

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В ВОССТАНОВЛЕННОМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ФЛЮИДЕ

© 2019 г. А. Г. Симакин^{а, б, *}, Т. П. Салова^{а, **}, Р. И. Габитов^с,
Л. Н. Когарко^д, О. А. Тютюнник^д

^аИнститут экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН
Россия, 142432 Московская область, Черноголовка, ул. Академ. Осипьяна, 4

^бИнститут физики земли им. О.Ю. Шмидта РАН
Россия, 123242, Москва, Б. Грузинская ул., 10, стр. 1

^сУниверситет штата Миссисипи США, Кафедра геологии, штат Миссисипи, 39762

^дИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19

e-mail: *simakin@iem.ac.ru; ** salova@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 06.06.2018 г.

После доработки 26.07.2018 г.

Принята к публикации 04.09.2018 г.

Получены первые экспериментальные данные по растворимости золота во флюиде состава CO-CO₂ и C-O-S с малым содержанием воды в восстановительных условиях при давлении 200 МПа и температуре 950°C. Растворимость в C-O-S флюиде составляет около 27 ppm. Оценка растворимости золота в CO-CO₂ флюиде, содержащем порядка 10–15 мол.% CO, менее точная: она не менее 2–3 ppm, но, возможно, достигает 200–300 ppm. Установленная в данной работе для золота и найденная ранее для платины высокая растворимость в восстановленном углекислом флюиде может объяснить образование рудопроявлений этих благородных металлов в Гулинской интрузии (Полярная Сибирь), в результате их флюидной экстракции и переотложения при температуре несколько ниже солидусной. Восстановление существенно окисленного углекислого флюида, установленное по минералогическим сенсорам, вероятно, было связано с субсолидусным окислением оливина.

Ключевые слова: CO-CO₂ и C-O-S флюиды, золото, Гулинский массив

DOI: 10.31857/S0016-7525644387-394

ВВЕДЕНИЕ

Перенос и накопление золота во флюидных и флюидно-магматических процессах в настоящее время связывается, главным образом, с образованием комплексных соединений с анионами Cl⁻ и HS⁻. Величина порядка 100 ppm характеризует растворимость золота при высокой летучести кислорода (буфер магнетит-гематит, МН) в виде комплексов Au(HS)₂⁻¹ в нейтральном водном флюиде при T=400°C и P=1 кбар (Pokrovski et al., 2014) и уменьшается примерно на два порядка при уменьшении f_{O₂} до уровня кварц-фаялит-магнетитового буфера (QFM). Считается, что углерод в форме CO₂ уменьшает растворимость золота и других металлов (Van Hinsberg et al., 2016) в водном флюиде, в частности за счет влияния на диэлектрическую постоянную (Колонин и др., 1997; Pokrovski et al.,

2014). Экспериментальные данные о металлургических соединениях золота при высоких P-T параметрах отсутствуют.

Вместе с тем геологические наблюдения указывают на важную роль углерода в мобилизации и концентрации золота. Наиболее ярко ассоциация ЭПГ, золота и углерода проявлена в графитизированных метаморфитах от зеленосланцевой до гранулитовой фации Ханкайского террейна с содержаниями платины от 0.04 до 62 ppm, а золота – 0.02–26 ppm (Ханчук и др., 2013). Авторы связывают графитизацию с воздействием глубинных эндогенных углеродсодержащих флюидов и отмечают срастания графита с золотом и платиноидами. Интерметаллиды золота и алюминия, золота и редких земель были обнаружены в нефелиновых сиенитах Среднесибирского региона (Сазонов и др., 2008).

Максимальные содержания золота отмечены в графитизированных породах. Высокие содержания благородных металлов отмечены в хлороформных вытяжках из битумоидов мелилититов Крестовской интрузии: в них обнаружено 13.4 ppm золота и 35.4 ppm Pt. Предполагается, что благороднометалльная минерализация связана с образованием серо-органических соединений.

Для проверки различных гипотез о связи месторождений благородных металлов с углеродом необходимы экспериментальные данные по свойствам металлорганических соединений золота и ЭПГ при высоких P - T параметрах. В последние годы получены первые экспериментальные данные по органометаллическим соединениям платины при относительно низких температурах 200–400 °C и $P=1$ кбар, образующимся при реакции с асфальтенами (Plyusnina et al., 2015) и при магматических условиях $T=950$ °C и $P=2$ кбар во флюиде CO-CO₂ (Simakin et al., 2016). Экспериментально оценена растворимость золота в сырой нефти при T до 200 °C с максимальными значениями до 0.05 ppm (Migdisov et al., 2017). Конкретный тип соединений платины с компонентами асфальтена не установлен, а растворимость платины во флюиде состава CO-CO₂ обусловлена образованием карбонила. Помимо ЭПГ, устойчивые карбонилы в геологических средах ожидаются для сидерофильных переходных элементов, что показано термодинамическими расчетами для никеля (Simakin et al., 2016) и предполагается для Fe, Mn, Sc, W, Cr, Mo и V. В данной работе представлены первые экспериментальные результаты, подтверждающие значительную растворимость золота в восстановленном углеродсодержащем флюиде при температуре, близкой к магматической ($T=950$ °C), и давлении $P=2$ кбар.

