(-Mgt)буферу. Пунктирные стрелки в верхней части рисунка показывают направление и ограниченные пределы снижения пробности золота на собственно золоторудных месторождениях 8 и 9 генетических типов. Аналогичные изменения пробности характерны для раннего высокопробного золота на золото-теллуридных, золото-мышьяковых и золото-сурьмяных месторождениях (стрелки 5–7). Проведенное общее сопоставление результатов термодинамического моделирования

с установленными минералого-геохимическими закономерностями образования золоторудных месторождений позволяет рассчитывать на перспективность предложенного подхода как при логико-математической обработке соответствующей информации, так и при построении количественных моделей для наиболее изученных и важных природных объектов.

Авторы признательны А.С. Борисенко и Г.Г. Павловой за полезное обсуждение работы на стадии ее подготовки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03–05–65056) и МО РФ “Университеты России” (УР.09.01.019).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербина В.В. // Геохимия. 1956. № 3. С. 56–63.
2. Сафонов Ю.Г. // Геология руд. месторождений. 1997. № 1. С. 25–40.
3. Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А. и др. Золоторудные гиганты России и мира. М.: Науч. мир, 2000.
4. Некрасова А.Н., Орешин В.Ю., Чижова И.А. // Руды и металлы. 1997. № 5. С. 33–43.
5. Morrison G.W., Rose W.J., Jareith S. // Ore Geol. Rev. 1991. V. 6. P. 333–364.
6. Gammons C.H., Williams-Jones A.E. // Econ. Geol. 1995. V. 95. P. 420–432.
7. Колонин Г.Р., Гаськова О.Л., Пальянова Г.А. // Геология и геофизика. 1986. № 7. С. 133–141.
8. Колонин Г.Р., Пальянова Г.А. // ДАН. 2000. Т. 373. № 4. С. 527–531.
9. Benning L.G., Seward T.M. // Geochim. et cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 1849–1872.
10. Stefansson A., Seward T.M. // Geochim. et cosmochim. acta. 2003. V. 67. № 7. P. 1395–1413.
11. Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. // Геохимия. 2001. № 10. С. 1083–1099.
12. Пальянова Г.А., Дребуцак В.А. // Геохимия. 2002. № 12. С. 1352–1354.
13. Шваров Ю.В. // Геохимия. 1999. № 6. С. 646–652.
14. Groves D.I., Goldfarb R.J., Gebre-Mariam M. et al. // Ore Geol. Revs. 1998. № 13. P. 7–27.
15. Метасоматизм и метасоматические породы. Под ред. В.А. Жарикова, В.А. Русинова. 1998. М.: Научный мир.