

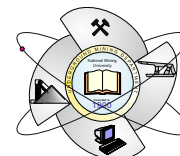


Mining of Mineral Deposits

ISSN 2415-3443 (Online) | ISSN 2415-3435 (Print)

Journal homepage <http://mining.in.ua>

Volume 11 (2017), Issue 4, pp. 46-58



UDC 550.424.6

<https://doi.org/10.15407/mining11.04.046>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РТУТИСТОГО ЗОЛОТА НА Au-Hg МЕСТОРОЖДЕНИЯХ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Л. Гущина^{1*}, Е. Наумов^{1,2}

¹Лаборатория рудообразующих систем, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Российская Федерация

²Кафедра рудных месторождений, Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Российская Федерация

*Ответственный автор: e-mail gushchina@igm.nsc.ru, тел. +89130180998

PHYSICAL AND CHEMICAL CONDITIONS FOR THE FORMATION OF MERCURIC GOLD WITHIN Au-Hg DEPOSITS (THERMODYNAMIC MODELING)

L. Gushchina^{1*}, E. Naumov^{1,2}

¹Laboratory of Ore-Forming Systems, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

²Ore Deposits Department, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation

*Corresponding author: e-mail gushchina@igm.nsc.ru, tel. +89130180998

ABSTRACT

Purpose. To carry out computer thermodynamic modeling of gold and mercury behaviour in the context of their common occurrence and formation of mercuric gold in hydrothermal solutions $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ and $\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ with the use of “Chiller” programme.

Methods. Physical and chemical parameters of ore-forming solutions have been used as the initial data for the modeling. They were obtained relying upon the analysis of fluid ore inclusions in the neighbourhood of surface Au-Hg deposits; fluid inclusion studies (i.e. thermometry, cryometry, RS-spectroscopy, ICP-MS-LA) were applied. High metal-bearing hydroterms according to Au (I) within 200 – 100°C temperature interval is determined by means of hyperalkalinity of hydrothermal solutions as well as stability of dihydrosulphide (i.e. $\text{Au}(\text{HS})_2^-$) complex under the conditions providing transport of gold to low-temperature (150 – 100°C) ore deposition typical for Au-Hg deposits.

Findings. Relying upon the previously obtained data of fluid inclusion studies and thermodynamic modeling, basic geological and geochemical conditions of occurrence have been identified; physical and chemical factors defining gold deposits with different mercury content have been determined.

Originality. Computer thermodynamic modeling of common Au and Hg behaviour in hydrothermal process made it possible to demonstrate specifics of physical and chemical parameters of formation of complex gold-mercury ores. For the first time, uniqueness of free gold composition for various types of Au-Hg deposits has been determined on the basis of proper data and data by scientific sources. The results, obtained in the process of the studies, made it possible to expand substantially available concepts of their genesis to be important for the development of genetic models of ore-forming systems of Au-Hg deposits.

Practical implications. Composition of gold and its mercury content may be used practically in the process of prospecting activities as a criterion to determine the occurrence of one of prospective industrial types of gold ores (Carlin-type) – finely disseminated gold and mercury ore grade mineralization – as well as formation depth and estimation of erosion level of ore bodies.

Keywords: gold and mercury deposits, fluid inclusions, composition of hydrothermal solutions, thermodynamic models

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из нерешенных проблем генезиса эпitherмальных золото-ртутных месторождений является выяснения факторов, обеспечивающих транспорт

золота к зоне низкотемпературного рудоотложения. По имеющимся представлениям, основная масса растворенного золота осаждается при охлаждении гидротермальных растворов при 250 – 200°C. В то

время, как отложение Au-Hg руд происходило при более низких температурах (150 – 100°C). Общей особенностью Au-Hg месторождений является, по мнению ряда исследователей, присутствие в рудах ртутистого золота, что может служить важным поисковым критерием, особенно при обнаружении коренных источников россыпного золота и определении типа первичных золотых руд, по которым развивались золотоносные коры выветривания. Однако, анализ данных по типовым золото-ртутным месторождениям показал, что золото, содержащееся в их рудах, далеко не всегда ртутистое, даже если оно отмечается в сростках с киноварью и другими минералами ртути. Многочисленные объекты подобного типа – в последнее время обнаружены и чрезвычайно успешно эксплуатируются в различных регионах мира – в США (Radtke, 1985; Harris, 1989; Hofstra & Cline, 2000), Китае (Rui-Zhong, Wen-Chao, Xian-Wu, Guang-Zhi, & Hofstra, 2002), Вьетнаме (Kochetkov, Gatinskiy, Apshteyn, & Chan Van, 1997), Монголии (Borisenko, Naumov, Pavlova, & Zadorozhnyy, 2004). В ряде золоторудных провинций России и стран СНГ так же выявлены значительные объекты такого типа – Воронцовское на Урале, Ключос, Галхая и Светлое в Якутии, Тас-Урях в Хабаровском крае, Кончоч, Джалама – в Средней Азии, Мурзинское на Алтае, а также в Забайкалье, Кузнецком Алатау, Таймыре и др. (Stepanov & Moiseenko, 1993). Они представлены минерализованными зонами дробления с прожилково-вкрапленными метасоматическими рудами в окварцованных известняках, листовенитах, аргиллизированных или березитизированных алюмосиликатных породах. Руды представлены низкотемпературными парагенезисами: As-пирита, арсенопирита, киновари, антимонита, тонкодисперсного ртутистого (1 – 20 мас., %) золота, галенита, Hg-сфалерита, Hg-блеклой руды, реалгара, аурипигмента, кварца, карбонатов, барита, каолинита и диккита.

В связи с этим весьма важно выяснить физико-химические факторы отложения золота с разными содержаниями ртути, на основе изучения флюидных включений и термодинамических расчетов поведения золота и ртути в гидротермальных растворах. Кроме того, важно выяснить при каких физико-химических параметрах отлагалось ртутистое золото – типоморфный минерал ряда месторождений этого типа. Такой анализ был проведен с использованием программного пакета “Chiller” (Reed, 1982).

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ РУД И ТИПЫ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА Au-Hg МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Предполагается, что отличия физико-химических условий формирования руд этих месторождений (t , P , состав и концентрация растворов, E_h , m_{Cl} , m_{HgS}) и литолого-геохимические особенности вмещающих пород должны во многом предопределить специфику состава содержащегося в них золота. Установлено (Naumov, Borovikov, Borisenko, Zadorozhnyy, & Murzin, 2002; Naumov, 2007), что рудообразующие флюиды золото-ртутных месторождений имеют низкие

температуры (280 – 50°C) и их формирование происходило при давлениях ниже 500 – 600 бар.

Изучение флюидных включений в минералах руд Au-Hg месторождений различных регионов России и СНГ, а также анализ имеющихся литературных данных показали, что по составу выделяются два главных типа рудообразующих флюидов:

- низко концентрированные (10 – 0.5 мас., %, реже до 14 мас., %) хлоридные или хлоридно-бикарбонатно-натриевые гидротермальные флюиды ($t_{эсм} = -21...-23^\circ\text{C}$) с малоплотной азотно-углекислотной ($\pm\text{CH}_4$) газовой фазой;

- более широкими вариациями концентрации (от 0.2 до 25 мас., %), сложным солевым составом (NaCl, CaCl₂, FeCl₂, KCl и др.) и ($t_{эсм} = -50...-56; -62...-64^\circ\text{C}$ (присутствие FeCl₂ (Borovikov, Gushchina, & Borisenko, 2002)) флюиды хлоридно-натриево-кальциевого состава с плотной углекислотной газовой фазой ($\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$) (Borisenko, 1977; Borisenko, 1982; Naumov, Borovikov, Borisenko, Zadorozhnyy, & Murzin, 2002).

Эти флюиды по своему солевому составу и восстановленному характеру обнаруживают сходство с магматическими флюидами. Общей особенностью развития рудообразующих систем Au-Hg месторождений является гетерогенное состояние рудообразующих флюидов. Причем, для близ поверхностных Au-Hg месторождений, гетерогенизация хлоридно-бикарбонатно-натриевых флюидов связана с кипением растворов в условиях низких давлений и обособлением малоплотной окисленной парогазовой фазы, а гетерогенизация рудообразующих флюидов хлоридно-натриево-кальциевого состава обусловлена дегазацией и обособлением плотной газовой фазы, состоящей из CO₂ с существенной примесью N₂ и CH₄. В последнем случае, с этим процессом связано изменение E_h и pH минералообразующих флюидов, в результате перераспределения летучих компонентов между его газовой и жидкой составляющей. Уровень гетерогенизации флюидов может служить геохимическим барьером для осаждения золота. В целом, хлоридно-бикарбонатно-натриевых флюиды гидротермальных Au-Hg месторождений содержат незначительное количество растворенных газов и являются более окисленными ($\text{CO}_2 \gg \text{CH}_4$), по сравнению с рудообразующими флюидами хлоридно-натриево-кальциевого состава Au-Hg месторождений, что свидетельствует о более глубоких условиях формирования последних.

Однако остается неясным вопрос, при каких именно физико-химических параметрах рудообразующих растворах и за счет каких химических форм обеспечивается транспорт золота к зоне низкотемпературного рудоотложения. Поскольку рудообразующие растворы эпитеpmальных золоторудных месторождений обычно гетерогенны, то вполне вероятно резкое повышение значимости переноса рудных компонентов в газовой фазе, что подтверждается и экспериментальными работами (Burchkov, 2001).