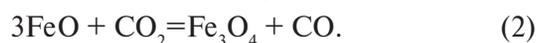
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы. Опыты проводились в установке высокого газового давления в ИЭМ РАН. Сосуд, изготовленный из нержавеющей стали, имеет свободный объем 262 см³, рабочей средой является аргон. Температура в ходе экспериментов измерялась Pt-Rh термопарой, безградиентная зона составляет 40–50 мм. Давление измерялось пьезо-датчиками с ошибкой, не превышающей 5%. Температура поддерживалась с точностью ± 2.5 °C, а давление ± 1 %. Закалка со скоростью 150 °C/мин осуществлялась за счет охлаждения установки при отключенной печи.

Продукты опытов исследовались на микрозонде (CamScan MV2300 и Tescan Vega TS5130MM

с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450) в ИЭМ РАН. Рамановские спектры экспериментальных флюидных включений были измерены на спектрометре LabRam HR800 (Horiba, Jobin Yvon) в Институте геологии УрО РАН, Сыктывкар. Прибор оснащен оптическим микроскопом Olympus BX41 с 50-кратным объективом. В качестве источника возбуждающего излучения использован Ar⁺ лазер (488 nm, 100 mW). Содержание воды в экспериментальных стеклах измерялись методом Карла Фишера (KFT) на установке Aqua 40.00 с высокотемпературной приставкой НТ 1300. Локальные анализы золота в стеклах проводились методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7900, снабженным эксимерным лазером SETAC (193 nm), в университете Рочестера (США). Валовый анализ образцов на золото проводился в ГЕОХИ РАН методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической активацией (ЭТААС).

Условия экспериментов. Источником флюида в наших экспериментах служил карбонат железа. Опыты проводились по двухампульной методике: открытая малая ампула закреплялась внутри заваренной золотой ампулы большего размера. В малой золотой ампуле помещался источник флюида, а в большой ампуле – ловушка для захвата флюида и закалочных фаз, образующихся после окончания опыта. Подробно методика описана в (Simakin et al., 2016). Карбонат железа разлагается при температуре 600–700 °C по реакциям:



Реакция (2) протекает не полностью. Незначительные количества непрореагировавшего вюстита (около 5% от магнетита) отмечены нами ранее в некоторых экспериментах по растворимости платины (Simakin et al., 2016). При полном протекании реакций [(1) и (2)] начальное содержание CO во флюиде составит 33 мол.%, но в реальности оно ниже. Максимальное содержание CO ограничено реакцией диспропорционирования (буфер CCO):



Термодинамические расчеты предсказывают максимальное содержание CO в смеси с CO₂ при $P=200$ МПа и $T=1000$ °C около 21 мол.%. Содержание CO, измеренные методом микро-Рамановской спектроскопии, во флюидных пузырьках из эксперимента с сидеритом при этих параметрах оказались несколько меньше и составляют около 15 мол.% (Simakin et al., 2016). В опытах с платиной для захвата флюида в пузыри нами

Таблица 1. Условия экспериментов

№ обр.	Время, мин	T, °C	Сидерит, мг	Пирит, мг	Стекло, мг	Состав стекла	Метод анализа	Au*, ppm
Ns6	30	950	60	26	100	Na ₂ O 3SiO ₂	LA-ICP-MS	0.065–11.63
Ns9	30	950	60	27	100	Na ₂ O 4SiO ₂	«	2.79–20.9
Ns10	30	950	60	-	105	Na ₂ O 3SiO ₂	«	0.2–54
Qz94	30	950	60	-	200	SiO ₂	ЭТААС	52.8

* – Содержание золота в ловушке после опыта, дан интервал измеренных значений.

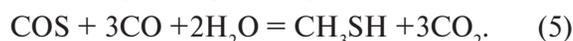
применялось альбитовое стекло (Simakin et al., 2016). В опытах с золотом мы попытались использовать натрий-силикатное стекло, более легкоплавкое по сравнению с альбитовым. Для обезвоживания гидроскопичного натрий-силикатного стекла оно прокаливалось при температуре 250°C в течение 48 часов, остаточное содержание воды, определенное методом КФТ, составило 0.93 мас%. В процессе опыта небольшое количество воды из стекла попадало в сухой флюид. В одном из экспериментов использовалась ловушка из кварцевого стекла. Условия экспериментов приведены в табл. 1.

