УДК 553.441'44

ЗОЛОТО В ПИРИТЕ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ХЛОРИДНЫХ ФЛЮИДАХ

© 2024 г. В. Ю. Прокофьев^{1, *}, Н. Н. Акинфиев¹, Н. С. Бортников¹

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия ^{*}E-mail: vpr2004@rambler.ru Поступила в редакцию 13.09.2023 г. После доработки 16.07.2024 г. Принята к публикации 23.07.2024 г.

Предложено термодинамическое описание золотоносного пирита как твердого раствора замещения в зависимости от внешних условий и концентрации золота во флюиде. Модель построена на основе данных по синтезу пирита гидротермальным способом в хлоридных растворах в присутствии металлического золота. Предложенная модель позволяет в моделируемой химической системе оценить верхний предел вхождения золота в пирит. Термодинамическая модель золотоносного пирита была верифицирована при моделировании процесса формирования минеральных ассоциаций золотых руд месторождений Дарасун и Талатуй хлоридными водными флюидами в единой флюидно-магматической системе Дарасунского рудного поля. Ранее было установлено, что среднее содержание золота в пирите месторождений Дарасун и Талатуй, находящемся в срастании с самородным золотом, не превышает 1 ppm, в то время как синтетический пирит, выращенный в равновесии с металлическим золотом при аналогичных условиях, содержит золота в 10-150 раз больше. Это противоречие не позволяет объяснить образование золотых руд Дарасунского рудного поля простой кристаллизацией из гидротермального флюида. Одним из возможных объяснений является наличие дополнительного этапа преобразования руд, в котором происходила перекристаллизация сульфидов растворами, ненасыщенными по золоту. Моделирование показало, что уменьшение концентрации золота в минералообразующем флюиде ниже предела насыщения должно приводить к синхронному снижению концентрации золота в образующемся пирите. Рассчитанные значения концентрации золота в модельном пирите позволяют оценить концентрации золота в минералообразующих хлоридных флюидах на разных этапах формирования месторождений Дарасунского рудного поля при известной температуре. Показано, что природный золотоносный пирит разных месторождений золота формировался в основном из недосыщенных золотом хлоридных флюидов.

Ключевые слова: гидротермальные месторождения золота, пирит, флюиды, хлоридные растворы, термодинамическая модель, твердый раствор золота в пирите

DOI: 10.31857/S0016777024060026, EDN: wdywyd

введение

Золото – важный стратегический металл, и предсказание его поведения в гидротермальных процессах, образующих основные промышленные типы месторождений этого металла, многие годы не теряет актуальности. В сульфидных месторождениях далеко не все золото присутствует в форме самородного золота. Значительная его часть может находиться в сульфидных минералах, прежде всего в пирите и арсенопирите в разных формах (Cabri et al., 1989; 1991; Cathelineau et al., 1989; Genkin et al., 1998; Tauson, 1998, 1999; Large, Maslennikov, 2020), и оценка соотношения золота, находящегося как элемент-примесь в сульфидах, и в виде собственного минерала – самородного золота – имеет не только теоретическое значение, но также может представлять практический интерес. В пирите могут находиться как «видимое» самородное золото (т.е. обнаруживаемые оптическими методами частицы размером 0.1-1 мкм), так и «невидимое» золото (т.е. не обнаруживаемое оптическими методами), возможно включенное в структуру минерала (Boyle, 1969); Cathelineau et al., 1989; Cook and Chryssoulis, 1990; Bortnikov et al., 2003; Kovalchuk et al., 2019). «Невидимое»

золото, также называемое иногда «упорным» золотом из-за трудности его извлечения. не только сложно идентифицировать, но и трудно извлечь из руды (Yang et al., 1998; Marsden and House, 2006). Такое упорное золото создает проблемы как для точной оценки распределения золота в рудах и подсчета запасов месторождений, так и для эффективного и полного его извлечения из сульфидной руды. Решение этих проблем требует количественной оценки вхождения золота в пирит. Методы химической термодинамики позволяют разработать модель, предсказывающую концентрацию золота в виде твердого раствора в пирите в зависимости от внешних условий и концентрации золота во флюиде. Надо отметить, что первая термодинамическая модель вхождения «невидимого» золота в пирит была опубликована в работе (Bortnikov et al., 2003).

Известно, что в природе содержание золота в пирите изменяется от следов до 300 ррт и более (Deditius et al., 2014), и его величина в целом возрастает с уменьшением температуры кристаллизации пирита. Причины этого могут быть разные. При относительно низких температурах это может объясняться просто метастабильной смесимостью под действием разных факторов, в том числе размерного (например, система FeS₂-CoS₂ (Tauson Akimov, 1991). Для концентраций золота в пирите, синтезированном гидротермальным способом в присутствии металлического золота (т.е. из насыщенных по золоту флюидов) во флюидах разного состава, наблюдается более сложная картина (Pokrovski et al., 2019; Filimonova et al., 2020; Прокофьев и др., 2022 и др.). Значения концентраций золота в синтетическом пирите, опубликованные в разных статьях, сильно различаются между собой (изменяются от 2 до 1665 ppm), при этом концентрации золота в пирите из одной и той же серии экспериментов обнаруживают отрицательную корреляцию с температурой, подобно описанной для природного пирита. Вероятно, на величину концентрации золота в пирите влияет состав солей в водном флюиде, в котором идет синтез пирита, и концентрация насыщения по золоту во флюидах разного состава будет различной. Можно подобрать такой состав гидротермального флюида, что при синтезе будет получаться пирит с очень высокой концентрацией примесного золота, но такая система может сильно отличаться от состава природных минералообразующих систем. Поэтому в качестве аналога модельного минералообразующего флюида нами был взят флюид, отвечающий системе H₂O–NaCl, поскольку

моделируемые гидротермальные месторождения формировались именно из таких флюидов (Прокофьев и др., 2000).