До сих пор не проводилось никаких теоретических или экспериментальных исследований условий образования ртутьсодержащего золота. Предвари-

тельные результаты показывают, что содержание в золоте ртути колеблется в значительных пределах (от 0 до 20%), несмотря на то, что оно постоянно тесно ассоциирует с ртутными и ртутьсодержащими минералами (киноварь, Hg-блеклые руды, Hg-сфалерит, акташит, ртутьерит и др.) (Vasil'yev, 2004). При постановке задачи численного моделирования мы исходили из условия совместного осаждения самородных золота и ртути, которые в природных условиях неизбежно будут образовывать ртутистое золото или амальгаму золота (в зависимости от исходных концентраций этих элементов). Можно предположить, что ртуть, обладая гораздо большей мобильностью (в т.ч. за счет способности транспорта в газовой фазе в форме Hg_{газ}), в природной системе в значительной мере мигрирует на верхние горизонты рудообразующей системы (Borisenko, Naumov, Pavlova, & Zadorozhny, 2004), где и будут образовываться собственно ртутные месторождения, а на более глубоких уровнях могут сформироваться низкотемпературные золотоносодержащие месторождения с повышенными концентрациями ртути в золоте.

3. МЕТОД РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЙ

Гидротермальные растворы, формирующие золото-ртутные месторождения, были сложными по составу растворами, содержащими переменные количества таких анионов как хлорид-, сульфид- и бикарбонат-ионы, а также катионы: натрия, кальция, калия, магния и др. В растворах, кроме указанных основных компонентов, содержатся химические формы Au(I), Hg(0) и Hg(II).

Основные характеристики солевого состава рудообразующих растворов представлены в Таблицах 1 – 3.

Механизм совместного переноса золота и ртути и отложения минералов руд был изучен и воспроизведен, используя компьютерную программу “Chiller” (Solveq) (Reed, 1982), которая предназначена для расчетов мультикомпонентных гетерогенных химических равновесий между твердыми, водными и газовыми фазами. Данная расчетная программа дает возможность проводить моделирование процессов простого охлаждения (simple cooling), без гетерогенизации гидротермальных растворов, их изотермического (isothermal boiling) и изоэнтальпического кипения (isoenthalpic boiling), с обособлением газовой фазы и ее конденсации (condensation) при охлаждении, смешение (mixing model) горячих гидротермальных растворов с холодными метеорными водами и взаимодействия раствор-порода (solution-rock interaction). Сопутствующая программе термодинамическая база данных Soltherm-98 составлена на основе базы данных SUPCRT’92 (Johnson, Oelkers, & Helgeson, 1992) для расчетов равновесных констант диссоциации комплексов при высоких температурах и давлениях, полученных прямым путем обработки экспериментальных данных, заимствованных из литературы. Эта термодинамическая база была дополнена характеристиками смешанных комплексов Hg(II) и скорректирована в соответствии с данными авторов, полученными ранее (Belevantsev, Gushchina, & Obolenskiy, 1982).

Таблица 1. Концентрация (моль/кг H₂O) компонентов в исходных NaCl – NaHCO₃ растворах при 250°C

Компоненты	Концентрация	
	Раствор I	Раствор II
pH	6.6	7.5
HS ⁻	1.0×10 ⁻¹	1.0×10 ⁻¹
SO ₄ ²⁻	1.0×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁴
Na ⁺	1.00	1.00
Cl ⁻	1.02	1.02
Hg ⁺⁺	7.40×10 ⁻⁴	5.62×10 ⁻⁴
HCO ₃ ⁻	1.43×10 ⁻²	2.43×10 ⁻²
Au ⁺	1.66×10 ⁻⁴	2.10×10 ⁻⁵
Fe ⁺⁺	6.00×10 ⁻²	6.00×10 ⁻²
Ba ⁺⁺	1.50×10 ⁻⁶	1.50×10 ⁻⁶
SiO ₂ (aq)	6.38×10 ⁻³	1.05×10 ⁻²
Al ⁺⁺⁺	—	1.0×10 ⁻²
K ⁺	—	1.73×10 ⁻⁵

Таблица 2. Концентрация (моль/кг H₂O) компонентов во вторичных (после гетерогенизации) NaCl – NaHCO₃ растворах при 250°C

Компоненты	Концентрация	
	Раствор I	Раствор II
pH	3.5	8.5
HS ⁻	3.30×10 ⁻³	9.31×10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	2.03×10 ⁻³	9.53×10 ⁻⁴
Na ⁺	1.00	1.00
Cl ⁻	1.03	8.66×10 ⁻¹
Hg ⁺⁺	1.66×10 ⁻⁴	2.64×10 ⁻⁴
Au ⁺	2.39×10 ⁻¹⁰	1.95×10 ⁻⁶
HCO ₃ ⁻	3.39×10 ⁻³	2.23×10 ⁻²
Fe ⁺⁺	9.85×10 ⁻³	1.27×10 ⁻⁸
Ba ⁺⁺	1.51×10 ⁻⁶	6.12×10 ⁻⁸
SiO ₂ (aq)	5.88×10 ⁻³	1.69×10 ⁻³
Al ⁺⁺⁺	—	4.17×10 ⁻³
K ⁺	—	1.75×10 ⁻⁵

Таблица 3. Общая концентрация (моль/кг H₂O) компонентов NaCl – CaCl₂ растворов

Компоненты	Исходный раствор III (при 250°C)	Исходный раствор IV (при 250°C)	Вторичный раствор IV (при 110°C)	Исходный раствор V (при 100°C)
	pH	6.0	6.2	8.5
HS ⁻	1.00×10 ⁻²	1.00×10 ⁻¹	4.84×10 ⁻²	1.00×10 ⁻¹
SO ₄ ⁻	1.00×10 ⁻⁴	1.00×10 ⁻⁴	1.83×10 ⁻³	1.00×10 ⁻⁴
Na ⁺	2.00	2.00	2.77	1.00
Cl ⁻	5.00	3.00	4.18	1.97
Hg ⁺⁺	1.48×10 ⁻⁴	6.47×10 ⁻⁴	4.61×10 ⁻⁵	2.00×10 ⁻⁶
Au ⁺	2.02×10 ⁻⁶	2.44×10 ⁻⁴	4.75×10 ⁻⁶	1.00×10 ⁻⁷
HCO ₃ ⁻	1.72×10 ⁻²	1.79×10 ⁻²	6.91×10 ⁻⁶	0.74
Fe ⁺⁺	1.0×10 ⁻³	1×10 ⁻³	2.96×10 ⁻¹⁴	1.00×10 ⁻³
Ca ⁺⁺	1.50	5.54×10 ⁻¹	7.33×10 ⁻¹	1.40
Ba ⁺⁺	1.50×10 ⁻⁶	1.50×10 ⁻⁶	2.08×10 ⁻⁶	1.50×10 ⁻⁶
SiO ₂ (aq)	6.35×10 ⁻³	6.48×10 ⁻³	1.10×10 ⁻⁵	1.00×10 ⁻³
K ⁺	—	—	—	5.00×10 ⁻²
Mg ⁺⁺	—	—	—	5.00×10 ⁻²
Al ⁺⁺⁺	—	—	—	1.00×10 ⁻⁴
Ti(OH) ₄	—	—	—	1.00×10 ⁻⁴

Редокс-потенциалы модельных растворов рассчитаны на основании сульфид-сульфатного равновесия. Концентрации водных форм в исходных растворах, отвечающих подрудному уровню Au-Hg месторождений, были рассчитаны в моль/кг H₂O каждого элемента при 250°C. Газовая фаза, которая учитывалась в расчетах, была представлена CO₂, CH₄, минеральные фазы – золотом, киноварью, кварцем раствор I, а дополненная калиевым полевым шпатом, KAlSi₃O₈ – раствор II. Эти растворы являются растворами хлоридно-бикарбонатно-натриевого состава, а если твердая фаза дополнена кальцитом и растворы III и IV содержат катионы Ca²⁺, то они относятся к хлоридно-натриево-кальциевому составу.

4. УСЛОВИЯ СОВМЕСТНОГО ПЕРЕНОСА Au И Hg ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

На основе компьютерного моделирования были выявлены доминирующие химические формы золота и ртути, способные обеспечить их совместный перенос гидротермальными растворами разного состава (Рис. 1).

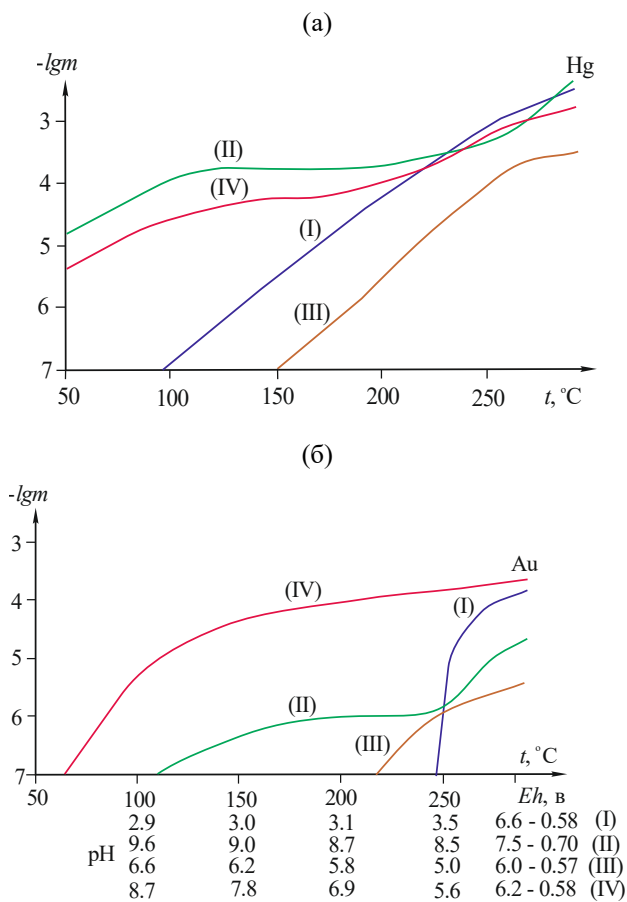
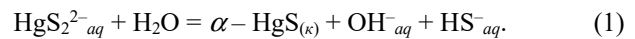