Два эксперимента были проведены с серосодержащим флюидом при $T=950^\circ\text{C}$ и $P=200$ МПа. В качестве источника серы использовался пирит, который разлагается при температуре 450–650°C на пирротин и газообразную серу. В малую ампулу загружалось 60 мг сидерита и 26 мг пирита, а в большую ампулу – 100 мг натрий-силикатного стекла. Исходный валовый состав серосодержащего флюида можно приблизительно оценить следующим образом (в мол.%): CO₂ – 50.9, CO – 25.5, S₂ – 16.0, H₂O – 7.6. В силу большой реакционной способности изучаемого флюида во всех экспериментах произошла эрозия стенок золотой

ампулы с потерей герметичности. Длительность экспериментов в опытах с натрий-силикатным стеклом составляла 2 часа и кварцевым стеклом – 0.5 часа. Начальная летучесть кислорода во флюиде ($\lg f_{\text{O}_2}$) находится на уровне Wu-Mt (близко к QFM-2), а в горячей зоне газовой камеры оценивается близкой к буферу Ni-NiO (NNO+2). После разгерметизации ампулы восстановленный флюид постепенно окислялся.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Флюид. В сухом восстановленном C-O-S флюиде основными формами серы являются COS и S₂ при подчиненной роли SO₂. Сухой флюид при реакции с водой гидратируется с образованием сероводорода и тиолов (ниже записана реакция образования метантиола):



Характерные линии этих компонентов, а также CO₂, CO и N₂ были идентифицированы в Рамановских спектрах, измеренных во флюидных пузырьках в натрий-силикатном стекле-ловушке. Зарегистрированный азот (рис. 1а) попал во

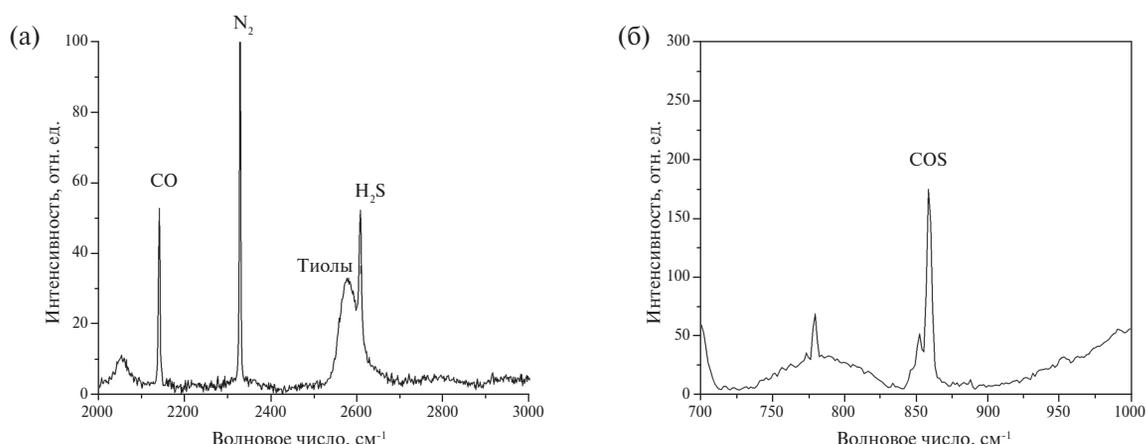


Рис. 1. Рамановские спектры флюидных включений из стекол-ловушек в экспериментах с C-O-S флюидом: а) полоса N₂ – 2328 см⁻¹; CO – 2140 см⁻¹, H₂S – 2607 см⁻¹, тиолы – 2578 см⁻¹; б) характерные полосы COS – узкая 859.1 см⁻¹ и широкая 2053 см⁻¹.

флюид из воздуха при заполнении ампулы. COS (рис. 16) определена по узкой полосе 859.1 см^{-1} и широкой полосе 2053 см^{-1} . Сероводород проявился по линии 2608 см^{-1} , а широкая полоса тиолов имеет максимум при 2577 см^{-1} . Наибольшую площадь среди форм серы имеет пик тиолов. Точные значения концентраций определить не удалось, поскольку неизвестны значения коэффициентов относительного сечения Рамановского рассеяния для COS и тиолов.