Таким образом, на содержание золота в пирите должны влиять физико-химические параметры и химический состав системы, в которой он образуется, т.е. в нашем случае это в первую очередь температура, состав солей и их концентрация, общая концентрация золота и состав его доминирующих комплексов в водном растворе. Корректная термодинамическая модель должна учитывать все эти факторы.

Главной задачей в построении такой модели является термодинамическое описание золотоносного пирита как основного содержащего сульфида. Пирит, кристаллизующийся из насыщенного по золоту флюида, при прочих одинаковых параметрах, должен содержать максимальные концентрации примесного золота, в отличие от пирита, кристаллизующегося из ненасыщенного по золоту раствора. Поэтому для оценки термодинамических параметров золотоносности пирита были использованы опубликованные данные экспериментов по синтезу пирита в гидротермальных условиях из хлоридных флюидов в равновесии с самородным золотом (Прокофьев и др., 2022). Разработанная термодинамическая модель золотоносного пирита была использована при моделировании процесса образования золотосульфидных руд двух природных гидротермальных месторождений золота флюидами хлоридного состава: высокотемпературных прожилково-вкрапленных руд месторождения Талатуй, расположенных в габброидах, и среднетемпературных жильных руд месторождения Дарасун, располагающихся как в габброидах, так и в гранитоидах.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Обсуждаемые месторождения, для которых моделировался процесс кристаллизации руд, входят в состав Дарасунского рудного поля в Забайкальском крае России. Происхождение месторождений золота связывают с деятельностью магматогенно-флюидной системы юрского возраста, возникшей при внедрении интрузии гранодиорит-порфиров (Тимофеевский, 1972; Прокофьев и др., 2000; Чернышев и др., 2016). Месторождения золота расположены среди магматических пород палеозойского фундамента на разном расстоянии от материнского интрузивного тела (фиг. 1). Месторождение

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

2024

туй расположено ближе всего к интрузии и локализовано среди габброидов, а жильное месторождение золота Дарасун – в 12 км к юго-востоку от него, на контакте габброидов и гранитоидов.

Месторождения золота рудного поля образовались в три стадии (раннюю, продуктивную и позднюю), причем большая часть золота связана со второй – продуктивной – стадией (Тимофеевский, 1972; Сахарова, 1972; Ляхов, 1975). Обнаружены как сходство минерального состава руд месторождений Дарасунского рудного поля

прожилково-вкрапленных руд золота Тала- (основные минералы руд – кварц, пирит, халькопирит, пирротин, ангидрит, турмалин, полевые шпаты, карбонаты, минералы висмута и др.), так и некоторые различия в минеральном составе (наличие большого количества арсенопирита, сульфосолей сурьмы, висмута, теллуридов и различных редких минералов в рудах месторождения Дарасун). Имеются отличия в текстурах руд, которые коррелируют с изменением физико-химических условий рудоотложения (Prokofiev et al., 2010 и др.). В продуктивной стадии нередко встречаются срастания самородного золота и пирита, которые обычно интерпретируются как их



Фиг. 1. Геологическая схема Дарасунского рудного поля и его окружения (Геологическое..., 1997). 1 – четвертичные отложения; 2 – тургинская подсерия: верхняя – песчаники, алевролиты, аргиллиты, конгломераты, андезибазальты, трахибазальты, риолиты, туфы, туфогенно-осадочные породы, каменные угли; 3 – нерчинская серия: нерасчлененная — латиты, кварцевые латиты, трахиандезибазальты, трахибазальты, трахиандезиты, трахириодациты, риолиты, трахириолиты, туфы, конгломераты, песчаники, алевролиты, туфогенно-осадочные породы; 4 – дотулурский комплекс: лейкограниты, пегматоидные граниты, амазонитовые граниты; 5-7 амуджикано-сретенский комплекс: 5 – ІІ фаза – кварцевые сиениты; 6 – гранодиорит-порфиры, 7 – гранит-порфиры; 8–10 – амананский комплекс: 8 – II фаза – граниты, аплитовидные граниты; 9 – I фаза – кварцевые сиениты; 10 – I фаза – граниты; 11 – бичурский комплекс III фаза – лейкограниты, граниты, гранит-порфиры, кварцевые сиениты; 12 – олекминский комплекс – граниты; 13 – крестовский комплекс – гранодиориты, кварцевые диориты, диориты, кварцевые сиениты, тоналиты, плагиограниты, граниты, гранодиориты, кварцевые сиениты, граниты; 14, 15 – кручининский комплекс: 14 – габбро; 15 – габбродиориты; 16 – позднестановой комплекс: гранодиориты; 17 – олошкинский комплекс: диориты; 18 – тунгирский комплекс: гнейсы, мигматиты. Кружки – месторождения золота: 1 – Талатуй, 2 – Дарасун.

1972: Сахарова, 1972).