Рисунок 1. Суммарные концентрации (-lgm) химических форм ртути и золота при их совместном переносе растворами разного состава (Табл. 1 – 3) в зависимости от температуры и pH

Важно отметить, что в низко хлоридных (1.0 m) сульфидных растворах (0.1 m) хлоридно-бикарбонатно-натриевого состава при температуре 250°C практически, вся ртуть находится в атомарной форме Hg⁰_{aq}, концентрация которой 7.4 и 5.6·10⁴ моль/кг

H₂O (соответственно для I и II растворов) достигает равновесной с Hg_{жс} (K⁰_{250°C} = 4.7·10⁻⁴) (Sorokin, 1973; Sorokin & Gruzdev, 1975; Sorokin, Alekhin, & Dadze, 1978). Из этих модельных растворов I и II в условиях изотермического кипения при 250°C происходит возгонка ртути в виде Hg_{газ} в газовую фазу, частично из дигидросульфидного, Hg(HS)₂, сульфидногидросульфидного, HgSHS-комплексов, атомарной формы Hg⁰_{aq} и ранее выпавшей из растворов Hg_{жс}. Этим же химическим формам, оставшимся в растворе I, после гетерогенизации, принадлежит основная роль переноса ртути при дальнейшем его охлаждении до 150 – 100°C в кислых условиях (pH = 3.0) до осаждения киновари, в образовании которой так же участвует и часть ранее выпавшей Hg_{жс}. Для раствора II при понижении температуры до 200°C отмечается повышение щелочности (pH = 8.7) и растворение самородной ртути Hg_{жс}, что приводит к интенсивному образованию сульфидного комплекса HgS₂²⁻, а при дальнейшем охлаждении раствора до 60°C и понижении концентрации сульфидной серы, к его разложению и осаждению киновари, согласно уравнению реакции:

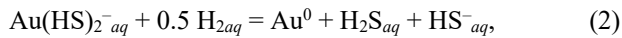


В модельных растворах хлоридно-натриево-кальциевого состава, содержащих высокие концентрации хлорид-иона (5.0 – 3.0 m) и сульфидной серы (0.01 – 0.1 m), при 250°C основная часть ртути (m_{Hg} = 1.5 и 6.5·10⁻⁴, соответственно для III и IV растворов) находится в сульфидных комплексах, HgSHS⁻, Hg(HS)₂, HgS₂²⁻ и, незначительная, на порядок ниже – в Hg⁰_{aq}. Поскольку концентрация атомарной формы ртути Hg⁰_{aq} ниже равновесной с Hg_{жс}, то и осаждения самородной ртути не происходит. Хотя в этих растворах и присутствуют высокие концентрации анионов Cl⁻, но близ нейтральный характер среды не способствует образованию хлоридных комплексов Hg(II) (Belevantsev, Gushchina, & Obolenskiy, 1982). При падении давления в данных модельных растворах (модель изотермического кипения), из всех химических форм ртути Hg(II) и Hg⁰_{aq} частично происходит возгонка в Hg_{газ}. За счет другой части, оставшихся в растворах сульфидных комплексов ртути Hg(II) и Hg⁰_{aq} (III раствор), а в IV растворе, в основном за счет сульфидной HgS₂²⁻ формы, доминирующей в щелочном растворе, и при дальнейшем их охлаждении и понижении концентрации сульфидной серы, выпадает киноварь (1).

Можно отметить, что образовавшиеся при кипении модельных растворов хлоридно-бикарбонатно-натриевого и хлоридно-натриево-кальциевого состава газовые фазы транспортируют газообразную ртуть и H₂S_{газ} и конденсируются при охлаждении и постоянном давлении до осаждения киновари.

Важным условием для образования ртутистого золота и его амальгам является совместное отложение из гидротермального раствора самородных золота и ртути. При этом содержание Hg_{жс} в отлагающейся твердой фазе может определяться соотношением количества выпавших металлической ртути и золота. В растворах хлоридно-бикарбонатно-натриевого состава большое значение для отложения ртутистого

золота имеет процесс изотермического кипения растворов при повышенных температурах. Для системы Au – Hg – H₂O – Cl⁻ – Na⁺ – Ca²⁺ поведение золота и ртути в растворах рассмотрено в процессе изотермического кипения. Перенос золота этими гидротермальными растворами контролируется реакцией:



которая показывает, что Au(HS)₂⁻ комплекс доминирует как в слабощелочной и близ нейтральной областях (Stefánsson & Seward, 2004), в которых преобладает H₂S_{aq} (растворы I, III), так и в щелочной среде, где доминирует HS⁻_{aq} (растворы II и IV). Золото осаждается вследствие дегазации сероводорода и при понижении концентрации сульфидной серы в растворах при образовании сульфидных минералов.

Общим для всех рассмотренных нами типов растворов является то, что все золото переносится ими в дигидросульфидной форме, (Au(HS)₂⁻). Концентрация *m*_{Au} при температуре 250°C достигает (1.7·10⁻⁴ и 2.5·10⁻⁴ моль/кг H₂O) для хлоридно-бикарбонатно-натриевого (I) и хлоридно-натриево-кальциевого (IV) растворов соответственно. Следует отметить, что значимое содержание золота (*m*_{Au} = 2.2·10⁻⁶) сохраняется в растворе IV в комплексе, Au(HS)₂⁻, вплоть до низких температур (100°C). Эта особенность является следствием высокой щелочности раствора (pH = 8.7) и присутствием в растворе значительного количества HS⁻_{aq}.

Таким образом, учитывая составы гидротерм и имеющиеся физико-химические данные, при высоких температурах (250 – 200°C) для хлоридно-бикарбонатно-натриевого и хлоридно-натриево-кальциевого состава растворов, преобладающей формой переноса золота в слабощелочной и нейтральной средах (pH = 7.5 – 5.6) является Au(HS)₂⁻, а для ртути – атомарная форма, Hg⁰_{aq} и сульфидные комплексы, HgS(HS)⁻, Hg(HS)₂ и HgS₂²⁻. Для более щелочной области (pH > 7.5) и при низких температурах (150 – 100°C) доминирующей формой переноса золота гидротермальными растворами остается Au(HS)₂⁻, а для ртути – HgS₂²⁻ и Hg⁰_{aq}.

5. УСЛОВИЯ РУДООТЛОЖЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗНОГО СОСТАВА

Из восстановленного (Eh = -0.58 в, pH = 6.6) модельного хлоридно-бикарбонатно-натриевого раствора I (Табл. 1) при *t* = 250°C и давлении 50 бар в процессе изотермического кипения осаждаются: пирротин, золото, пирит, кварц и металлическая ртуть (Hg_ж) в связи с насыщением раствора атомарной формой Hg⁰_{aq} (Рис. 2а).

Самородные металлы в восстановленных растворах при высоких температурах становятся более устойчивыми в сравнении с их сульфидами (Koloinin & Ptitsyn, 1974; Fein & Williams-Jones, 1997). Модельный раствор при понижении давления (до величины газового насыщения 44.2 бар) при *t* = 250°C и pH = 3.4 приходит в гетерогенное состояние. Вследствие понижения pH раствора происходит осаждение золота при разложении комплекса Au(HS)₂⁻ по уравнению (2), (Рис. 2), а в газовой фазе кроме H₂O, CO₂, CH₄, H₂S накапливается Hg_{газ}, содержание которой

повышается при дальнейшем снижении давления (Табл. 4, Рис. 3) и разложении сульфидных комплексов Hg(II) и ранее выпавшей Hg_ж при, практически, неизменной концентрации в растворе Hg⁰_{aq}.

Таблица 4. Содержание (–Igm) некоторых компонентов в газовых фазах и растворах при падении давления (модель изотермического кипения) при 250 °C

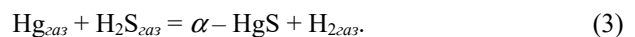
Компоненты	P = 44.2 – 39.6 бар (Раствор I)		P = 40.1 – 39.2 бар (Раствор II)	
	Водная фаза	Газовая фаза	Водная фаза	Газовая фаза
H ₂ O	-1.744... -1.741	3.33 – 0.30	-1.744... -1.742	2.56 – 0.63
CO ₂	2.60 – 2.83	5.59 – 2.80	3.34 – 3.31	5.56 – 3.59
CH ₄	1.93 – 2.72	4.29 – 2.03	2.56 – 3.07	4.15 – 2.72
H ₂ S	2.76 – 2.90	6.03 – 3.12	3.50 – 3.46	6.00 – 4.01
Hg	3.77	6.32 – 3.27	3.63 – 3.58	5.54 – 3.60

При температуре 250°C (P = 39.6 бар и pH = 3.5) в равновесии с раствором находятся пирротин, пирит, кварц и ртутистое золото Au⁰ (1.67·10⁻⁴ м) + Hg_ж (3.85·10⁻⁵ м) (Рис. 2в). Распределение ртути в гетерогенном флюиде при этом составляет: около 70% в газовой фазе в форме Hg_{газ} и около 30% в растворе в атомарной форме Hg⁰_{aq}.