Растворение золота. В начале эксперимента флюид, образующийся при разложении сидерита, реагировал со стенками ампул, растворяя золото. Изображение поверхности золотой ампулы после эксперимента приведено на рис. 2. Видна высокая степень эрозии и переотложения тонких пластинок золота. Флюид заполнял пористое пространство стеклянного порошка-ловушки. Часть порошка кварцевого стекла в процессе эксперимента образовала пористый спек, но основная часть не спеклась. Частицы легкоплавкого натрий-силикатного стекла реагировали с флюидом и сплавлялись полностью, а в нем происходила частичная кристаллизация кварца. В результате этих процессов образовался агрегат частично раскристаллизованного стекла с пузырьками, в котором привнесенное флюидом золото находилось в рассеянном состоянии. Растворимость золота во флюиде можно оценить, интерпретируя порошок стекла с флюидом как

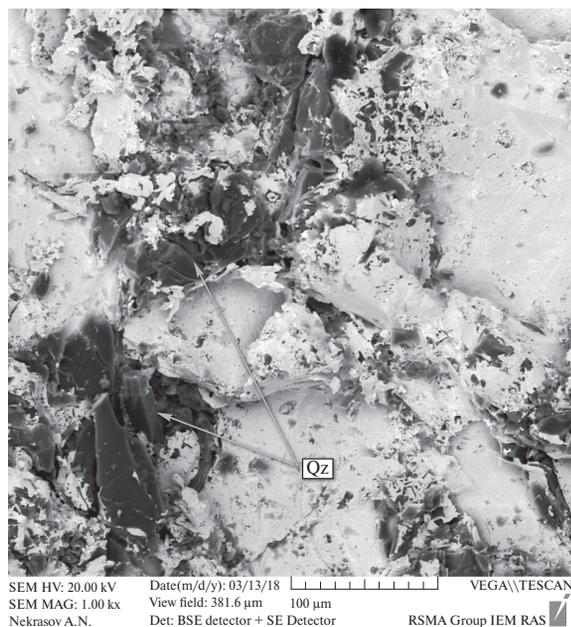


Рис. 2. BSE-изображение поверхности золотой ампулы после опыта с ловушкой из кварцевого стекла. Черные частицы — кварцевое стекло, инкрустированное переотложенным золотом.

стеклянную ловушку. Аналогичный метод алмазной ловушки был использован для оценки растворимости силикатных компонентов в водном флюиде при давлении несколько ГПа (Kessel et al., 2005). Во время эксперимента флюид заполнял пористое пространство порошка, а после его окончания замораживался. Состав льда с закалочными фазами анализировался методом LA-ICP-MS. Мы применяли аналогичный подход для оценки растворимости платины во флюиде CO-CO₂ (Simakin et al., 2016), предполагая, что весь металл перенесен флюидом в ловушку в растворенном виде.

На оптических изображениях кварцевых частиц после эксперимента можно различить тонкую просвечивающую пленку золота, придающую поверхности красный цвет. В углах трещин скола концентрируются частицы золота, размером около 5 мкм. На BSE-изображениях также можно различить скопления золота в трещинах длиной до 50 мкм и толщиной 8–10 мкм. Преимущественно частицы золота имеют размер несколько микрон, близкий к пределу разрешения изображения. Распределение золота неоднородное, с концентрацией видимых выделений на отдельных частицах кварцевого стекла. Таким образом, золото было перенесено флюидом из стенок золотой ампулы в стекло-ловушку и пористый спек кварцевого стекла. Содержание золота во флюиде можно оценить исходя из оценки начальной пористости порошка и плотностей фаз, учитывая соотношение баланса масс [подробно описано в (Simakin et al., 2016)]. Для этого три натрий-силикатных стекла-ловушки после экспериментов были проанализированы методом LA-ICP MS на золото, серу и ряд других элементов в университете Рочестера (США), результаты анализов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Содержания серы и золота в мкг/г в натрий-силикатных стеклах-ловушках

Обр.	S	Au	Обр.	S	Au
Ns6	625	0.065	Ns10	636	0.88
	620	0.103		675	0.562
	781	6.32		601	0.362
	881	2.45		643	0.347
	962	11.63		640	0.2
Ns9	870	5.96		644	0.26
	806	2.79		612	15.6
	905	3.86		617	34.4
	822	4.33		602	54
	959	20.9			

Флюид $CO-CO_2$. В опыте с восстановленным углекислым флюидом и натрий-силикатной ловушкой максимальное содержание золота наблюдается в участках стекла с пониженным содержанием серы. В исходном стекле было около 650 ppm примеси серы, которая экстрагировалась восстановленным углекислым флюидом (рис. 3). Это явление было отмечено нами ранее (Simakin et al., 2016) и может быть связано с формированием летучих соединений серы и углерода, описанных выше. Среднее содержание золота, с учетом только самых низких значений, составляет 0.44 ± 0.25 ppm. При этом максимальные содержания составляют 35 ± 19 ppm. Максимальное содержание отвечает точкам съемки, в которые попали крупные частицы золота, описанные выше. Однозначная интерпретация данных анализа в настоящее время затруднена. Минимальная оценка растворимости, оцененная как в (Simakin et al., 2016) по минимальному среднему уровню, составляет около 2–3 ppm. При пересчете использовались приближенные значения начальной пористости $e=0.4$, плотности флюида $\rho_{fl}=0.54$ г/см³, плотности стекла $\rho_{gl}=2.3-2.4$ г/см³ для натрий-силикатных стекол и 2.2 г/см³ для кварцевого стекла, что отвечает величине отношения концентраций во флюиде и в ловушке в диапазоне 6–7. Если крупные частицы образовались в результате процессов конденсации при реакции флюида со стеклом, а не являются частицами золота, возникшими при