Изучение флюидных включений (Прокофьев, Зорина, 1996; Прокофьев и др., 2000; 2007: Prokofiev et al., 2010) показало, что жилы месторождения Дарасун начали формироваться из хлоридных растворов в среднетемпературных условиях (максимальные температуры кристаллизации минералов руд около 430 °C), а прожилково-вкрапленные руды месторождения Талатуй – при более высокой температуре (около 600 °С). Минералообразование в пределах рудного поля продолжалось вплоть до низких температур – до ~120 –175 °С (Прокофьев, Зорина, 1996; Прокофьев и др., 2007; Любимцева и др., 2018; Lyubimtseva et al., 2023). Исследование стабильных изотопов кислорода и углерода показало магматогенную природу рудообразующих флюидов месторождения Дарасун (Прокофьев и др., 2010). Установлено увеличение температуры начала процесса рудоотложения с приближением к магматическому очагу, а также изменение состава минералообразующего флюида при переходе от высокотемпературных прожилково-вкрапленных к среднетемпературным жильным рудам. В целом наблюдается обогащение минералообразующего флюида, из которого образовались высокотемпературные прожилково-вкрапленные руды, относительно слабоподвижными компонентами (Cl⁻, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Br^{-} , Sr^{2+} и др.), а флюида, отложившего среднетемпературные жильные руды, – относительно более волатильными (CO_2 , CH_4 , As, Hg, Te, Se идр.) (Prokofiev, Selector, 2014).

Изменение химического состава рудообразующих флюидов в магматогенно-флюидной системе обычно связывают с изменением температуры рудоотложения в зависимости от расстояния до интрузивного тела. Поэтому можно было ожидать заметные различия в растворимости золота между высокотемпературным и среднетемпературным хлоридными флюидами и, как следствие, разные концентрации золота в пирите золотых руд этих двух месторождений. Однако проведенные исследования (Прокофьев и др., 2022) показали, что природный пирит и высокотемпературных руд, и руд среднетемпературных содержит в среднем около 0.9 ± 0.2 ppm Аи. В то же время пирит, синтезированный в хлоридных растворах в равновесии с металлическим золотом и буфером пирит/пирротин при температурах 350 и 490 °C, содержит соответственно от 160 ± 45 до 10 ± 9 ppm золота. Это различие не позволяет объяснить образование

одновременное образование (Тимофеевский, пирита золотых руд Дарасунского рудного поля однократной его кристаллизацией из гидротермального флюида. Одним из возможных объяснений является наличие дополнительного этапа образования руд, в котором происходила перекристаллизация сульфидов руд растворами, ненасыщенными по золоту. Термодинамическое моделирование может прояснить физико-химические особенности образования в рудах золотоносного пирита с концентрацией золота 0.9 ppm.

ПОИСК КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Методом лазерной абляции в сочетании с масс-спектрометрией с ионизацией вещества индуктивно связанной плазмой (ЛА ИСП МС) были изучены концентрации золота в синтетическом пирите, выращенном из насыщенного по золоту раствора системы H₂O-NaCl, в присутствии буфера пирит/пирротин (Прокофьев и др., 2022). Параметры и состав флюида в опытах по синтезу были выбраны в соответствии с данными изучения условий отложения пирита золотых руд месторождений Дарасун и Талатуй. Опыты были выполнены при 350 °C/1000 бар и 490 °C/1000 бар. Прекурсором (исходной фазой) служили синтетический троилит FeS или гидротроилит FeOHHS. Концентрация NaCl составляла 0.15 и 35 мас. %. В ряде опытов в систему вводился As.

В целом содержание золота в пирите коррелирует с его содержанием во флюиде, при этом рост температуры приводит к снижению содержания Аи (фиг. 2). При невысоких концентрациях As в пирите ($C(As) < \sim 200$ ppm) As не влияет на содержание Au: в среднем C(Au) растет от первых ррт до ~ 100 ррт при снижении температуры от 490 до 350 °С. Высокие концентрации As $(C(As) > n \times 100 \text{ ppm})$ вызывают рост концентрации Au в пирите. При $C(As) \sim 0.6$ мас.% концентрация Аи достигает 400 ррт. Гидротермальная перекристаллизация и укрупнение зерен пирита приводят к снижению содержания Au и As в новообразованном пирите по сравнению с пиритом, образовавшимся непосредственно по прекурсору. Золото обогащает пирротин по сравнению с сосуществующим пиритом по мере роста температуры, его содержание в пирротине достигает 10 ppm при 490 °C, а распределение близко к равномерному.

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

2024



Фиг. 2. Зависимость концентрации золота в синтетическом новообразованном пирите, выращенном из флюида состава $H_2O-NaCl$, от концентрации золота во флюиде. Квадраты отвечают температуре эксперимента 350 °С, круги – 490 °С. Значения R^2 соответствуют коэффициентам детерминации соответствующих линейных зависимостей.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО ПИРИТА

Данные анализа корреляционных связей для результатов экспериментов были использованы для создания термодинамической модели золотосодержащего пирита как твердого раствора. Считается, что практически все природные кристаллические минералы и промышленные сплавы можно отнести к твердым растворам с малым содержанием примесей (Арзамасов и др., 2002). Согласно данным рентгеновской спектроскопии поглощения (напр., Trigub et al., 2017; Merkulova et al., 2019; Filimonova et al., 2020), примесное золото образует с пиритом твердый раствор замещения по схеме Au→Fe, и именно для этого случая нами разработана данная термодинамическая модель. Для описания вхождения рассеянного Au в пирит (Ру) была использована модель твердого раствора, в котором миналами являются чистый пирит и некоторая эффективная золотосодержащая фаза Au_{ss} – компонент твердого раствора. Подобный подход является аналогом случая идеального разбавленного раствора (Хачатурян, 1974) и справедлив для случая низких концентраций Аи в Ру. Параметры Аи_{ss} оценивались

