—— ГЕОХИМИЯ ——

УДК 553.411:553.499

## ИНВЕРСИЯ РЕЖИМА СЕРЫ В РУДОНОСНОМ РАСТВОРЕ И ЕЕ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ ЗОЛОТО-КВАРЦЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ ВЕРХНЕ-ИНДИГИРСКОГО РАЙОНА ЯКУТИИ)

© 2004 г. Г. Ю. Акимов

Представлено академиком А.А. Маракушевым 07.12.2003 г.

Поступило 17.12.2003 г.

При изучении последовательности кристаллизации рудных минералов на ряде золото-кварцевых месторождений Верхне-Индигирского района Якутии (Нагорное, Двойное, Клич, Контрольное, Хангалас, Диринь-Юрях, Тарынское, Кус-Юрюе, Пиль, Малютка, Жданное, Сопка Кварцевая) установлена инверсия режима серы в гидротермальном растворе, существенно влияющая на рудоотложение. Инверсия заключается в росте и последующем падении  $\mu$ H<sub>2</sub>S гидротермального раствора на фоне общего понижения температуры и концентрации солей. При падении  $\mu$ H<sub>2</sub>S ниже равновесия бурнонит + пирит = галенит + + халькопирит происходит осаждение золота.

Изученные месторождения сформировались в период мезозойского тектогенеза, связанного с коллизией Колымо-Омолонского составного террейна и Северо-Азиатского кратона, произошедшей в конце юры – начале неокома [1].

Месторождения представлены кварцевыми жилами и минерализованными зонами дробления, залегающими среди песчаников и алевролитов верхоянского комплекса (Р2-Т3). Метаморфические преобразования вмещающих пород достигают хлорит-серицитовой ступени. Рудные тела сложены кварцем (до 99%), карбонатами (до 10%), хлоритом-рипидолитом (до первых процентов) и альбитом (до первых процентов). Содержание сульфидов 1–3%. Набор рудных минералов простой, включает золото, арсенопирит, пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, тетраэдрит, бурнонит, рутил, редко сульфоантимониты Рb группы буланжерита и моноклинный пирротин. По результатам изучения флюидных включений (аналитики В.Ю. Прокофьев и Т.Л. Крылова, ИГЕМ РАН) и минеральных геотермометров месторождения сформированы из бикарбонатно-

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва хлоридно-натриевых растворов в температурном интервале 330–160°С при давлениях 1200–10 бар и концентрации солей 8.1–3.2 мас. %-экв NaCl. Концентрация солей связана прямой зависимостью с температурой и достигает минимума при отложении золота.

По минеральному составу изученные месторождения, согласно классификации Г.Н. Гамянина [2], делятся на два типа: сульфоантимонитовый и полиметаллический. Типовые отличия выражены присутствием в рудах сульфоантимонитового типа тетраэдрита и бурнонита при отсутствии этих минералов в рудах полиметаллического типа. По нашим наблюдениям, в месторождениях полиметаллического типа отсутствуют самостоятельные выделения халькопирита, который встречается исключительно в виде эмульсии в сфалерите. В то же время в них может встречаться предзолотой буланжерит. Очевидно, что отсутствие в месторождениях полиметаллического типа тетраэдрита и бурнонита связано не столько с низкой активностью сурьмы, сколько с бедностью флюида этих месторождений медью. По приближению к гранитам и с увеличением эрозионного среза месторождений происходит смена сульфоантимонитового типа руд полиметаллическим.

Руды изученных месторождений характеризуются однотипной последовательностью минералоотложения, представленной одной стадией, разделённой на рипидолит-кварцевую, пирит-арсенопирит-кварцевую и кварц-золото-полисульфидную (продуктивную) подстадии.

Рипидолит-кварцевая подстадия включает рутил-альбит-кварцевый и кальцит-рипидолит-кварцевый парагенезисы. Пирит-арсенопирит-кварцевая подстадия представлена Мg-сидерит-серициткварцевым, анкерит-пирит-серицит-кварцевым и Fe-доломит-арсенопирит-серицит-кварцевым парагенезисами.