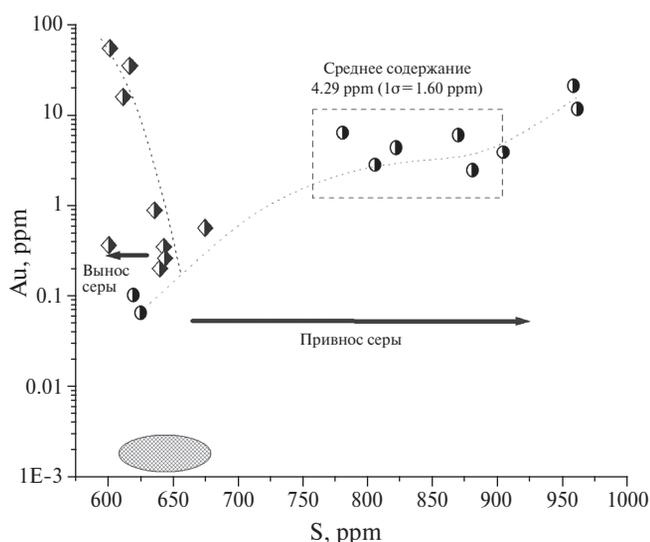


Рис. 3. Результаты анализа стекол-ловушек методом LA-ICP-MS. Ромбы – опыт с флюидом состава CO_2-CO ; кружки – результаты опытов с C-O-S флюидом; стрелки указывают на попадание и извлечение серы из расплава соответственно; овалом обозначена предполагаемая концентрация золота и серы в исходных стеклах.

химической эрозии стенок ампулы, то растворимость выше. Максимальные содержания отвечают растворимости около 225 ppm.

В одном опыте для исследования был использован плотный спек кварцевого стекла, исключая механическое попадание частиц стенок эродированной ампулы. Важно, что спек оставался проницаемым все время эксперимента, тогда как натрий-силикатная ловушка сплавлялась и закрывалась. Валовое содержание золота в спеке, определенное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, составляет 52.8 ppm. Это значение близко к среднему, найденному по максимальным значениям в 35 ± 19 ppm в опыте с натрий-силикатным стеклом.

Флюид C-O-S. В опытах с серосодержащим флюидом данные по содержанию Au характеризуются меньшим разбросом. Конденсация Au с образованием крупных частиц проявлена слабее. Если исключить две высокие концентрации, отвечающие попаданию таких частиц в область анализа, среднее значение составит 4.3 ± 1.6 ppm (рис. 3). Эта концентрация в стекле отвечает содержанию золота в серосодержащем флюиде – около 27 ppm с учетом пересчета, предложенного в (Simakin et al., 2016). Среднее по полной выборке составляет 7.3 ± 6.2 ppm, что отвечает растворимости во флюиде порядка 45 ppm. Можно отметить положительную корреляцию между содержаниями золота и серы. Стекло с максимальным содержанием золота обогащено серой примерно на 350 ppm.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значительная растворимость золота, обнаруженная во флюиде состава $CO-CO_2$, является неожиданной, поскольку золото не относится к переходным элементам, для которых характерно образование устойчивых карбониллов. Однако не вызывает сомнения, что растворимость при $P=2$ кбар и $T=950^\circ C$ – не менее 2–3 ppm, а при некоторых условиях, возможно, значительно больше (до 300 ppm).

Зафиксированная высокая растворимость золота в серосодержащем флюиде не удивительна, поскольку ранее установлено, что в водных флюидах образуются именно комплексы с сероводородом $Au(HS)_n^{-(n-1)}$, где n может достигать 7 (Pokrovski et al., 2014) и обеспечивать высокую растворимость золота. Полученные нами предварительные цифры растворимости 27–45 ppm близки к максимальным величинам порядка

100 ppm, которые характеризуют растворимость золота в виде комплексов $\text{Au}(\text{HS})_2^{-1}$ (Pokrovski et al., 2014).