Охлаждение раствора I (Табл. 2), остаточного после гетерогенизации, приводит к отложению кварца, пирита и незначительного количества золота при разложении дигидросульфидного, Au(HS)₂⁻ комплекса при температуре 240° и самородной ртути за счет Hg⁰_{aq}, а ниже 190°C – киновари, в основном, за счет ранее выпавшей Hg_ж и сульфидных форм Hg(II) (Рис. 2в).

Аналогично происходит отложение пирротина, кварца, пирита и амальгамы золота (*m*_{Au} = 1.7·10⁻⁴; *m*_{Hg} = 5.8·10⁻⁴) при простом охлаждении, без гетерогенизации, исходного хлоридно-бикарбонатно-натриевого раствора I (Табл. 1) от 250 до 200°C, а при дальнейшем понижении температуры от 190 до 100°C осаждаются киноварь, в основном, за счет ранее выпавшей самородной ртути (Hg_ж), до ее полного исчезновения, и химических форм, Hg⁰_{aq}, HgSHS⁻, Hg(HS)₂, оставшихся в растворе.

Конденсация газовой фазы при P = 39.6 бар, содержащей H₂S_{газ} и Hg_{газ}, приводит при 90°C и ниже к образованию киновари (α – HgS) и может быть описана уравнением реакции:



В этом процессе при изменении pH, Eh и *t* достигалось осаждение графита при 90°C из углерода метана (Рис. 2в).

Модельный хлоридно-бикарбонатно-натриевый раствор II (Табл. 1) при температуре 250°C и P = 50 бар (Eh = -0.70 в, pH = 7.5) также является насыщенным в отношении Hg⁰_{aq}. В процессе изотермического кипения из раствора II осаждаются: пирротин, кварц, магнетит, золото, вследствие разложения Au(HS)₂⁻ комплекса по уравнению (2), пирит, кварц и металлическая ртуть, в связи с насыщением раствора атомарной формой, Hg⁰_{aq} (Рис. 2б).

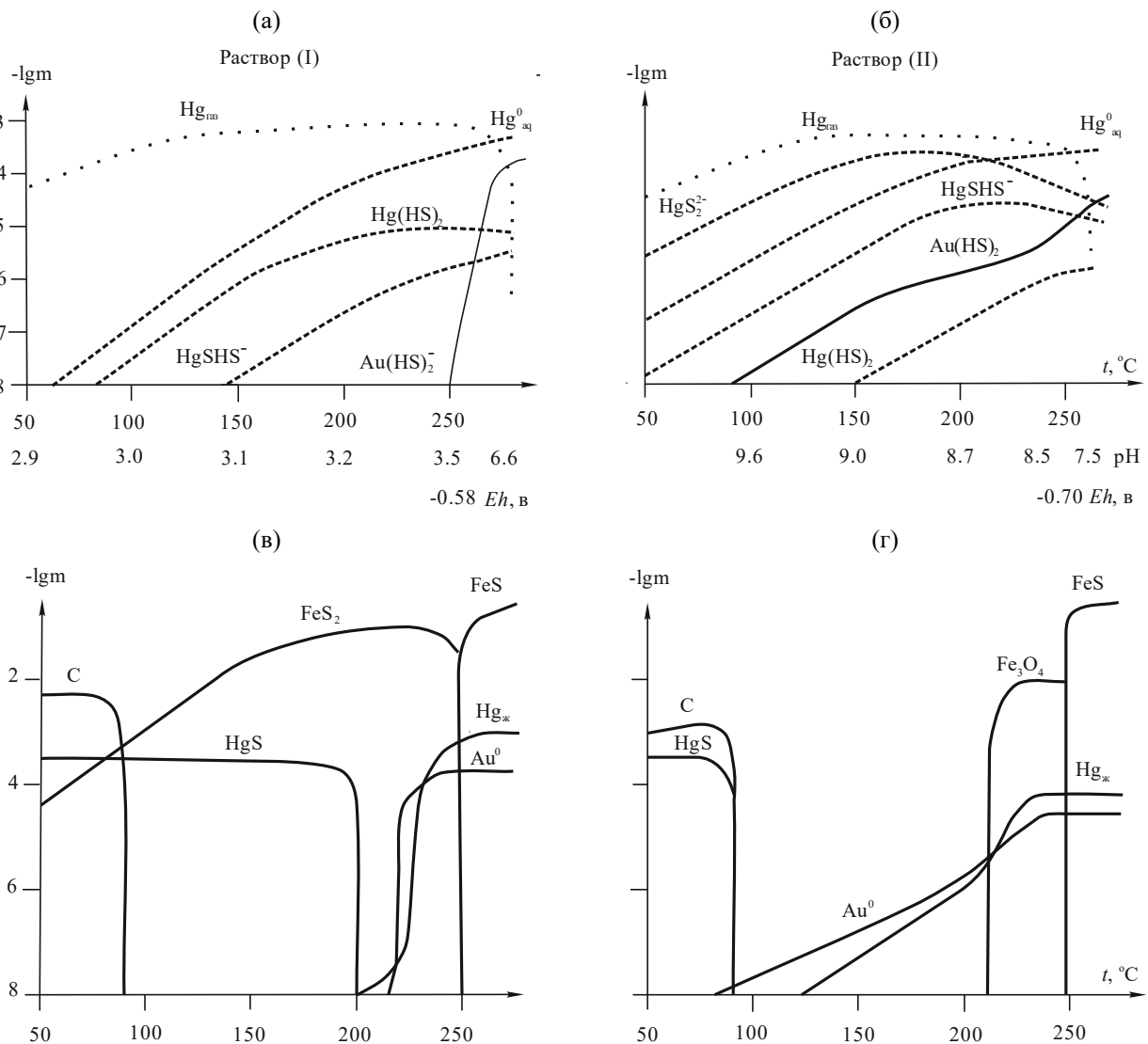


Рисунок 2. Концентрации ($-\lg m$) доминирующих химических форм ртути и золота в растворах ((а) раствор I; (б) раствор II) хлоридно-бикарбонатно-натриевого состава (Табл. 1, 2) в зависимости от pH и температуры при 250°C (модель изотермического кипения), от 250 до 90°C (модель охлаждения при $P = \text{const}$), от 90°C и ниже (модель конденсации газовой фазы); (в), (г) отложение минеральных фаз при совместном отложении ртутистого золота и киновари

При снижении давления до величины его газового насыщения ($P = 40.1$ бар) раствор II переходит, как и раствор I, в гетерогенное состояние. Дальнейшее падение давления вызывает накопление $\text{Hg}_{\text{газ}}$ в газовой фазе (Табл. 4), в основном, за счет ранее выпавшей металлической ртути. При достижении давления 39.2 бар при 250°C ($\text{pH} = 8.5$) в твердой фазе остаются пирротин, кварц, магнетит, Au^0 ($1.9 \cdot 10^{-5} m$) и $\text{Hg}_{\text{ж}}$ ($4.7 \cdot 10^{-5} m$), что отвечает условиям образования амальгамы золота (Рис. 2г).

В данном флюиде около 45% ртути содержится в газовой фазе в виде $\text{Hg}_{\text{газ}}$ и около 55% в двух растворенных формах – Hg_{aq}^0 и HgS_2^{2-} .

При последующем охлаждении ($P = \text{const}$, 39.2 бар) остаточного раствора II, еще достаточно концентрированного по золоту и ртути (Табл. 2), при повышении pH продолжается отлагаться золото (по уравнению (2) (вследствие разложения комплекса, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$) и металлическая ртуть (за счет ато-

марной формы, Hg_{aq}^0). Содержание самородных золота и ртути в твердой фазе нарастает при понижении температуры, но уже при 180°C ($\text{pH} = 8.8$) $\text{Hg}_{\text{ж}}$ интенсивно начинает растворяться и переходить в раствор, повышая долю в нем сульфидного комплекса ртути (HgS_2^{2-}). Золото продолжает накапливаться в минеральной фазе и при дальнейшем охлаждении раствора до 60°C . Осаждение киновари ($\alpha\text{-HgS}$) происходит ниже этой температуры за счет сульфидной формы ртути, HgS_2^{2-} (Рис. 2б). Таким образом, при охлаждении остаточного, после гетерогенизации, раствора II в интервале $250 - 60^\circ\text{C}$ образование ртутистого золота возможно и зависит от исходных концентраций этих элементов в растворе (Рис. 2).

Конденсация газовой фазы ($P = \text{const}$, 39.2 бар), содержащей $\text{Hg}_{\text{газ}}$ в присутствии $\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}$ приводит к образованию киновари ($\alpha\text{-HgS}_{(к)}$) при 90°C совместно с графитом (Рис. 2г).