Минералообразование кварц-золото-полисульфидной (продуктивной) подстадии имеет свою специфику для руд сульфоантимонитового и полиме-

## АКИМОВ

Минерал	Минеральные типы месторождений												
	сульфоантимонитовый					полиметаллический							
						А			Б				
	Парагенезисы												
	1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	3	4	
Кварц													
Сфалерит										-			
Халькопирит		_											
Тетраэдрит			-			-							
Пирит			-					-					
Бурнонит					-								
Галенит													
Буланжерит													
Золото													
		Примеры месторождений											
	Нагорное, Диринь-Юрях, Пиль, Малютка					Хангала Контро. Кварцен	с, Двойно льное, С зая, Кус-	ое, Клич, опка Юрюе	Тарынское, Жданное				

Таблица 1. Последовательность минералообразования кварц-золото-полисульфидной (продуктивной) подстадии в месторождениях сульфоантимонитового и полиметаллического типов

таллического типов при сохранении общей направленности процесса (табл. 1).

На месторождениях сульфоантимонитового типа кварц-золото-полисульфидная подстадия обычно представлена пятью парагенезисами: халькопиритсфалеритовым, бурнонит-пирит-тетраэдритовым, бурнонит-халькопиритовым, золото-галенит-халькопирит-бурнонитовым и золото-галенит-халькопирит-тетраэдритовым. Смена парагенезисов обусловлена химическими реакциями, фиксируемыми минеральными взаимоотношениями в полированных шлифах. Смена халькопирит-сфалеритового парагенезиса бурнонит-пирит-тетраэдритовым фиксируется замещением халькопирита-1 тетраэдритом-1 и пиритом:

12CuFeS<sub>2</sub>(халькопирит) +

+ 
$$4Sb(OH)_{3}^{0}$$
 +  $13H_{2}S$  +  $3.5O_{2}$  =  
=  $Cu_{12}Sb_{4}S_{13}$ (тетраэдрит) +  
+  $12FeS_{2}(пирит)$  +  $19H_{2}O.$  (1)

Комплекс  $Sb(OH)_3^0$  в этом и последующих уравнениях выбран, исходя из экспериментальных данных по устойчивости комплексов Sb [3] и низкой сульфидности руд. Комплекс H<sub>2</sub>S принят исходя из того, что pH рудоотложения на изученных месторождениях (6.3–7.3) выше нейтральной точки [4].

Тетраэдрит-1 образует на халькопирите-1 коррозионные каймы с многочисленными микропрожилками, от которых в халькопирит растут футляровидные метакристаллы пирита. В основном пирит отлагается вне зоны протекания реакции (1), что обусловлено ее положительным объемным эффектом в 21%.

Смена бурнонит-пирит-тетраэдритового парагенезиса бурнонит-халькопиритовым связана с течением реакции (1) в обратном направлении. При этом образуются коррозионные прожилки халькопирита-2 в тетраэдрите-1 и псевдоморфозы халькопирита-2 по пириту и тетраэдриту-1, содержащие корродированные реликты этих минералов.

Смена бурнонит-халькопиритового парагенезиса золото-галенит-халькопирит-бурнонитовым фиксируется замещением срастаний бурнонита и пирита равновесным халькопирит-галенитовым агрегатом, согласно уравнению

PbCuSbS<sub>3</sub>(бурнонит) +

+  $FeS_2(пирит)$  +  $3.5H_2O$  =  $CuFeS_2(халькопирит)$  +

+ PbS(галенит) + Sb(OH) $_{3}^{0}$  + 2H<sub>2</sub>S + 0.25O<sub>2</sub>. (2)

При этом в отсутствие пирита продолжается кристаллизация бурнонита.