В изученной системе помимо сероводорода обнаружено серо-органическое соединение из класса тиолов неизвестного состава. Тиолы также обнаружены в низкотемпературных ($T=169\text{--}195^\circ\text{C}$) вулканических газах из натро-карбонатитового вулкана ($T_m=550^\circ\text{C}$) Олдоиньо-Ленгаи (Oldoinyo Lengai, Танзания) (Teague et al., 2011). Методом комбинированной хроматографии и масс-спектрометрии (GCMS) в вулканических газах помимо COS и CS_2 обнаружен целый спектр тиолов: $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_3$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ и др. Тиолы $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ и $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$, помимо CS_2 , были обнаружены во флюидных включениях из ксенолитов вулкана Авача, изученных методом комбинированной газовой хроматографии – масс спектрометрии с механическим вскрытием включений (GC-MS) (Sharapov et al., 2017).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

В качестве приложения полученных экспериментальных данных рассмотрим возможный механизм образования самородного золота в ультраосновном щелочно-карбонатитовом Гулинском массиве, с которым связано крупное рассыпное месторождение золота и платиноидов. Впервые самородное коренное золото было обнаружено (Когарко, Сенин, 2011) в межзерновом пространстве дунитов Гулинского массива.

Первичная меймечитовая магма, по всей вероятности, содержала, около 5.8 мас% CO_2 и 1.8 мас% H_2O (Sobolev et al., 2009). Летучесть кислорода при образовании этой магмы на глубине 200 км, оцененная по отношению V/Sc, была близка к буферу QFM (Sobolev et al., 2009).

Термодинамический анализ минеральных равновесий дунитов Гулинского комплекса позволил разработать новый шпинель-оливин-клинопироксеновый оксидометр (Рябчиков и др., 2010), использование которого показало, что дуниты формировались при довольно высоких фугитивностях кислорода, на 3–2.5 логарифмические величины выше буферной смеси QFM при температурах 1200–1300°C. Эти данные хорошо согласуются с полученными ранее оценками для меймечитов и высокомагнезиальных интрузивных пород Гулинского массива (Рябчиков и др., 2012).

Проведенные нами исследования показали, что золото в дунитах Гулинского массива формировалось на поздних этапах развития магма-

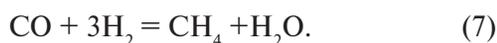
тической системы и тесно ассоциирует с сульфидами, среди которых обнаружены пентландит: составы от $(\text{Fe}_{4.73}\text{Ni}_{4.29}\text{Cu}_{0.06})\text{S}_8$ до $(\text{Fe}_{4.33}\text{Ni}_{4.65}\text{Cu}_{0.02})\text{S}_8$; моносульфидный твердый раствор (mss) сульфидов железа и никеля: состав от $(\text{Fe}_{0.57}\text{Ni}_{0.41}\text{Cu}_{0.09})\text{S}$ до $(\text{Fe}_{0.33}\text{Ni}_{0.66}\text{Cu}_{0.007})\text{S}$, а также хизлевудит: $(\text{Ni}_{2.80}\text{Fe}_{0.15}\text{Cu}_{0.007})\text{S}_2$, $(\text{Ni}_{2.73}\text{Fe}_{0.10}\text{Cu}_{0.01})\text{S}_2$. В условиях равновесия сульфидов и железосодержащего золота с магнетитом была оценена активность кислорода на позднем этапе формирования дунитового комплекса. Рассчитанные величины показали, что в процессе остывания Гулинской интрузии отмечается резкое падение фугитивности кислорода (Рябчиков и др., 2016). В равновесии в CO_2 доминирующем флюиде летучесть кислорода ограничена буфером CCO (реакция $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$). Равновесная ассоциация $\text{Au}_{0.95}\text{Fe}_{0.05} - \text{Mt}$ отвечает летучести кислорода буфера CCO ($P=1\text{--}2$ кбар) при температуре около 900°C. Равновесие $\text{mss} = \text{Ni}_2\text{S}_3 + \text{Mt}$ достигается при летучести кислорода буфера CCO ($P=1\text{--}2$ кбар) при температуре около 700°C. Таким образом, золото кристаллизовалось в Гулинском интрузиве из флюида при относительно высоких температурах – выше 700–900°C. Проявления самородного золота в виде сплава Au-Ag-Cu также образуются и при серпентинизации ультраосновных пород с участием водно-углекислого флюида при более низкой температуре – 700–300°C (Palyanova et al., 2018; Murzin et al., 2018).

Углекислый флюид, образующийся в результате реакций декарбонатизации и выделяющийся из расплава, является сильным окислителем, при $T=1000^\circ\text{C}$ и давлении 2 кбар летучесть кислорода чистого CO_2 находится на уровне $\text{NNO}+4$ (Simakin et al., 2012). Этим, вероятно, объясняется высокая летучесть кислорода при кристаллизации меймечитовой магмы в земной коре. Восстановление флюида при субсолидусных температурах происходит в результате реакции CO_2 с оливином.