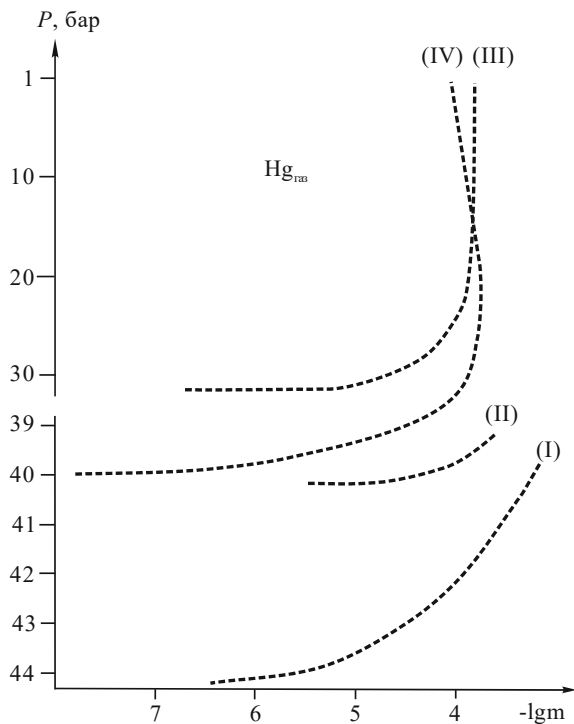


Рисунок 3. Концентрация $Hg_{газ}$ в газовых фазах, обособленных при изотермическом кипении при $250^{\circ}C$ растворов I, II и изоэнтальпическом кипении от 250 до $110^{\circ}C$ растворов III, IV

В ходе простого охлаждения исходного, без гетерогенизации, хлоридно-бикарбонатно-натриевого раствора II (Табл. 1) от 250 до $50^{\circ}C$ при повышении значения pH происходит отложение пирротина, кварца, пирита и самородного золота ($2.1 \cdot 10^{-5} m$), за счет разложения $Au(HS)_2^-$ комплекса, и ртути ($5.6 \cdot 10^{-4} m$), вследствие насыщения раствора атомарной формой, Hg_{aq}^0 , без осаждения киновари. В данном случае происходит образование амальгамы золота.

Важно отметить, что для хлоридно-бикарбонатно-натриевых растворов, используя модель изотермического кипения, охлаждения и конденсации газовой фазы, содержащей $Hg_{газ}$ и $H_2S_{газ}$, установлено совместное отложение ртутистого золота и киновари.

Поведение золота и ртути в растворах III и IV хлоридно-натриево-кальциевого состава (Табл. 3) показано на основе модели изоэнтальпического кипения. Модельные растворы III и IV при $t = 250^{\circ}C$ и $P = 34$ и 38 бар ($Eh = -0.57$, -0.58 в, $pH = 6.0$ и 6.2 соответственно), находились в равновесии с пирротин, кальцитом, пиритом и кварцем, но не насыщены Hg_{aq}^0 (Рис. 4, 5).

При достижении давления газового насыщения 34.6 бар (для раствора III) и 39.9 бар (для раствора IV) происходит вскипание растворов с обособлением газовой фазы (CO_2 , CH_4 , H_2S и др.), содержащей $Hg_{газ}$ (Табл. 5).

В случае реализации этого процесса происходит довольно полный (около 100%) переход в газообразную ртуть сульфидных форм $Hg(II)$ и атомарной формы, Hg_{aq}^0 для раствора III и только 50% – для раствора IV, который имеет выше концентрацию сульфидной серы ($m_{HS^-} = 0.1$) и, в связи с гидролизом, раствор становится более щелочным (Табл. 3).

Таблица 5. Содержание ($-lgm$) некоторых компонентов в газовых фазах и растворах при охлаждении растворов от 250 до $110^{\circ}C$ (модель изоэнтальпического кипения)

Компоненты	$P = 34.6 - 1.0$ бар (Раствор III)		$P = 39.9 - 1.0$ бар (Раствор IV)	
	Водная фаза	Газовая фаза	Водная фаза	Газовая фаза
H_2O	-1.744...	2.88...	-1.744...	2.87...
CO_2	-1.604	-1.19	-1.600	-1.21
CH_4	1.93 –	4.40 –	2.02 –	5.50 –
H_2S	5.14	1.96	8.88	5.78
CH_4	3.50 –	5.04 –	3.52 –	5.20 –
	9.55	4.87	10.14	5.70
H_2S	2.33 –	4.79 –	1.30 –	3.90 –
	5.24	2.11	4.11	1.21
Hg	3.83 –	6.44 –	3.19 –	8.15 –
	7.34	3.85	4.34	4.11

При $t = 240^{\circ}C$, $P = 27.6$ бар и $pH = 5.4$ отлагается основная масса золота из раствора III при разложении $Au(HS)_2^-$ комплекса, согласно уравнению (2), при понижении концентрации сульфидной серы при образовании сульфидных минералов и вследствие перехода сероводорода в газовую фазу. При дальнейшем охлаждении раствора и понижении давления от 27.6 до 1.0 бар и изменении pH от 5.0 до 6.6 (следствие дегазации $CO_{2(aq)}$ при $110^{\circ}C$ и ниже, из раствора осаждается киноварь за счет оставшихся сульфидных форм $Hg(II)$, но, в основном, за счет конденсации газовой фазы, содержащей $Hg_{газ}$ и $H_2S_{газ}$ (реакция (3) (Рис. 4). Реализация данной модели кипения приводит к уменьшению массы раствора и концентрированию основных компонентов раствора (Na^+ от 1.0 до $2.7 m$; Cl^- от 5.0 до $6.9 m$; Ca^{2+} от 1.5 до $2.1 m$; Ba^{2+} от $1.5 \cdot 10^{-5}$ до $2.1 \cdot 10^{-5} m$).

Из модельного раствора IV (Табл. 3) самородное золото и киноварь отлагаются на протяжении всего процесса изоэнтальпического кипения и последующего охлаждения остаточного раствора при постоянном давлении $P = 1$ бар (Рис. 5). Следует отметить, что значимое содержание золота ($m_{Au} = 2.2 \cdot 10^{-6}$) в растворе IV сохраняется в растворимой форме $Au(HS)_2^-$, вплоть до температуры $100^{\circ}C$ (Рис. 5), что вызвано повышенной щелочностью раствора ($pH = 8.7$) и присутствием в растворе высоких концентраций HS_{aq}^- , на порядок выше, чем в растворе III, что приводит также и к более интенсивному образованию сульфидного комплекса ртути (HgS_2^{2-}) и его большей устойчивости в растворе IV (Рис. 5а, б).

Последующее охлаждение остаточного раствора IV при постоянном давлении 1 бар (Табл. 3), еще достаточно концентрированного по золоту (за счет комплекса $Au(HS)_2^-$) и ртути (преимущественно, в форме HgS_2^{2-}), приводит к осаждению самородного золота и киновари (Рис. 5в, г).

Удаление воды при изоэнтальпическом кипении раствора IV, также, как и для раствора III, приводит к уменьшению массы раствора и повышению концентрации в нем основных компонентов (Na^+ от 2.0 до $2.8 m$, Cl^- от 3.0 до $4.2 m$, Ca^{2+} от 0.5 до $0.7 m$).

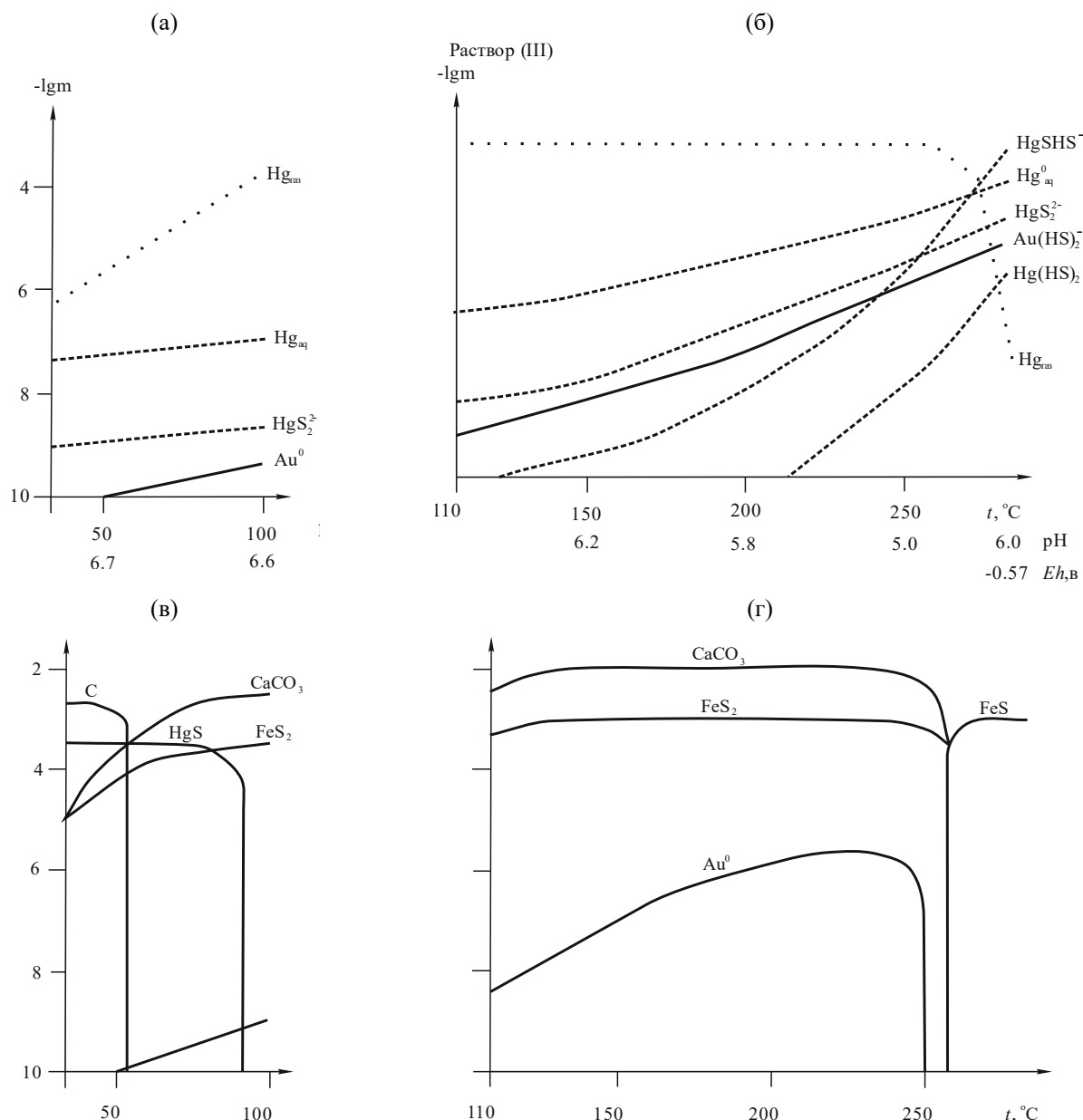


Рисунок 4. Концентрации ($-lgm$) доминирующих химических форм ртути и золота в растворе III хлоридно-натриево-кальциевого состава (Табл. 3) в зависимости от pH и температуры: (а), (б) от 250 до 110°C (модель изотальпического кипения), от 110 до 90°C (модель охлаждения при $P = 1$ бар), от 90°C и ниже (модель конденсации газовой фазы); (в), (г) отложение минеральных фаз при осаждении самородного золота и киновари