по экспериментальным данным растворимости золота в пирите в присутствии самородного золота, т.е. из насыщенного раствора (табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные (синтез в хлоридных растворах, буфер пирит/пирротин) и расчетные (модельные) значения растворимости золота в пирите в присутствии самородного золота

Условия	Среднее содержание золота в пирите, эксперимент, ррт (без As)	Золото в пирите, модель, ppm
490 °С, 1000 бар	10±9	10.1
350 °С, 1000 бар	160±45	160.2

Стандартный химический потенциал эффективной фазы Au_{ss} в пирите $\mu_{ss}^{o}(T, P)$ в присутствии самородного золота с химическим потенциалом $\mu^{o}(T, P)$ (в Дж/моль) определяется, исходя из условия равновесия

$$\mu_{\mathrm{Au}}^{\mathrm{ss}} = \mu_{\mathrm{ss}}^{\mathrm{o}} + RT \ln x_{\mathrm{Au}}^{\mathrm{ss}} = \mu^{\mathrm{o}},$$

где x_{Au}^{ss} — мольная доля золота в пирите, $R = 8.31441 \ Дж \times моль^{-1} \times K^{-1}$ — универсальная газовая постоянная и T — температура по шкале Кельвина.

С использованием экспериментальных значений x_{Au}^{ss} из табл. 1 были рассчитаны термодинамические параметры μ_{ss}^{o} при стандартных условиях, приведенные в табл. 2. Зависимость теплоемкости фазы Au_{ss} от температуры принята равной теплоемкости Au₂S *Cp* = 80.71 + 2.891 × 10⁻² × ×*T* - 5.15 × 10⁵ × *T*⁻² [Дж×моль⁻¹×K⁻¹] (Tagirov et al., 2006).

Таблица 2. Термодинамические параметры эффективного минала Au_{ss} компонента твердого раствора золота в пирите

µ _{ss} ^o (298.15 К, 1 бар)	Дж×моль $^{-1}$	30939
S ^o _{ss} (298.15 K)	Дж×моль $^{-1}$ ×К $^{-1}$	-77.57
$V_{\rm ss}^{\rm o}$	Дж×бар ⁻¹	3.71

Полученные с использованием данных из табл. 2 значения растворимости золота в пирите в условиях эксперимента также показаны в последнем столбце табл. 1.

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Предложенная модель твердого раствора золота в пирите была использована при моделировании процесса минералообразования из хлоридного флюида на примере месторождений Дарасунского рудного поля в ходе взаимодействия модельного хлоридного магматического флюида с породами габбро и гранитами как типичными вмещающими породами месторождений золота Талатуй и Дарасун (фиг. 1). Моделирование процесса кристаллизации золотых руд осуществлялось методом минимизации свободной энергии системы с использованием программного комплекса HCh (Shvarov, Bastrakov, 1999; Шваров, 2008), предназначенного для исследования равновесий в мультисистемах.

Термодинамическая модель была основана на рассмотрении равновесий в 14-компонентной Na-K-Ca-Mg-Al-Fe-Cu-Au-Si-C-S-Cl-O-Н системе. Некоторые элементы, присутствующие в рудах месторождений (Pb, Zn, Ag, Sb, Te, As), специально не включались в модельную систему, чтобы избежать чрезмерного усложнения модели. К программе расчета равновесий была подключена расширенная база термодинамических данных компонентов DPRONS98 (Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997, Bastrakov et al., 2005). Для описания поведения Au-содержащих компонентов гидротермального флюида использовалась сводка (Акинфиев, Зотов, 2010). Коэффициенты активности компонентов раствора рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля во втором приближении (Helgeson et al., 1981).

Основной целью создания модели являлось установление поведения золота, первоначально находящегося в магматическом флюиде, в процессе формирования минералов руд при взаимодействии флюида с вмещающими породами. Составы вмещающих пород представлены в табл. 3, а состав исходного флюида принят, исходя из данных исследования ранних флюидных включений месторождения Талатуй (Prokofiev et al., 2010) (табл. 4). Концентрации некоторых компонентов флюида заимствованы из публикации (Heinrich, 2005). Поскольку источником минералообразующего флюида в моделируемой нами гидротермальной системе были гранодиорит-порфиры, то мы считаем допустимым использовать данные о составе магматического флюида из этой работы.

Таблица 3. Составы пород, принятые в настоящей работе (Справочник ..., 1990)

Компонент	Габбро	Гранит	
	Mac.%		
SiO ₂	48.24	65.58	
Al ₂ O ₃	17.88	15.25	
Fe ₂ O ₃	3.16	1.74	
FeO	5.95	2.65	
MgO	7.51	1.26	
CaO	10.99	34.0	
Na ₂ O	2.55	4.05	
K ₂ O	0.89	2.62	
H ₂ O	1.037	0.223	

Таблица 4. Начальный состав магматического золотосодержащего флюида, принятый в настоящей работе

Компонент	Концентрация (моль×кг ⁻¹ H ₂ O)	Ссылка	
NaCl	2.0	Prokofiev et al., 2010	
KC1	1.0	-«-	
CaCl ₂	0.04	-«-	
FeCl ₂	0.2	-«-	
MgCl ₂	0.04	-«-	
CO ₂	0.8	-«-	
H_2S	0.2	Heinrich, 2005	
SO ₂	0.2	-«-	
HCl	0	-«-	
NaOH	0	-«-	
AuCl	10 ⁻⁵	-«-	
CuCl	10-2	-«-	