Оливины дунитов содержат двухвалентное железо. При реакции флюида с оливином происходит окисление железа, в результате чего существующие шпинели обогащаются магнетитом. CO_2 восстанавливается главным образом до CO . Метан и другие углеводороды при высокой температуре имеет подчиненное значение. При наличии серы могут появляться тиолы. Кремнезем выносится флюидом, его растворимость в присутствии щелочей, видимо, достаточно высока:



Давление, при котором происходило становление Гулинской интрузии, неизвестно. Большие размеры интрузива и высокое содержание оливина в дунитах, свойственное адкумулатам, свидетельствует о глубине формирования интрузива не менее 5–7 км. При $T=900^{\circ}\text{C}$, давлении 2 кбар и летучести кислорода около QFM -1.5 во флюиде содержится до 20 мол.% CO. Образующийся CO является хорошим растворителем как ЭПГ, так и золота. С падением температуры концентрация CO во флюиде падает из-за реакций диспропорционирования (3) и образования метана:



Окисление флюида при взаимодействии с окружающими породами также может вызвать падение концентрации CO. В связи с этим карбонильные комплексы золота и платиноидов разлагаются, а выделяющиеся металлы могут достигать промышленных концентраций.

ВЫВОДЫ

Впервые экспериментально установленная заметная растворимость золота и платины в углеродсодержащем флюиде, по всей вероятности, определяет тесную ассоциацию этих благородных металлов в различных геологических обстановках. В процессе эволюции ультраосновной щелочно-карбонатитовой магматической системы Полярной Сибири отмечается падение фугитивности кислорода, что вызвало перенос и отложение золота, а также платиноидов на заключительных стадиях вплоть до формирования месторождений благородных металлов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.И. Исаенко (Институт геологии, Сыктывкар) за проведение измерений Рамановских спектров и А.Н. Некрасову (ИЭМ РАН, Черноголовка) за высококачественный анализ экспериментальных образцов методами электронной микроскопии.

Мы также благодарим Кьяра Борелли (Chiara Borrelli), Якоба Бютнера (Jacob Buettner) и Дастина Трейла (Dustin Trail) за помощь с анализом методом LA-ICP-MS.

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-00597а). Прибор для анализа методом LA-ICPMS был частично оплачен из гранта Instrumentation and Facilities Program, Отдел наук о Земле, NSF [EAR-1545637].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Когарко Л.Н., Сенин В.Г. (2011) Первая находка золота в коренных породах Гулинского массива (Полярная Сибирь). *ДАН* **441**(1).
- Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П., Моргунов К.Г. (1997) Влияние углекислоты на внутренние равновесия во флюиде при формировании золоторудных гидротермальных месторождений. *Геохимия* (1), 46–57.
- Kolonin G.R., Pal'yanova G.A., Shironosova G.P., Morgunov K.G. (1997) The effect of carbon dioxide on internal equilibria in the fluid during the formation of hydrothermal gold deposits. *Geochem. Int.* **35**(1), 40–50.
- Пальянова Г.А., Мурзин В.В., Журавкова Т.В., Варламов Д.А. (2018) Au-Cu-Ag минерализация родингитов и нефритоидов Агардагского гипербазитового массива (Южная Тува, Россия). *Геология и геофизика* (3), 300–321.
- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Лихойдов Г.Г., Баранов Н.Н. (2015) Поведение платины в системах Pt-S ± Fe-H₂O при 200–400°C и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар по результатам экспериментов. *Геохимия* (7), 579–588.
- Plyusnina L.P., Kuz'mina T.V., Likhoidov G.G., and Barinov N.N. (2015) Pt behavior in the Pt-C-S ± Fe-H₂O system at 200–400°C and $P_{\text{tot}} = 1$ kbar: experimental results. *Geochem. Int.* **53**(7), 581–589.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. (2010) Новый вариант шпинель-оливин-пироксенового оксибарометра и примеры крайней редокс-дифференциации в мантийных магматических системах. *ДАН* **430**(6), 1–4.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. (2012) Кислородный потенциал и геохимия платиноидов в ультраосновных щелочных комплексах. *Геология рудных месторождений* **54**(4), 291–304.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Сазонов А.М., Конюкова Н.Н. (2016) Условия формирования золоторудной минерализации в щелочно ультраосновных магматических комплексах. *ДАН* **468**(6), 806–809.
- Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И., Вульф М.В., Полева Т.В., Чекушин В.С., Олейникова Н.В. (2008) Ассоциации микро- и наноразмерных обособлений благороднометалльного комплекса в рудах. *Журн. СВУ Техника и технологии* **1**(1), 17–32.
- Соболев А.В., Соболев С.В., Кузьмин Д.В., Малич К.Н., Петрунин А.Г. (2009) Механизм образования сибирских меймечитов и природа их связи с траппами и кимберлитами. *Геология и геофизика* (12), 1293–1334.
- Шарапов В.Н., Кузнецов Г.В., Тимина Т.Ю., Томиленко А.А., Чудненко К.В. (2017) Численное моделирование неизометрического метасоматического преобразования ультрабазитов мантийного клина под Авачинской группой вулканов (Камчатка). *Геология и геофизика* (5), 674–700.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Руслан А.В., Лихойдов Г.Г., Баринин Н.Н. (2013) Природа графитизации и благороднометалльной минерализации в метаморфитах северной части Ханкайского террейна, Приморье. *Геология рудных месторождений* **55**(4), 261–281.