Переход к заключительному золото-галенитхалькопирит-тетраэдритовому парагенезису от-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 395 № 5 2004



**Рис. 1.** Диаграммы зависимости парагенезисов кварц-золото-полисульфидной подстадии в рудах сульфоантимонитового типа от  $\mu$ H<sub>2</sub>S и  $\mu$ Sb(OH)<sup>0</sup><sub>3</sub>,  $\mu$ H<sub>2</sub>S и *T*, °C. Линиями, соединяющими точки с цифрами, показан тренд образования парагенезисов. Номера точек соответствуют номерам минеральных парагенезисов в табл. 1.

мечен замещением бурнонита галенитом и тетраэдритом-2:

$$12PbCuSbS_3(бурнонит) + 23H_2O + 0.5O_2 =$$

 $= 12PbS(галенит) + Cu_{12}Sb_4S_{13}(тетраэдрит) +$ 

$$+ 8Sb(OH)_{3}^{0} + 12H_{2}S.$$
 (3)

На описанную последовательность парагенезисов могут влиять следующие факторы: T, °C,  $\mu$ H<sub>2</sub>S,  $\mu$ Sb(OH)<sup>0</sup><sub>3</sub> и  $\mu$ O<sub>2</sub>, главными из которых являются T, °C и  $\mu$ H<sub>2</sub>S. Влияние  $\mu$ O<sub>2</sub> на рудоотложение можно не учитывать, так как реакции (1), (2), (3) не являются окислительно-восстановительными.

Как видно из уравнений (1), (2), (3), описанная смена парагенезисов сопровождается ростом и последующим падением  $\mu$ H<sub>2</sub>S, что наглядно иллюстрируется диаграммами потенциалов (рис. 1) для системы с инертными Fe, Cu, Pb и вполне подвижными Sb и S. Методика построения диаграмм приведена в работе [5]. Диаграммы строились для пяти реально наблюдаемых фаз: халькопирита (Cp), тетраэдрита (Td), пирита (Py), бурнонита (Bourn) и галенита (Gal), содержащих принятые для данной системы инертные компоненты. Согласно правилу фаз, система с тремя инертными компонентами, состоящая из пяти минералов, описывается однопучковой диаграммой с пятью лучами, которые обозначаются взятым в скобки символом минерала, не участвующим в реакции. На рис. 1 это моновариантные линии (Gal) (Td) (Py) (Bourn) (Cp), разделяющие пять полей, обозначенных римскими цифрами. В принятой нами системе из пяти минералов возможны три реакции (1), (2) и (3). Линией, соединяющей точки с цифрами, на диаграммах показан тренд последовательности образования минеральных парагенезисов.

Таким образом, на изученных месторождениях сульфоантимонитового типа наблюдается регрессивная последовательность рудоотложения, которая сопровождается ростом  $\mu$ H<sub>2</sub>S до точки инверсии-2 (расположенной выше равновесия халькопирит = тетраэдрит + пирит), достигнув которой  $\mu$ H<sub>2</sub>S начинает падать. При падении  $\mu$ H<sub>2</sub>S ниже равновесия бурнонит + пирит = галенит + + халькопирит происходит осаждение золота.

При рассмотрении месторождений полиметаллического типа целесообразно их разделение на

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 395 № 5 2004

подтипы A (без буланжерита) и Б (с буланжеритом) (табл. 1). В месторождениях подтипа A продуктивная подстадия представлена халькопиритсфалеритовым, пирит-галенитовым и золото-галенитовым парагенезисами. В месторождениях подтипа Б – халькопирит-сфалеритовым, пиритгаленитовым, буланжеритовым и золото-галенитовым парагенезисами. Появление в подтипе Б буланжерита связано с замещением этим минералом галенита-1:

$$5PbS(ranehur) + 4Sb(OH)_{3}^{0} + 6H_{2}S =$$
  
= Pb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>(буланжерит) + 12H<sub>2</sub>O. (4)

Смена буланжеритового парагенезиса золотогаленитовым обусловлена течением реакции (4) в обратном направлении.