Моделирование проводилось методом проточного политермического ступенчатого реактора (Гричук, 2000), на каждой ступени которого достигается частичное равновесие раствора с породой. Параметром этого частичного равновесия в данной работе является отношение массы раствора W, прореагировавшего с массой свежей породы R. Состав раствора, поступающий в очередной «реактор», представляет собой раствор, провзаимодействовавший с породой на предыдущем шаге. Движение флюида вверх по разрезу сопровождается снижением температуры и давления. Снижение температуры проводилось с шагом 10 °C от 490 до 210 °C, при этом давление снижалось пропорционально

2024

температуре от 2000 бар при 490 °С до 40 бар при 210 °С. «Скорость» просачивания задавалась начальным отношением $(W/R)_0$, так что высокие значения этих отношений (малые количества породы, взаимодействующие с 1 кг флюида) физически соответствуют высоким скоростям подъема флюида в жилах, а низкие – наоборот, медленному просачиванию в мелких трещинах и, соответственно, высокой степени «проработки» вмешающих пород. Считалось, что скорость движения флюида одинаковая по всему разрезу. Снижение температуры в процессе просачивания замедляет процессы взаимодействия в системе вода-порода, и этот эффект учитывался путем увеличения отношения *W*/*R* при снижении температуры. При этом использован подход, примененный в работе (Гричук, 2000) и основанный на эмпирическом уравнении Вуда и Уолтеpa (Wood, Walter, 1983) для константы скорости k [моль O/см⁻²·с⁻¹] растворения алюмосиликатов

$$\lg k = \frac{2900}{T} - 6.85,$$

где T — температура по шкале Кельвина. В таком случае температурная зависимость отношения W/R запишется в виде

$$\frac{W}{R}\Big|_{T} = \frac{W}{R}\Big|_{T_{0}} \cdot 10^{2900\left|\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right|},$$

где $T_0 = 763$ и *T*, соответственно, начальная и текущая температуры по шкале Кельвина.

Начальное отношение вода—порода $(W/R)_0$, характеризующее относительную скорость просачивания флюида, является параметром модели. Таким образом, результаты моделирования соответствуют процессам взаимодействия магматического флюида выбранного состава с однородными породами (габбро и гранитом) при движении этого флюида с охлаждением вверх по разрезу с различными скоростями просачивания.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ОБСУЖДЕНИЕ

При моделировании имитировалось взаимодействие хлоридного магматического флюида с габбро и гранитом при снижении температуры от 490 до 210 °С и давления от 2000 бар в зависимости от (весового) отношения вода/порода $\log W/R$ в соответствии с обстановками рудоотложения: на месторождениях Талатуй — вмещающие габбро, прожилково-вкрапленный тип руд, т.е. сильное и среднее взаимодействие вода-порода, на месторождениях Дарасун — вмещающие габбро на северо-западе и граниты на юго-востоке, жильный тип руд, т.е. слабое взаимодействие вода-порода. Надо отметить, что расчетные равновесные минеральные ассоциации (золото самородное, пирит, кварц, халькопирит, ангидрит, альбит, КПШ, мусковит, флогопит, хлорит и др.), соответствуют наблюдаемым в природных рудах. В некоторых расчетах воспроизводилось отложение двух генераций золота: ранней высокотемпературной и поздней при приближении к 210 °C, что также соответствует кристаллизации самородного золота в ассоциации с сульфосолями в природных рудах (Сахарова, 1968; Тимофеевский, 1972).

Фиг. 3 иллюстрирует результаты модельного расчета взаимодействия золотоносного хлоридного магматического флюида принятого состава (табл. 4) с породами габбро (слева) и гранитами (справа) при снижении температуры от 490 до 210 °С для случаев быстрой (=10), медленной (=0.1) и промежуточной (=1) скорости просачивания флюида через породы. Видно, что при взаимодействии с габбро высокотемпературные пирит и пирротин образуются в случае слабого взаимодействия флюида с породой (=10), что соответствует природным рудам, а при уменьшении скорости просачивания (=0.1) поле формирования пирита смещается в область низких температур. Для гранитов (фиг. 3б) область образования пирита соответствует высоким температурам (490-390 °C) при высокой скорости про-

сачивания флюида ($\frac{W}{R}\Big|_{o} = 10$). При этом пирро-

тин отсутствует, появляясь при уменьшении отношения вода/порода, что соответствует природным рудам. Поле осаждения пирита смещается в область более низких температур (400–210 °C) при уменьшении скорости просачивания и соответствующем усилении взаимодействия

флюида с породой
$$\left(\frac{W}{R}\right|_{0} = 1 - 0.1$$
), что отличается

от природных руд. По результатам моделирования можно заключить, что при формировании обоих месторождений скорость просачивания флюида была достаточно высокой, а взаимодействие вода-порода – относительно слабым. Интересно отметить, что расчетная мольная доля золота в новообразованном пирите во всех случаях слабо зависит от температуры и составляет порядка 10⁻⁵ (или 16 ppm), что заметно отличается от результатов исследования природного пирита месторождений Дарасунского рудного поля.