Образовавшаяся при кипении хлоридно-натриево-кальциевых растворов III и IV газовая фаза, содержащая $Hg_{\text{газ}}$, H_2S , CH_4 (Табл. 5) была сконденсирована при охлаждении и постоянном давлении 1 бар до осаждения киновари и графита при 60°C, что характерно только для раствора III (Рис. 4). Из щелочного раствора IV при изотальпическом кипении достигается переход растворенной ртути в газовую фазу только до 50% от ее общей концентрации в системе (Табл. 5), а другая часть ртути находится в растворе в виде сульфидного комплекса, HgS_2^{2-} (Рис. 5а, б).

В данном случае не происходит образования графита, а отлагается из раствора кальцит (Рис. 5в, г), чему способствует щелочная среда при процессе кипения и потери двуокиси углерода. Возможное повышение концентрации Ca^{2+} возникает при взаимодействии высоко хлоридных гидро-

термальных растворов с вмещающими карбонатными породами.

Итак, из хлоридно-натриево-кальциевых растворов при совместном нахождении в них золота и ртути при изотальпическом кипении и охлаждении раствора от 250 до 110°C осаждается золото, не содержащее Hg, и киноварь. Кроме того, отложение этих минералов продолжается и при дальнейшем охлаждении от 110 до 40°C остаточного раствора IV при $P = 1$ бар и при конденсации образовавшейся газовой фазы.

При простом охлаждении гомогенных растворов хлоридно-натриево-кальциевого состава кроме пирротина, кварца, кальцита, пирита осаждаются: киноварь, в интервале температур 240–200°C, за счет сульфидных форм Hg(II) и атомарной формы $Hg_{\text{аг}}^0$ и золото при дальнейшем понижении температуры до 100°C и ниже, согласно уравнению (2).

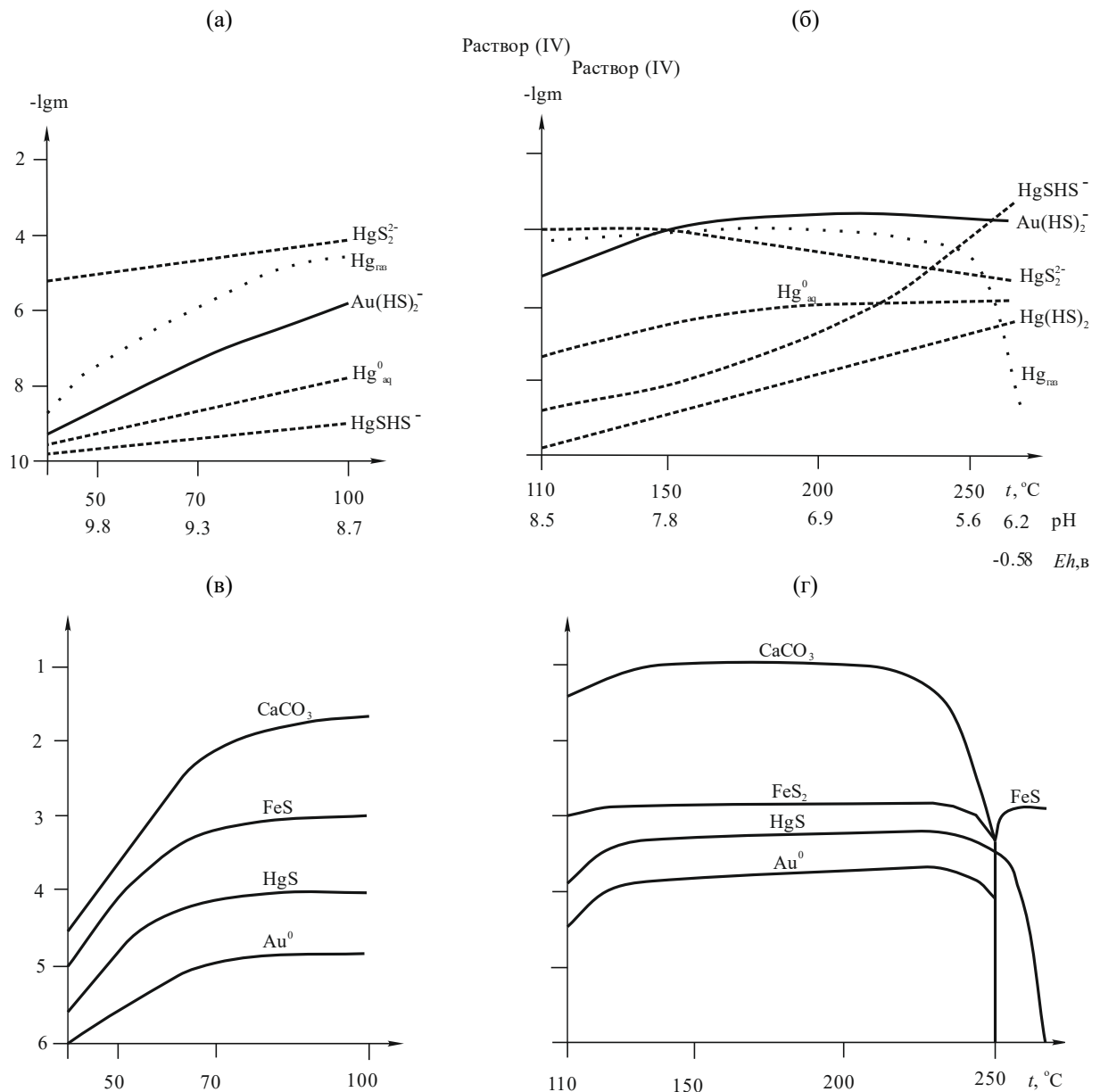


Рисунок 5. Концентрации ($-\lg m$) доминирующих химических форм ртути и золота в растворе IV хлоридно-натриево-кальциевого состава (Табл. 3) в зависимости от pH и температуры: (а), (б) от 250 до 110°C (модель изотермического кипения), от 110 до 90°C (модель охлаждения при $P = 1$ бар), от 90°C и ниже (модель конденсации газовой фазы); (в), (г) отложение минеральных фаз при осаждении самородного золота и киновари

Как известно, рудообразование на многих месторождениях Au-Hg сопровождается формированием ореолов околорудных метасоматитов, возникающих в результате воздействия гидротермальных растворов на вмещающие карбонатные породы. Процесс взаимодействия раствор-порода был представлен термодинамической моделью (solution-rock interaction) (Reed, 1998) с использованием метода проточного реактора, когда изменение состава системы выражается как функция отношения раствор/порода, являющаяся отношением общего количества исходного раствора к общему количеству прореагировавшей породы (w/r). Обычная модель проточного реактора включает несколько последовательных резервуаров, в которых флюид реагирует с вмещающей породой, в результате чего изменяется состав самого флюида и изменяется состав отлагающейся минеральной ассоциации.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА С ВМЕЩАЮЩИМИ ПОРОДАМИ

Моделирование состава метасоматической колонки проводилось с модельным раствором хлоридно-натриево-кальциевого состава при $t = 100^\circ\text{C}$ (Табл. 3; раствор V) при его воздействии на вмещающие известковистые породы Au-Hg месторождений (Twin Creeks (Невада) и Суздальское (Казахстан)) (Табл. 6).

Результаты моделирования этого процесса представлены на Рисунке 5. Можно отметить, что последовательность отложения минералов во времени происходит в ходе развития гидротермального процесса и изменения химического состава известковистых пород по мере продвижения через них модельного раствора.

Таблица 6. Результаты химических анализов вмещающих известковистых пород Au-Hg месторождений (Карлин-тип)

Порода, месторождение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.	Σ (мас.%,)	CO ₂	Au	Литературный источник
Twin Creeks (Невада)	22.55	0.19	4.06	0.50	0.02	0.81	38.82	0.02	1.15	0.05	31.42	99.58	30.70	0.00003	(Fortuna, Kesler, & Stenger, 2003)
Суздальское (Казахстан)	22.65	0.26	2.88	2.35	0.06	3.34	36.18	1.76	0.26	0.09	30.53	100.37	28.42	0.00003	(Kovalev, Kalinin, Naumov, Pirajno, & Borisenko, 2009)

При воздействии близ нейтрального хлоридно-натриево-кальциевого раствора V на породу (до 10 г) происходит отложение пирита с понижением значения pH раствора от 7.3 до 4.4, что приводит к осаждению α-HgS при разложении сульфидной формы ртути, (HgS₂²⁻) по уравнению (1). Важно отметить, что в процессе взаимодействия хлоридно-натриево-кальциевого раствора с вмещающей породой происходит экстракция из нее золота (увеличение концентрации раствора по Au(I)), а затем имеет место осаждение самородного золота при разложении комплекса Au(HS)₂⁻ (уравнение (2)), находящегося в растворе, в гидротермально измененной породе. Золото осаждается вследствие дегазации сероводорода в газовую фазу, содержащую также Hg_{газ}, в которую переходят, частично, сульфидные комплексы Hg (II). Отложение золота продолжается и при дальнейшем продвижении раствора V через породу до 1000 г (Рис. 5).