- Kessel R., Schmidt M.W., Ulmer P., Pettke T. (2005) Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature* **437**, doi:10.1038/nature03971.
- Migdisov A.A., Guo X., Xu H., Williams-Jones A.E., Sun C.J., Vasyukova O., Sugiyama I., Fuchs S., Pearce K., Roback R. (2017) Hydrocarbons as ore fluids *Geochem. Persp. Lett.* (5), 47–52.
- Murzin V.V., Chudnenko K.V., Palyanova G.A., Varlamov D.A., Naumov E.A., Pirajno F. (2018). Physicochemical model for the genesis of Cu–Ag–Au–Hg solid solutions and intermetallics in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia). *Ore Geol. Rev.* (93), 81–97.
- Pokrovski G.S., Akinfir N.N., Borisova A.Y., Zotov A.V., Kouzmanov K. (2014) Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modeling. In *Gold-Transporting Hydrothermal Fluids in the Earth's Crust* (Eds. Garofalo P.S. and Ridley J.R.). Geological Society Special publication (402), 9–70.
- Simakin A.G., Salova T.P. and Bondarenko G.V. (2012) Experimental study of magmatic melt oxidation by CO₂. *Petrology* **20**(7), 593–606.
- Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I. and Isaenko S.I. (2016) Dry CO₂–CO fluid as an important potential deep Earth solvent. *Geofluids* (16), 1043–1057.
- Teague A.J., Hanley J., Seward T.M., Reutten F. (2011) Trace-element distribution between coexisting aqueous fumarole condensates and natrocarbonatite lavas at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. In *Volcanism and Evolution of the African Lithosphere* (Eds. Beccaluva L., Bianchini G., Wilson M.). *GSA Special Paper* **478**, 159–172.
- Van Hinsberg V.J., Berlo K., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E. (2016) CO₂-fluxing collapses metal mobility in magmatic vapour. *Geochem. Persp. Lett.* (2), 169–177.

SOLUBILITY OF GOLD IN THE REDUCED CARBONIC FLUID

© 2019 A. G. Simakin^{a,b,*}, T. P. Salova^{a,**}, R. I. Gabitov^c,
L. N. Kogarko^d, O. A. Tyutyunnik^d

^aInstitute of Experimental Mineralogy RAS, 142432 Moscow district, Chernogolovk, Acad. Osipyan str., 4

^bInstitute of Physics of the Earth RAS, 123242, Moscow, B. Gruzinskaya str., 10-1

^cDepartment Geosciences at Mississippi State University, USA, Mississippi State, MS 39762

^dInstitute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, 119991, Moscow, Kosygina str., 19
e-mail: *simakin@iem.ac.ru; **salova@iem.ac.ru

Received: 06.06.2018

Received version received: 26.07.2018

Accepted: 04.09.2018

The first experimental data on the gold solubility in the fluid with composition CO–CO₂ and C–O–S with small water content at the pressure 200 MPa and temperature 950°C are reported. Solubility in the fluid C–O–S is about 27 ppm. Estimation of the solubility of gold in fluid CO–CO₂ with 10–15 mol.% CO is less accurate: its value is at least 2–3 ppm, but it probably can reach 200–300 ppm. The high solubility of gold found in this work, and previously Pt (Simakin et al., 2016), in the reduced carbon dioxide can explain the formation of these noble metal ore occurrence in the Gluli intrusion (Polar Siberia) by their fluid extraction and re-deposition at temperatures below the solidus. The reducing of a substantially oxidized carbon dioxide fluid, established by mineralogical sensors, was probably caused by subsolidus oxidation of olivine.

Keywords: CO–CO₂ and C–O–S fluids, gold, Guli intrusion

(For citation: Simakin A.G., Salova T.P., Gabitov R.I., Kogarko L.N., Tyutyunnik O.A. Solubility of Gold in the Reduced Carbonic Fluid. *Geokhimiya*. 2019;64(4):387–394. DOI: 10.31857/S0016-7525644387-394)