Фиг. 3. Зависимость количества новообразованного минерала (моль) при взаимодействии 1 кг рудоносного флюида с породой (габбро и гранит) от температуры. По вертикальной оси показана мольная доля Au в пирите. \diamond – пирит, \triangle – самородное золото, \Box – халькопирит, \star – пирротин, \bullet – мольная доля золота в свежеобразованном пирите. Отношение (W/R)₀ = 10 характеризует быстрое, а (W/R)₀ = 0.1 – медленное просачивание флюида через породу (см. текст).

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

том 66 № 6 2024

Для объяснения низких концентраций золота (в среднем 0.9 ррт) в пирите из руд обоих месторождений нужно привлечь в схему формирования месторождений дополнительный процесс. Например, последующую после его формирования перекристаллизацию пирита (и других сульфидов) посторонними флюидами с низкими концентрациями золота. Имеются геологические предпосылки возможности такого воздействия, поскольку на севере интрузии амуджиканского комплекса внедряется более поздняя интрузия дотлурского комплекса, также позднеюрского возраста. Внедрение такой интрузии могло обеспечить необходимое для перекристаллизации пирита руд термальное и флюидное воздействие, причем недосыщенными по золоту флюидами, поскольку с гранитоидными интрузиями дотулурского комплекса не связано золотой минерализации. Растворение самородного золота при этом могло быть кинетически заторможено. Для количественной оценки такого процесса были рассчитаны значения концентрации золота в пирите, образовавшемся при взаимодействии модельного флюида с различной исходной концентрацией AuCl с породами габбро при температуре 350 °C и давлении 1000 бар. Результаты расчета представлены в табл. 5 и на фиг. 4. Видно, что максимальные концентрации золота в пирите соответствуют кристаллизации пирита из насыщенного по золоту раствора, а уменьшение концентрации золота



Фиг. 4. Зависимость рассчитанной (модельной) концентрации золота в пирите (в ppm) от исходной концентрации золота во флюиде (моль/кг⁻¹) при температуре 350 °С и давлении 1000 бар. Стрелка показывает концентрацию золота во флюиде, из которого кристаллизовался пирит месторождения Дарасун. 1 — насыщенный по золоту флюид, 2 — ненасыщенный по золоту флюид.

в растворе ведет к уменьшению содержаний золота в кристаллизующемся из него пирите. Содержания золота в пирите золотых руд месторождений Дарасунского рудного поля соответствуют недосыщенному по золоту гидротермальному раствору. Попутно обнаружено, что концентрация золота в пирите может служить индикатором его совместной кристаллизации с самородным золотом. Таким образом, термодинамическая модель образования золотоносного пирита позволяет объяснить как результаты исследования природного пирита, так и данные по синтезу пирита.

Из разработанной модели следует, что максимальная концентрация золота должна наблюдаться в пирите, кристаллизовавшемся из насыщенного по золоту флюида. Величина этой концентрации зависит от температуры и уменьшается при увеличении последней (фиг. 5). Видно, что линия рассчитанных максимальных концентраций золота в пирите ограничивает поле составов природного золотоносного пирита сверху, причем большинство опубликованных значений концентраций золота (Deditius et al., 2014) находится на удалении от линии кристаллизации пирита из насыщенного по золоту хлоридного раствора. Поэтому можно сделать вывод о кристаллизации природного пирита, главным образом, из ненасыщенных по золоту хлоридных флюидов, особенно при высоких и средних температурах. Возможно, часто происходит перекристаллизация высокотемпературного и среднетемпературного пирита низкотемпературными хлоридными флюидами с низкими концентрациями золота.

Таблица 5. Рассчитанные значения концентрации золота в пирите при взаимодействии модельного магматического флюида хлоридного состава с исходной концентрацией AuCl с породами габбро при температуре 350 °C и давлении 1000 бар. Отрицательные значения Au_{кр.} соответствуют десятичному логарифму индекса насыщенности самородного золота в системе

AuCl	Au _{кр.}	Аи в Ру	Au in Py
моль/кг ⁻¹	Моль	мольная доля	ppm
1.0E-4	8.16E-5	9.75E-5	160.2
3.0E-5	1.16E-5	9.75E-5	160.2
1.83E-5	-0.002	9.70E-5	159.4
1.0E-5	-0.265	5.30E-5	87.09
3.0E-6	-0.788	1.59E-5	26.13
1.0E-6	-1.265	5.30E-6	8.71
3.0E-7	-1.788	1.59E-6	2.61



Фиг. 5. Диаграмма «концентрация золота в пирите – температура». Приведены рассчитанные значения концентрации золота в пирите, кристаллизовавшемся из насыщенного по золоту хлоридного флюида при разных температурах и давлении 1 кбар (серые кружки) и область составов природного золотоносного пирита разных месторождений, нанесенная по данным из статьи (Deditius et al., 2014) (область, окруженная пунктирной линией).

выводы

Предложена термодинамическая модель золотоносного пирита как твердого раствора замещения, позволяющая оценить величину концентрации золота в пирите при известных физико-химических параметрах и разной концентрации золота в минералообразующем флюиде хлоридного состава.

На примере месторождений Дарасунского рудного поля создана модель кристаллизации сульфидных золотых руд из гидротермальных хлоридных флюидов. Показано, что руды этих месторождений кристаллизовались при взаимодействии флюида с вмещающими породами и высоком отношении вода/порода.

Высказано предположение о перекристаллизации пирита золотых месторождений Дарасунского рудного поля ненасыщенными по золоту хлоридными растворами на заключительной стадии формирования руд и индикаторной роли значений концентрация золота в пирите для заключения о его совместной кристаллизации с самородным золотом.