Многие реакции, происходящие в зоне изменения пород около гидротермальных жил, приводят к понижению в растворе протонов водорода H⁺, которые замещают катионы K⁺, Na⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺ в боковых породах (Kholand, 1970) и происходит повышение pH модельного раствора V до 5.7. Такое снижение концентрации протона H⁺ приводит к повышению pH раствора и вызывает осаждение карбонатов (кальцита и доломита) из раствора V (Рис. 6).

Цеолиты в слабокислых условиях достаточно неустойчивы и могут разлагаться на хлориты и каолинит. Результаты данного моделирования подтвердили накопление в растворе хлоридно-натриево-кальциевого состава катионов Ca²⁺ при взаимодействии высоко хлоридных гидротермальных растворов с вмещающими карбонатными породами.

7. ВЫВОДЫ

В результате компьютерного термодинамического моделирования поведения золота и ртути при их совместном нахождении в гидротермальных растворах хлоридно-бикарбонатно-натриевого и хлоридно-натриево-кальциевого состава установлено следующее.

Совместное осаждение самородного золота и ртути происходит, преимущественно, из растворов хлоридно-бикарбонатно-натриевого состава, насыщенных атомарной формой Hg⁰_{aq}. Понижение температуры при простом охлаждении гомогенного раствора с высоким значением pH (раствор II) ведет к увеличению количества осаждающейся ртути (Hg_{жс}) и как следствие, содержание ртути в образующемся золоте увеличивается, образуя его амальгаму. Из раствора с низким значением pH (раствор I) при его охлаждении осаждается киноварь и количество самородной ртути резко снижается. В результате отлагается лишь золото в ассоциации с киноварью.

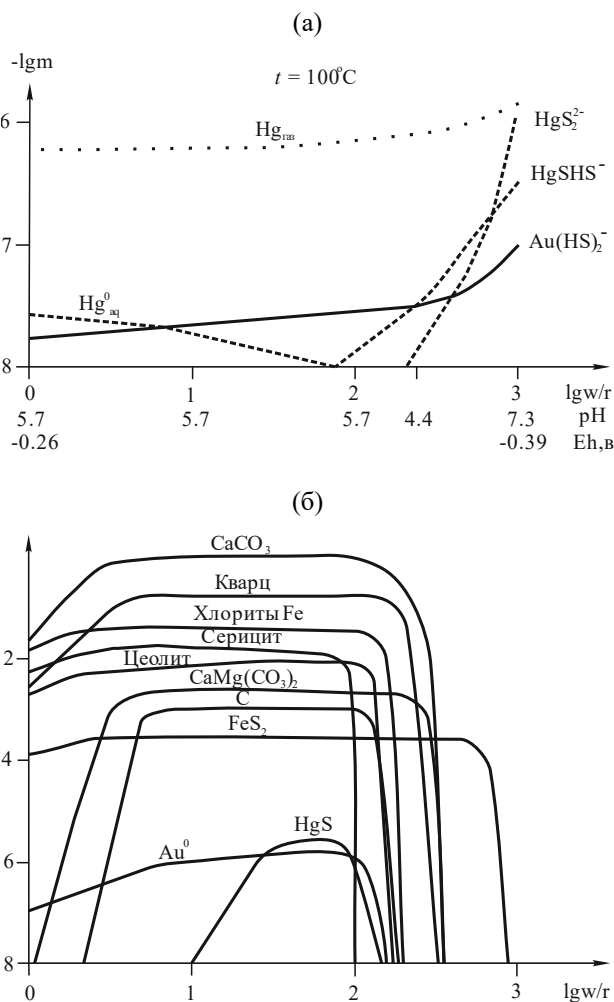


Рисунок 6. Концентрации (-lgm) доминирующих химических форм ртути и золота в растворе V хлоридно-натриево-кальциевого состава (Табл. 3) в зависимости от pH при температуре 100°C: (а) модель взаимодействия раствор-порода, где w – раствор, кг; r – порода, кг, с шагом ее титрования 1; (б) отложение минеральных фаз при осаждении самородного золота и киновари

Из модельных хлоридно-бикарбонатно-натриевых растворов в процессе изотермического кипения при высоких температурах (250°C) осаждаются совместно самородное золото и ртуть. Образование ртутного золота из данных растворов возможно и зависит от исходных концентраций этих элементов в растворе. Другая часть ртути при разложении растворимых форм ртути и часть ранее выпавшей металлической ртути переходят в Hg_{газ}, а золото отлагается за счет дигидросульфидного комплекса, Au(HS)₂⁻ при понижении концентрации сульфидной

серы и потери растворами H_2S_{aq} , переходящей также в газовую фазу. При этом, в газовой фазе содержится от 45 до 70% ртути от ее общего количества в системе. Охлаждение остаточных, после гетерогенизации, еще достаточно концентрированных золотом и ртутью растворов от 250 до 60°C при постоянном давлении приводит к совместному отложению ртутистого золота с киноварью, образованной за счет сульфидного, HgS_2^{2-} комплекса, и конденсации газовой фазы, содержащей $Hg_{газ}$ и $H_2S_{газ}$, при низких температурах. Таким образом, для хлоридно-бикарбонатно-натриевых растворов, согласно модели изотермического кипения, охлаждения и конденсации газовой фазы, установлено совместное отложение ртутистого золота и киновари, весьма характерного для золотортутных месторождений.

Для близ поверхностных месторождений актуальны процессы на основе изотермического кипения растворов. Присутствие больших количеств хлорид-иона и сульфидной серы в растворах хлоридно-натриево-кальциевого состава препятствуют образованию самородной ртути ($Hg_{ж}$). При реализации этого процесса происходит частичный переход ртути в $Hg_{газ}$ (50 – 98% от ее общей концентрации в системе) из сульфидных комплексов, $Hg(HS)_2$, $HgSHS^-$ и атомарной формы, Hg^0_{aq} . Образовавшаяся при гетерогенизации растворов газовая фаза, содержащая $Hg_{газ}$ и $H_2S_{газ}$, конденсируется при охлаждении до осаждения киновари. Из модельных растворов хлоридно-натриево-кальциевого состава самородное золото и киноварь осаждались на протяжении всего процесса изотермического кипения и последующего охлаждения растворов при постоянном давлении ($P = 1$ бар). В ходе простого охлаждения этих растворов от 250 до 60°C происходит образование аналогичной ассоциации Au^0 с α – HgS .

Высокая растворимость золота в интервале 200 – 100°C определяется повышенной щелочностью гидротермальных растворов (до $pH = 8.7$ и выше) и устойчивостью дигидросульфидного, $Au(HS)_2^-$ комплекса в этих условиях, что обеспечивает транспорт золота в область низкотемпературного (100°C) рудоотложения, характерного для Au-Hg месторождений.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами изучения золото-ртутных месторождений, показавшими, что высокие содержания ртути характерны лишь для золота, образовавшегося из гомогенных растворов. С гетерогенизацией растворов связан переход до 45 – 98% растворенной ртути в газовую фазу, в форме $Hg_{газ}$, что при условии раздельной миграции жидкой и газовой фаз гидротермальных флюидов определяет пространственное обособление золото-ртутных и ртутных месторождений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность профессору Орегонского университета (США) М. Риду за возможность использования компьютерной программы “Chiller”.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (10-05-00720) и гранта ведущих научных школ РФ (НШ-698.2012.5).