Протекание реакции (4) сначала в прямом, а затем в обратном направлении свидетельствует о том, что рудоотложение в месторождениях полиметаллического типа, так же как и в месторождениях сульфоантимонитового, связано с инверсией  $\mu H_2 S$  в растворе.

Наиболее вероятной причиной инверсии  $\mu H_2 S$ и рудоотложения является разбавление гидротермальных растворов метеорными водами, что косвенно подтверждается постепенным понижением концентрации солей во флюиде с 8.1 мас. %-экв NaCl при отложении сфалерита до 3.2 мас. %-экв NaCl при отложении золота и региональным характером установленной закономерности.

Экспериментальные [6, 7] и расчетные [8] исследования форм переноса золота показывают возможность нахождения в гидротермальных растворах хлоридных, гидросульфидных и гидроксидных комплексов золота. Распределение золота между различными комплексами зависит от температуры, рН и окислительного потенциала. Преимущественная концентрация золота в хлоридных комплексах отвечает окисленным растворам (выше буфера пирит-гематит) с низким рН [8]. Гидроксидные комплексы устойчивы при высоких температурах во всем диапазоне рН. Однако с понижением температуры происходит перераспределение золота между гидроксидной и гидросульфидной формами в сторону последней. При давлении 500 бар и температурах ниже 250°С в близнейтральных условиях при окислительном потенциале выше буфера пирротин-пирит, но ниже буфера пирит-гематит, практически все золото раствора находится в гидросульфидной форме при резком преобладании комплекса Au(HS)<sup>2–</sup>[6, 7]. Согласно экспериментальным данным [6], поля устойчивости гидросульфидных комплексов при давлениях 500, 1000 и 1500 бар практически не смещаются.

Из приведенного обзора специальных работ следует, что наиболее вероятной формой нахождения золота в гидротермальных растворах изученных нами месторождений является гидросульфидная.

Таким образом, осаждение золота при падении  $\mu$ H<sub>2</sub>S в растворе, вероятнее всего, происходит за счет разрушения золото-сульфидных комплексов при понижении общей концентрации H<sub>2</sub>S путем разбавления гидротермальных растворов метеорными водами. Формирование бонанцев внутри кварцевых жил отражает подвижную границу смешения ювенильных и метеорных вод. Инверсия  $\mu$ H<sub>2</sub>S в совокупности с другими методами может использоваться при экспрессной оценке перспектив малоизученных золото-кварцевых проявлений.

Автор благодарен В.Л. Русинову, советами которого он пользовался на всем протяжении написания работы; А.А. Маракушеву – за критические замечания, улучшившие статью; В.Ю. Прокофьеву и Т.Л. Крыловой – за термо-криометрические исследования и А.В. Зотову – за консультации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Парфёнов Л.М.* // Тихоокеан. геология. 1995. Т. 14. № 6. С. 32–43.
- Гамянин Г.Н. Позднемезозойский магматизм и золотое оруденение Верхне-Индигирского района. М.: Наука, 1971. С. 150–221.
- 3. Zotov A.V., Shikina N.D., Akinfiev N.N. // Geochim. et cosmochim. acta. 2003. V. 67. № 10. P. 1821–1836.
- Гамянин Г.Н. Минералого-генетические аспекты золотого оруденения Верхояно-Колымских мезозоид. М.: ГЕОС, 2001. 221 с.
- 5. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 228 с.
- Benning L.G., Seward T.M. // Geochim. et cosmochim. acta. 1996. V. 60. № 11. P. 1849–1871.
- 7. *Stefansson A*. The Stability and Stoichiometry of Gold (I) and Silver (I) Complexes in Hydrothermal Solutions. Zurich, 2002. 142 p.
- Morrison G.M., Rose W.J., Jaireth S. // Ore Geol. Revs. 1991. № 6. P. 333–364.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 395 № 5 2004