Установлено что концентрация золота в пирите может служить индикатором его совместной кристаллизации с самородным золотом. Показано, что природный золотоносный пирит разных месторождений формировался в основном из недосыщенных золотом флюидов преимущественно хлоридного состава. Возможно, в рудообразующих процессах часто имела место перекристаллизация высокотемпературного и среднетемпературного пирита низкотемпературными флюидами.

Разработанная модель может быть использована при изучении эндогенной золотосульфидной минерализации для количественной оценки соотношения самородного золота относительно золота, рассеянного в пирите.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.В. Зотову и Б.Р. Тагирову за ценные замечания. Мы также признательны рецензентам за критические замечания, что позволило значительно улучшить рукопись.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Госзадания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu-Ag-Au-S-O-H в диапазоне температур 0–600 °C и 1–3000 бар // Геохимия. 2010. № 7. С. 761–767.

Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др. Материаловедение: учебник для вузов. Москва: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. 646 с.

Геологическое строение Читинской области. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1 : 500000. Ответственные редакторы И.Г. Рутштейн, Н.Н. Чабан. Комитет по геологии и использованию недр Читинской области. Чита, 1997. 239 с.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.

Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р., Викентьев И.В., Чареев Д.А, Тюкова Е.Э., Никольский М.С., Борисовский С.Е., Бортников Н.С. «Невидимое» золото в синтетических и природных кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Северный Урал) // Геология руд. месторождений. 2019. Т. 61. № 5. С. 62–82. https://doi.org/10.31857/S0016-777061562-83

Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В. Блеклая руда

ПРОКОФЬЕВ и др.

и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Часть 2. Распределение железа и цинка, флюидные включения, условия образования. Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 3. С. 251–273.

Ляхов Ю.В. Температурная зональность Дарасунского месторождения // Геология руд. месторождений. 1975. № 2. С. 28–36.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф. Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 526–548.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов А.Н., Горбачева С.А. Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил // Геология руд. месторождений. 2010. № 2. С. 91–125.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 5. С. 50–61.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Коваленкер В.А., Акинфиев Н.Н., Бакшеев И.А., Краснов А.Н., Юргенсон Г.А., Трубкин Н.В. Состав, условия формирования руд и генезис месторождения золота Талатуй (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 37–76.

Прокофьев В.Ю., Тагиров Б.Р., Бровченко В.Д., Реуков В.Л., Филимонова О.Н., Зорина Л.Д., Абрамова В.Д., Ковальчук Е.В., Межуева А.А., Николаева И.Ю., Тарнопольская М.Е., Акинфиев Н.Н., Краснов А.Н, Комаров В.Б., Бортников Н.С. Золото в пирите: природные руды и эксперимент (на примере месторождений Дарасунского рудного поля, Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2022. Т. 64. № 6. С. 634–656. https://doi.org/10.31857/S0016777022060053

Сахарова М.С. Стадийность процессов рудообразования и вопрос зональности на Дарасунском золоторудном месторождении // Рудообразование и его связь с магматизмом. Отв. ред. Ивенсен Ю.П. М.: Наука. 1972. С. 213–222.

Справочник по геохимии / Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. М.: Недра, 1990. С. 135, 140. *Тимофеевский Д.А.* Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. Труды ЦНИГРИ, вып. 98. М., 1972. 260 с.

Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Москва: Металлургия, 1974. 384 с.

Чернышев И.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Чугаев А.В., Гольцман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова Ю.О., Зорина Л.Д. Возраст гранодиорит-порфиров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2014. Т. 56. № 1. С. 3–18.

Шваров Ю.С. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 834–839.

Bastrakov E., Shvarov Yu., Girvan G., Cleverley J., McPhail D., Wyborn L.A.I. FreeGs: A web-enabled thermodynamic database for geochemical modelling. Supplement 1 // Geochimica et Cosmochimica Acta, Goldschmidt Conference Abstracts, 2005. A845.

Bortnikov N.S. Cabri L.J. Vikentiev I.V. Tagirov B.R., Mahon G.Me, Bogdanov Yu.A., Stavrova O.O. Invisible Gold in Sulfides from Seafloor Massive Sulfide Edifices // Geology OF Ore Deposits. 2003. V. 45. № 3. P. 201–212.

Boyle R.W. Hydrothermal transport and deposition of gold // Econ. Geol. 1969. 64, 112–115.

Cabri L.J., Chryssoulis S.L., De Villiers J.P.R., Laflamme J.H.G., Buseck P.R. The 'nature of "invisible "gold in arse-nopyrite // Canadian Mineralogist. 1989. V. 27. P. 3–362.

Cabri L.J., Chryssoulis S.L., Campbell J.L., Teesdale W.J. Comparison of in-situ gold analyses in arsenian pyrite // J. of Applied Geochemistry. 1991. V. 6. P. 225–230.

Cathelineau M., Boiron M.C., Holiger P., et al. Gold arsenopyrite: crystal_chemistry, location and state, physical and chemical conditions of deposition // Econ. Geol. Mon. 6. 1989. P. 328–341.

Cook, N.J., Chryssoulis, S.L. Concentrations of «invisible» gold in the common sulfides // Can. Mineral. 1990. V. 28, P. 1–16.

Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis C.L., Walshe J., Ewing R.C. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014. V. 140. P. 644–670.

Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Rovezzi M., Belogub E.V., Reukov V.L., Vikentyev I.V. The state of Au and As in pyrite studied by Xray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases // Ore Geol. Rev. 2020. V. 121. P. 103475. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103475

Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L. et al. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // Econ. Geol. 1998. V. 93. P. 463–487.