REFERENCES

- Belevantsev, V.I., Gushchina, L.V., & Obolenskiy, A.A. (1982). *Gidrotermal'nye rastvorov i migratsiya rtuti. Hidrotermal'noe nizkotemperaturnoe rudoobrazovanie i metasomatoz*. Novosibirsk: Nauka.
- Borisenko, A.S. (1977). *Izuchenie rastvorov gazovo-zhidkikh vlyucheniye v mineralakh metodom kriometrii. Geologiya i Geofizika*, (8), 16-27.
- Borisenko, A.S. (1982). *Analiz solevogo sostava rastvorov v gazovo-zhidkikh vlyucheniye v mineralakh metodom termobarogeokhimiipri poiskakh i izuchenii rudnykh mestorozhdeniy*. Moskva: Nedra.
- Borisenko, A.S., Naumov, E.A., Pavlova, G.G., & Zadorozhny, M.V. (2004). Gold-Mercury Deposits of the Central Asia: Types of Deposits, Regularities of Localization, Genetic Models. *Journal of Geology*, (23), 42-52.
- Borovikov, A.A., Gushchina, L.V., & Borisenko, A.S. (2002). *Opreделение khloridov zheleza (II, III) i tsinka v rastvorakh flyuidnykh vlyucheniye pri kriometricheskikh issledovaniyakh. Geokhimiya*, (1), 70-79.
- Bychkov, A.Yu. (2001). *Gazovyy transport kak faktor formirovaniya rudnoy spetsializatsii gidrotermal'nykh mestorozhdeniy. XIV Rossiyskoe Soveshchanie po Eksperimental'noy Mineralogii*, 156.
- Fortuna, J., Kesler, S., & Stenger, D.P. (2003). Source of Iron for Sulfidation and Gold Deposition, Twin Creeks Carlin-Type Deposit, Nevada. *Economic Geology*, 98(6), 1213-1224. <https://doi.org/10.2113/98.6.1213>
- Fein, J.B., & Williams-Jones, A.E. (1997). The Role of Mercury-Organic Interactions in the Hydrothermal Transport of Mercury. *Economic Geology*, 92(1), 20-28. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.92.1.20>
- Harris, D.C. (1989). *The Mineralogy and Geochemistry of the Hemlo Gold Deposit*. Ontario: Energy Mines and Resources Canada. <https://doi.org/10.4095/127237>
- Hofstra, A.H., & Cline, J.S. (2000). Characteristics and Models for Carlin-Type Gold Deposits. *Reviews in Economic Geology*, 13(2), 163-220.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., & Helgeson, H.C. (1992). SUPCRT'92: A Software Package for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Minerals, Gases, Aqueous Species, and Reactions from 1 to 5000 Bars and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences*, 18(7), 899-947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-q)
- Kholland, G.D. (1970). *Zhil'nye mineraly v gidrotermal'nykh mestorozhdeniyakh. Geokhimiya Rudnykh Mestorozhdeniy*, 325-366.
- Kochetkov, A.Yu., Gatinskiy, Yu.G., Apshteyn, Yu.A., & Chan Van, Chi. (1997). *Zoloto-sur'myanaya formatsiya v Yugovostochnoy Azii. Doklady Akademii Nauk*, (2), 226-229.
- Kolonin, G.R., & Ptitsyn, A.B. (1974). *Termodinamicheskiy analiz usloviy gidrotermal'nogo rudoobrazovaniya*. Novosibirsk: Nauka.
- Kovalev, K.R., Kalinin, Y.A., Naumov, E.A., Pirajno, F., & Borisenko, A.S. (2009). A Mineralogical Study of the Suzdal Sediment-Hosted Gold Deposit, Eastern Kazakhstan: Implications for Ore Genesis. *Ore Geology Reviews*, 35(2), 186-205. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.11.007>
- Naumov, E.A., Borovikov, A.A., Borisenko, A.S., Zadorozhnyy, M.V., & Murzin, V.V. (2002). *Fiziko-khimicheskie usloviya formirovaniya zolota-rtutnykh mestorozhdeniy. Geologiya i Geofizika*, 43(12), 1055-1064.
- Naumov, E.A. (2007). *Tipy zoloto-rtutnoy mineralizatsii Al-tae-Sayanskoy skladchatoy oblasti i fiziko-khimicheskie usloviya ikh formirovaniya*. Ph.D. Institute geologii i mineralogii Sibirskogo otdeleniya Rossiyskoy Akademii nauk.

- Radtke, A.S. (1985). *Geology of Carlin Gold Deposit*. Nevada: US Government Printing Office.
- Reed, H.M. (1982). Calculation of Multicomponent Chemical Equilibria and Reaction Processes Systems Involving Minerals, Gases and Aqueous Phase. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (46), 513-525.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90155-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90155-7)
- Reed, H.M. (1998). Calculation of Simultaneous Chemical Equilibria in Aqueous-Mineral-Gas Systems and Application to Modeling Hydrothermal Process, Techniques in Hydrothermal Ore Deposits Geology. *Reviews in Economic Geology*, (10), 109-124.
- Rui-Zhong, H., Wen-Chao, S., Xian-Wu, B., Guang-Zhi, T., & Hofstra, A.H. (2002). Geology and Geochemistry of Carlin-Type Gold Deposits in China. *Mineralium Deposita*, 37(3), 378-392.
<https://doi.org/10.1007/s00126-001-0242-7>
- Stefánsson, A., & Seward, T.M. (2004). Gold (I) Complexing in Aqueous Sulphide Solutions to 500°C at 500 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20), 4121-4143.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.006>
- Stepanov, V.A., & Moiseenko, V.G. (1993). *Geologiya zolota, serebra i rtuti. Chast' I. Zolotortutnye mestorozhdeniya*. Vladivostok: Dal'nauka.
- Sorokin, V.I. (1973). Rastvorimost' rtuti v vode v intervale temperatur 300-500°C i davleniy 500-1000 atm. *Doklady Akademii Nauk*, 213(4), 852-855.
- Sorokin, V.I., & Gruzdev, V.S. (1975). Rastvorimost' rtuti v vode i problema perenosa metallov v gidrotermal'nykh usloviyakh v vide parov elementov. *Eksperiment v Mineralogii i Petrografii*, 133-149.
- Sorokin, V.I., Alekhin, Yu.V., & Dadze, T.P. (1978). Rastvorimost' rtuti v sistemakh Hg-H₂O; Hg-S(Cl)-H₂O i formy ee sushchestvovaniya v sul'fidoobrazuyushchikh termal'nykh vodakh Kamchatki i o. Kunashir. *Ocherki Fiziko-Khimicheskoy Petrologii*, (8), 133-149.
- Vasil'yev, V.I. (2004). *Mineralogiya rtuti*. Novosibirsk: SO RAN "Feysa".

ABSTRACT (IN RUSSIAN)

Цель. Проведение компьютерного термодинамического моделирования поведения золота и ртути при их совместном нахождении и образования ртутистого золота в гидротермальных растворах $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ и $\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ состава с использованием программы "Chiller".

Методика. В качестве исходных данных для моделирования использованы физико-химические параметры рудообразующих растворов, полученные на основе изучения флюидных включений руд близ поверхностных Au-Hg месторождений, методами термобарогеохимии (термометрия, криометрия, КР-спектроскопия, ICP-MS-LA). Высокая металлоносность гидротерм по Au(I) в интервале температур 200 – 100°C определяется повышенной щелочностью гидротермальных растворов и устойчивостью дигидросульфидного, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ комплекса в этих условиях, что обеспечивает транспорт золота в область низкотемпературного (150 – 100°C) рудоотложения, характерного для Au-Hg месторождений.

Результаты. На основе данных термобарогеохимических исследований, ранее полученных, и термодинамического моделирования выявлены главные геологические и геохимические условия проявления и выяснены физико-химические факторы, определяющие отложение золота с различным содержанием ртути.

Научная новизна. Компьютерное термодинамическое моделирование совместного поведения Au и Hg в гидротермальном процессе позволило выявить специфику физико-химических параметров условий образования комплексных золото-ртутных руд. Впервые на основе собственных и литературных данных установлено своеобразие состава самородного золота для разных типов Au-Hg месторождений. Полученные в ходе исследований результаты позволили существенно расширить имеющиеся представления о их генезисе, что важно для разработки генетических моделей рудообразующих систем Au-Hg месторождений.

Практическая значимость. Состав золота и содержание в нем ртути можно использовать в практике поисковых работ в качестве критерия поиска одного из перспективных промышленных типов золотых руд (Карлин-тип) – тонко вкрапленного золото-ртутного оруденения, а также глубины формирования и оценки уровня эрозионного среза рудных тел.

Ключевые слова: золото-ртутные месторождения, флюидные включения, состав гидротермальных растворов, термодинамические модели

ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

Мета. Проведення комп'ютерного термодинамічного моделювання поведінки золота і ртуті при їх спільному знаходженні й утворення ртутного золота в гідротермальних розчинах $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ та $\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ складу із використанням програми "Chiller".

Методика. В якості вихідних даних для моделювання використані фізико-хімічні параметри рудоутворюючих, отримані на основі вивчення флюїдних включень руд поблизу поверхневих Au-Hg родовищ, методами термобарогеохімії (термометрія, криометрія, КР-спектроскопія, ICP-MS-LA). Висока металоносність гідротерм за Au(I) в інтервалі температур 200 – 100°C визначається підвищеною лужністю гідротермальних розчинів і стійкістю дигідросульфідного, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ комплексу в цих умовах, що забезпечує транспорт золота в область низькотемпературного (150 – 100°C) рудовідкладення, характерного для Au-Hg родовищ.

Результати. На основі даних термобарогеохімічних досліджень, раніше отриманих, і термодинамічного моделювання виявлено основні геологічні та геохімічні умови прояву й з'ясовані фізико-хімічні фактори, що визначають відкладення золота з різним вмістом ртуті.

Наукова новизна. Комп'ютерне термодинамічне моделювання спільної поведінки Au і Hg у гідротермальному процесі дозволило виявити специфіку фізико-хімічних параметрів умов утворення комплексних золото-ртутних руд. Вперше на основі власних і літературних даних встановлено своєрідність складу самородного золота для різних типів Au-Hg родовищ. Отримані в ході досліджень результати дозволили істотно розширити наявні уявлення щодо їх генезису, що є важливим для розробки генетичних моделей рудоутворюючих систем Au-Hg родовищ.

Практична значимість. Склад золота та вміст у ньому ртуті можна використовувати в практиці пошукових робіт в якості критерію пошуку одного з перспективних промислових типів золотих руд (Карлін-тип) – тонко крапленого золото-ртутного зрудніння, а також глибини формування та оцінки рівня ерозійного зрізу рудних тіл.

Ключові слова: золото-ртутні родовища, флюїдні включення, склад гідротермальних розчинів, термодинамічні моделі

ARTICLE INFO

Received: 21 September 2017

Accepted: 27 November 2017

Available online: 30 November 2017

ABOUT AUTHORS

Larisa Gushchina, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of Ore-Forming Systems, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Akademika Koptyuga Ave., 630090, Novosibirsk, Russian Federation. E-mail: gushchina@igm.nsc.ru
Evgeniy Naumov, Candidate of Geology Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of Ore-Forming Systems, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Akademika Koptyuga Ave., 630090, Novosibirsk, Russian Federation. E-mail: naumov@igm.nsc.ru