Heinrich C.A. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study // Mineralium Deposita. 2005. V. 39. P. 864–889.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV. Calculation of activity coefficient, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 KB 1981 // Am. Jour. Sci. V. 291. P. 1249–1516.

Large R.R., Maslennikov V.V. Invisible Gold Paragenesis and Geochemistry in Pyrite from Orogenic and Sediment-Hosted Gold Deposits // Minerals. 2020. 10(4). 339. https://doi.org/10.3390/min10040339

Lyubimtseva N.G., Sack R.O., Bortnikov N.S., Borisovsky S.E., Balashov F.V. The Zonal Fahlore from the Darasun Gold Deposit, Transbaikalia, Russia: an Example of a Self-organizing System and their Depositional Conditions // Geology of Ore Deposits. 2023. V. 65. № 4. P. 346–380. https://doi.org/10.1134/S1075701523040037

Marsden J.O., House C.I. The Chemistry of Gold Extraction, 2nd ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., 2006. 682 p.

Merkulova M., Mathon O., Glatzel P., Rovezzi M., Batanova V., Marion P., Boiron M.-C., Manceau A. Revealing the Chemical Form of "Invisible" Gold in Natural Arsenian Pyrite and Arsenopyrite with High Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy // ACS Earth and Space Chem. 2019. V. 3(9). P. 1905–1914.

Pokrovski G.S., Kokh M.A., Proux O., Hazemann J.-L., Bazarkina E.F., Testemale D., Escoda C., Boirone M.-C., Blanchard M., Aigouy T., Gouy S., Parseval P., Thibaut M. The nature and partitioning of invisible gold in the pyritefluid system // Ore Geol. Rev. 2019. V. 109. P. 545–563.

Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Grichuk D.V., Selektor S.L. Fluid Inclusion Constraints on the Genesis of Gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // Econ. Geol. 2010. V. 105. № 2. P. 395–416.

Prokofiev V.Yu., Selector S.L. Fluid inclusion evidence for barbotage and its role in gold deposition at the Darasun goldfield (eastern Transbaykalia, Russia) // Cent. Eur. J. Geosci. 2014. V. 6. № 2. P. 131–138.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 907–950. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00339-0

Shvarov Yu.S., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling // User's Guide. Canberra: Australian Geological Survey Organization, 1999. Record 199/25.

Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 1359–1412.

Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N. Experimental determination of the stabilities of $Au_2S(cr)$ at 25 °C and $Au(HS)_2^-$ at 25–250 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 3689–3701.

Tauson V.L., Akimov V.V. Effect of crystallite sice on solid state miscibility: Applications to the pyrite-cattierite system // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. № 10. P. 2851–2859.

Tauson V.L. On limit concentration and manner of incorporation of gold in hydrothermal pyrite // Russian Geologia and Geophysica. 1998. V. 39. P. 932–940.

Tauson V.L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals; experimental evaluation and application to pyrite // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 937–947.

Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryaev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V., Mokhov A.V. X-ray spectroscopy study of the chemical state of "invisible" Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system // Am. Mineral. 2017. V. 102. P. 1057–1065.

Wood B.J., Walther J.V. Rates of hydrothermal reactions // Science. 1983. V. 222. № 4622. 413–415.

Yang S., Blum N., Rahders E., Zhang Z. The nature of invisible gold in sulfides from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in Northwestern Hunan, Peoples Republic of China // Can. Mineral. 1998. V. 36. P. 1361–1372.

GOLD IN PYRITE: THERMODYNAMIC MODEL OF SOCRYSTALLIZATION IN CHLORIDE FLUIDS

V. Yu. Prokofiev^{a, *}, N. N. Akinfiev^a, and N. S. Bortnikov^a

^aThe Institute of the Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences. 35, Staromonetny Per., Moscow, 119017 Russia *E-mail: vpr2004@rambler.ru

A thermodynamic description of gold-bearing pyrite as a substitution solid solution is proposed depending on external conditions and gold content in the fluid. The model is based on experimental data of the synthetic pyrite grown in hydrothermal chloride solutions in the presence of metallic gold. The proposed model makes it possible to estimate the upper limit of gold content in pyrite. The thermodynamic model of gold-bearing pyrite was verified by modeling the process of formation of mineral associations of gold ores of the Darasun and Talatui deposits by chloride aqueous fluids in an integrated fluid-magmatic system of the Darasun ore field. Previously it was revealed that the average gold content in pyrite from the Darasun and Talatui deposits, intergrown with native gold, does not exceed 1 ppm, while synthetic pyrite grown in equilibrium with metallic gold under similar conditions contains 10-150 ppm of gold. This contradiction does not allow explaining the formation of gold ores of the Darasun ore field by its direct crystallization from hydrothermal fluid. A possible explanation is the presence of an additional stage of ore transformation, in which recrystallization of sulfides occurred with gold undersaturated solutions. It was shown that a decrease in gold concentration in the mineral-forming fluid below the saturation limit should lead to a synchronous decrease in the gold concentration in the resulting pyrite. The calculated values of gold concentration in model pyrite make it possible to estimate gold concentrations in mineralforming chloride fluids at different stages of the formation of the Darasun ore field deposits at a known temperature. It has been shown that natural gold-bearing pyrite from various gold deposits was formed mainly from chloride fluids undersaturated to gold.

Key words: hydrothermal gold deposits, pyrite, fluids, chloride solutions, thermodynamic model, hard solutions of gold in pyrite